

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FOTOKATALİTİK
MEMBRAN DİSTİLASYON HİBRİT PROSESİ İLE ARITIMININ
İNCELENMESİ

MERVE SEZEN KURT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ FOTOKATALİTİK
MEMBRAN DİSTİLASYON HİBRİT
PROSESİ İLE ARITIMININ İNCELENMESİ

MERVE SEZEN KURT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE
2017

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF TEXTILE INDUSTRY
WASTEWATER BY PHOTOCATALYTIC
MEMBRANE DISTILLATION HYBRID
TREATMENT PROCESS**

MERVE SEZEN KURT
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE
2017

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22/06/2017 tarih ve 2017/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13/10/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Merve Sezen KURT'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Elif İNCE

ÜYE

: Yard. Doç. Dr. Esra CAN DOĞAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

.....
Gebze Teknik Üniversitesi
..... Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bu tezde fotokatalitik oksidasyon ve membran distilasyonu hibrit prosesinin tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan boyar madde (Acid Orange 07, Acid Red 88, Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16) çözeltileri için arıtım uygulaması incelenmiştir. Fotokatalitik oksidasyonda katalizör türleri olarak iki tür yarı iletken (ZnO ve TiO_2) ve bunların karışımı ve iki farklı tür dalga boyunda ışımaya yapan UVA ve UVC lambalar kullanılmıştır. UVC ışınlarının enerji yükünün daha fazla olmasına rağmen, UVA ışınlarının dört boya çözeltisi için reaksiyonun başlangıç aşamalarında daha etkili olduğu gözlenmiştir. UVA ışınlarının güneş enerjisi spektrumunda yer alması nedeniyle UVA ışınımı yapan lambalar sonraki aşamalarda kullanılmıştır. İki katalizörün verimleri kıyaslandığında, ZnO için dört boya türünde de oksidasyonun başlangıç aşamasında daha iyi verim gözlenmiştir. Optimum katalizör konsantrasyonu 1.0 g/L olarak alınmıştır.

Membran distilasyon aşamasında her iki prosesin hibrit tasarımı gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada 1 saat fotokatalitik oksidasyon prosesi çalıştırılmış ve sonra membran distilasyon ünitesi de devreye sokularak farklı sıcaklıklarda ve çeşitli debilerde ünitelerden oksidasyona tabi olmuş çözelti geçirilmiştir. Çeşitli gözenek çaplarındaki (0.45 ve 0.22 μm) 3 farklı tür (PP, PTFE, PVDF) membran, fotokatalitik membran distilasyon reaktörde 100mg/L RR-180 boya çözeltisi ile 1g/L ZnO katalizörü ve UVA ışınımı yapan lambalarla birlikte denenmiştir. Çözeltinin geçirildiği tarafta sıcaklığın artması ve distilatın toplandığı tarafta ise düşürülmesi durumunda distilasyon ünitesindeki verimin arttığı gözlenmiştir. Distilasyon ünitesinden geçirilen çözeltinin debisinin artışı verime olumlu yansımıştır. Polypropylene 0.45 μm membranda distilat miktarı yüksek olmasına rağmen, KOİ giderim veriminin PTFE 0.45 μm membranda daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik membran distilasyonu, azo boyar maddeler, ZnO , TiO_2 , UVA, UVC.

SUMMARY

In this project, the degradation of azo dye solutions (Acid Orange 7, Acid Red 88, Reactive Red 180 and Reactive Orange 16) of textile industry wastewaters was investigated for using innovative hybrid process of photocatalytic and membrane distillation processes. Photocatalytic oxidation was conducted with semiconductor catalysts (ZnO ve TiO₂) and their mixture under UVA and UVC irradiation. Although UVC irradiation has higher energy value than UVA, more effective results were obtained under UVA at the initial stages of the reactions for four dye solutions. Since UVA irradiation is present under the spectrum of solar energy and for energy efficiency, UVA lamps were selected for the hybrid distillation process. ZnO and TiO₂ catalysts have given similar efficient results, but results with ZnO were better at initial stages. Optimum catalyst concentration was selected 1g/L.

For the next stage, hybrid design of membrane distillation and photocatalytic processes was performed sequentially. Initially the photocatalytic process was conducted for at least one hour at initial values of 100mg/L Reactive Red 180 dye solutions and 1g/L ZnO catalyst loading under UVA irradiation and then treated solution was run through the distillation module at different temperature and flow rates. Three types of membranes (PP, PTFE, PVDF) with different pore sizes (0.45 ve 0.22µm) was used in the module. Increasing temperature on the side of treated solution and decreasing the temperature on the other side has increased the degradation efficiency. Increasing treated solution flow rate through distillation unit has also increased distillate efficiency. Although the distillate amount was higher in the Polypropylene (0.45 µm) membrane, PTFE (0.45 µm) membrane type has given higher COD efficiency.

Key Words: Photocatalytic membrane distillation, azo dyes, ZnO, TiO₂, UVA, UVC.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Doç. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ'a,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşlarım Bahar ÖZBEY ve Çisel ŞENGZER'e,

Tezim için bir ön çalışma niteliği olan 112Y223 No'lu TÜBİTAK Projesini destekleyen TÜBİTAK'a

Ve hayatım boyunca hep en büyük destekçim olan ve olmaya devam eden sevgili aileme göstermiş olduğu desteklerinden dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLOLAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fotokatalitik Proses	3
2.2. Boyar Maddelerin Gruplandırılması	6
2.3. Membran Distilasyon Prosesi	8
2.3.1. Membran Distilasyon Prosesinin Mekanizması	9
2.3.2. Membran Distilasyon Prosesi Prensipleri	11
2.3.3. Farklı Membran Distilasyon Konfigürasyonları	11
2.3.4. Membran Distilasyonda Kullanılan Membran Çeşitleri ve Özellikleri	12
2.4. Fotokatalitik Membran Distilasyon Prosesi	13
2.4.1. Fotokatalitik Membran Distilasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar	14
3. MATERYAL ve METOT	20
3.1. Materyal	20
3.1.1. Boyalara Ait Özellikler	20
3.1.2. Atıksuya Ait Genel Özellikler	21
3.1.3. Katalizörlere Ait Genel Özellikler	21
3.1.4. Membranlara Ait Genel Özellikler	21
3.1.5. Fotokatalitik Reaktör	22
3.1.6. Fotokatalitik Membran Distilasyon Prosesi	23

3.2. Metot	24
3.2.1. Analitik Ölçümler	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	26
4.1. Fotokatalitik Proses	26
4.1.1. Katalizör Türünün Etkisi	26
4.1.2. UVC Deneyleri	30
4.2. Fotokatalitik Membran Distilasyon Prosesi	32
4.2.1. Membran Türleri	33
4.2.2. Tekstil Atıksuyu Deneyleri	41
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	44
 KAYNAKLAR	 47
ÖZGEÇMİŞ	51
EKLER	52

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kisaltmalar</u>	
F	: Güç
J	: Akı
K _g	: Gaz İletimi
K _h	: Sıcaklık Transfer Katsayısı
K _m	: Kütle Transfer Sabiti
K _s	: Katı İletimi
NH ₃ -N	: Amonyak Azotu
-N=N-	: Azot Çift Bağı
Q	: Isı
ΔP	: Basınç Farkı
ΔT	: Sıcaklık Farkı
ε	: Porozite
δ	: Çözünürlük
λ max	: Absorbans Dalga Boyu
FMDR	: Fotokatalitik Membran Distilasyon Reaktör
MD	: Membran Distilasyon
PP	: Polipropilen
PTFE	: Polytetrafluoroethylene
PVDF	: Polyvinylidene Fluoride
TDS	: Toplam Çözünmüş Katı
TOC	: Toplam Organik Karbon
UF	: Ultra Filtrasyon
vd.	: Ve Diğerleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Fotokatalitik oksidasyon mekanizması.	5
2.2: MD kütle transfer mekanizması.	9
2.3: MD prosesinde termal polarizasyon.	10
2.4: Farklı MD Konfigürasyonları.	12
3.1: UV Lamba modülü.	22
3.2: Fotokatalitik Membran Distilasyon Reaktör Şematik Gösterim.	23
3.3: Fotokatalitik membran distilasyon reaktör (FMDR).	24
4.1: RR 180 boyasının UVA ve a) Farklı katalizörler ile renk giderimi, b) KOİ giderim verimi.	27
4.2: RO 16 boyasının UVA ve a) Farklı katalizörler ile renk giderimi, b) KOİ giderim verimi.	28
4.3: AR 88 boyasının UVA ve a) Farklı katalizörler ile renk giderim, b) KOİ giderim verimi.	29
4.4: AO 7 boyasının UVA ve a) Farklı katalizörler ile renk giderimi, b) KOİ giderim verimi.	29
4.5: UVA ve UVC'nin RO-16 boyasında boya giderim verimi karşılaştırması.	30
4.6: UVA ve UVC'nin RR-180 boyasında boya giderim verimi karşılaştırması.	30
4.7: UVA ve UVC'nin AR-88 boyasında boya giderim verimi karşılaştırması.	31
4.8: UVA ve UVC'nin AO-7 boyasında boya giderim verimi karşılaştırması.	31
4.9: PP membranda (0.45µm) farklı debilerde a) Toplanan distilat miktarı, b) Elde edilen distilatın KOİ giderim verimi.	34
4.10: PP membranda (0.45µm) farklı debilerde a) Toplanan distilat miktarı ve b) Elde edilen distilatın KOİ giderim verimi.	35
4.11: PP membran (0.45µm), farklı sıcaklıklardaki besleme çözeltisinin zamana göre ölçülen distilat miktarı.	35
4.12: Şekil 4.12: PTFE membranda (0.45 µm) a) Farklı debilerde toplanan	36

	distilat miktarı, b) Elde edilen distilatın KOİ giderim verimi.	
4.13:	PTFE membran (0.45 μm), farklı sıcaklıklarda 210 mL/dk debide geçirilen besleme çözeltisinin zamana göre ölçülen distilat miktarı.	37
4.14:	PVDF membranda (0.45 μm) a) Farklı debilerde toplanan distilat miktarı, b) Elde edilen distilatın KOİ giderim verimi.	38
4.15:	PVDF membran (0.45 μm), farklı sıcaklıklarda 210 mL/dk debide geçirilen besleme çözeltisinin zamana göre ölçülen distilat miktarı.	39
4.16:	PP, PTFE ve PVDF (0.45 μm) membranların 665 mL/dk debide a) Zamanla toplanan distilat miktarı, b) KOİ giderim verimleri.	40
4.17:	PP, PTFE ve PVDF (0.22 μm) membranların 665 mL/dk debide a) Zamanla toplanan distilat miktarı, b) KOİ giderim verimleri.	41

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Sentetik boyalara ait genel özellikler.	20
3.2: Atıksulara ait genel özellikler.	21
3.3: Membranlara ait genel özellikler.	22
3.4: Boyar maddelere ait kalibrasyon denklemleri.	25
4.1: Redektif yıkamaya ait farklı dalga boylarında absorbans ölçümü.	42
4.2: Kumaş boyamaya ait farklı dalga boylarında absorbans ölçümü.	43

1. GİRİŞ

Nüfus artışı ile sanayileşmenin gelişimine bağlı olarak tüm dünyadaki kullanılabilir su kaynakları hızla tükenmektedir. Bu nedenle, endüstrinin yapısına ve alıcı ortamın planlanan kullanım amacına bağlı olarak atık sulardaki bazı maddelerin deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Tekstil endüstrisi proses atık suları, içerdikleri boyar maddeler ve yardımcı kimyasal maddelerin kompleks yapısından dolayı genellikle toksik yapıda olup, biyolojik olarak ayrışmaya karşı dirençli olduklarından konvansiyonel arıtma yöntemleri ile verimli bir şekilde giderilememektedirler. Tekstil sektörü, üretim prosesi sonucu büyük miktarlarda kirli suyu alıcı ortama deşarj etmekte, dolayısıyla gerek harcadığı su kaynağı ve gerekse kirlettiği alıcı ortam etkileri sebebiyle çevre kirliliği kontrolünde büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle konvansiyonel arıtma yöntemlerine ek olarak yenilikçi ve uygulanabilir teknolojilerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir [Lau et al., 2009].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeleri içeren atıksuların arıtımı için birçok değişik arıtma prosesleri geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Membran prosesler tekstil atık sularının arıtımı ve geri kazanımında kullanılan proseslerden bir tanesidir [Criscuolia et al., 2008]. Özellikle son yıllarda farklı yapıdaki atık suların arıtımı için geliştirilen etkili yöntemlerden birisi membran distilasyonudur. Membran distilasyonu (MD) mikroporoz ve hidrofobik yapıda bir membran ile değişik sıcaklık ve kompozisyonlardaki sıvı çözeltileri ayıran bir prosestir. Membranın iki tarafında var olan sıcaklık farkı buhar basıncı farkına neden olmaktadır [El-Bourawi et al., 2006]. Günümüzde özellikle son yıllarda geliştirilen fotokatalitik membran distilasyon reaktörler atıksu arıtımı ve geri kazanımında uygulanmaya başlanmıştır.

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin %50'sini azo boyar maddeler oluşturmaktadır [Lau et al., 2009]. Doğal ve sentetik malzemeleri boyamada yaygın olarak kullanılan azo boyar maddeler; azot -azot çift bağ ($-N=N-$) yapısındadır ve biyolojik olarak aerobik koşullarda giderilememektedir. Anaerobik koşullarda renk giderimi azo bağların parçalanması ile sağlanmakta olup, ancak bu durumda boyar maddelerden daha toksik maddeler olan aminler oluşmaktadır [Saratale et al., 2011].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İÇeriği

Bu tezin amacı, tekstil endüstrisinde kullanılan azo boyar maddelerin arıtımında yeni bir teknoloji olan fotokatalitik membran distilasyon reaktörün (FMDR) eş zamanlı kullanılmasıdır. Fotokatalitik oksidasyon ve basınç sürücülü membran prosesler uzun zamandan beri tekstil atıksularının hem arıtımında hem de geri kazanımında kullanılmasına rağmen fotokatalizörün geri kazanımı ve membran kirlenmesinin nasıl önleneceği henüz netlik kazanmamıştır. Fotokatalitik proseslerde karşılaşılan en büyük sorunlardan biri de fotokatalizörün reaksiyon ortamından ayrılmasının zor olmasıdır. Bu projede, sürücü kuvvetin sıcaklık olduğu bir yöntem olan membran distilasyon prosesi ile fotokatalizörün reaksiyon ortamından ayrılarak daha kaliteli bir çıkış suyunun elde edilmesi amaçlanmıştır. Böylece fotokatalizörün geri kazanılıp tekrar kullanılması için koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme gibi konvansiyonel ilave işlemlere gerek duyulmayacak ve hem tesisin boyutlarının küçülmesi, hem de kimyasal madde kullanımının azaltılarak maliyetin azaltılması mümkün olacaktır.

Ayrıca, yalnızca katalizörün geri kazanılması değil, membran distilasyon ile fotokatalitik proseste elde edilen giderim veriminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Fotokatalitik proseste soğutma yapılmadığı zaman UV lambaların etkisiyle oluşan yüksek ısının membran ara yüzeyinde yüksek buhar basıncı oluşturması distilasyon prosesinde enerji verimliliği avantajını oluşturmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Renkli atıksuların alıcı ortamlara deşarjı, estetik bozunmanın yanı sıra içerikleri ve karakterleri gereğı de çevreyi tehdit etmektedirler. Mevcut 10.000 farklı boya ve pigment arasında azo boyalar, sağladığı çeşitli avantajlar nedeniyle endüstride kullanılan tekstil boyalarının %50'sini oluşturmaktadır. Bu boyaların bazıları toksik, büyük moleküllü organik yapılarından ötürü biyolojik olarak kendiliğinden parçalanamayan boyalardır, bu nedenle konvansiyonel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemlerinin tek ya da bir arada kullanılması ile istenilen düzeyde giderilemezler. Adsorpsiyon, membran işlemleri, biyodegradasyon, ağartma, kimyasal oksidasyon gibi yöntemler tekstil atıksularının arıtımı için yeterli olmamakla birlikte bu atıklar su ve besin çevrimine girmeye devam etmekte ve varolan sorunu ortadan kaldırmamaktadır. Son yıllarda bu ihtiyacı gidermeye yönelik ileri oksidasyon prosesleri ile ilgili çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Bu prosesler arasında yer alan “Fotokatalitik Oksidasyon Tekniğı”, kirletici maddeleri parçalayarak zararsız son ürünlere dönüştürmesi açısından renkli tekstil atıksularının istenen düzeyde arıtılmasında ve istenen karaktere dönüştürülmesinde en uygun yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır [Mozia, 2010]. Fotokatalitik Oksidasyon Tekniğinin en önemli dezavantajlarından birisi katalizörün reaksiyon ortamından ayrılmasıdır. Fotokatalitik membran reaktörler (FMR) bu problemin çözümünde uygulanan proseslerin başında gelmektedir. FMR fotokatalitik ve membran prosesleri birleştiren hibrit bir prosestir. Membran hem fotokatalizör hem de fotodegradasyona uğrayan boya moleküllerine bir bariyer oluşturmakta rol oynamaktadır [Mozia et al., 2007].

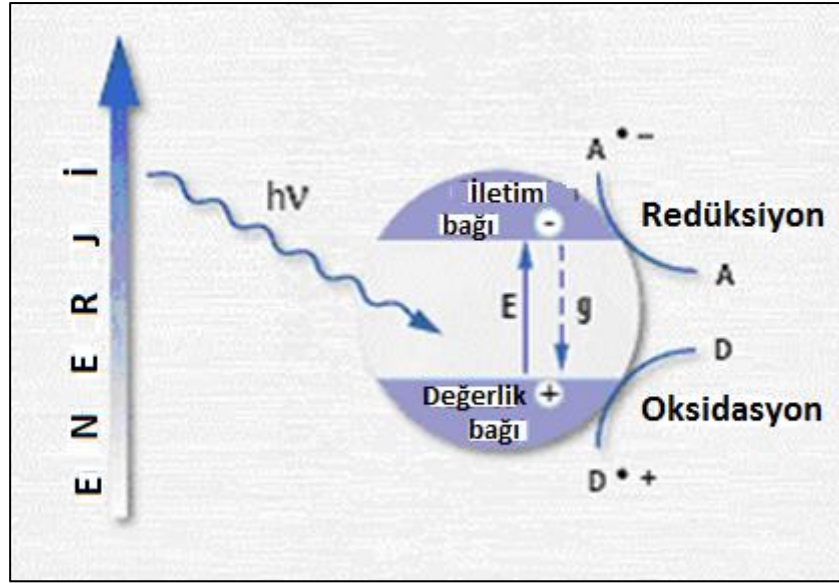
2.1. Fotokatalitik Proses

Son yıllarda farklı yapıda yeni metal oksit ve yarı iletken yapıdaki TiO_2 ve ZnO gibi materyaller geliştirilmiştir ve bunların fotokatalitik yeterlilikleri boya, pestisit, deterjan ve uçucu organikler gibi çeşitli çevresel kirletici maddelerin degradasyonu UV ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Farklı yapıdaki fotokatalizörler yeni alternatif yöntemlerin oluşmasına olanak sağlamaktadır. Bunlar; organik kimyasalların oksidatif giderimi için UV/H_2O_2 , UV/O ya da $UV/Fenton$ reaksiyonlarıdır. Farklı yapıdaki yarı iletkenlerin fotokatalizör alanında

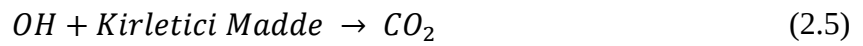
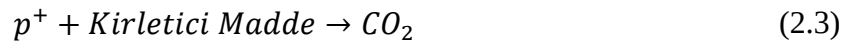
araştırılmasının nedeni yüksek verim, ticari durum ve yüksek kimyasal stabiliteye sahip olmalarıdır. Yarı iletken partiküller UV ışını ile ışınlандığında değerlik elektronundan bir elektronu iletim bağına yükseltir. Bu elektron deliği çifti yeniden birleşebilir ya da başka diğer moleküllerle etkileşebilir [Yassitepe vd., 2008].

TiO₂ 1980'den bu yana yarı iletken oksit olarak, çok verimli bir fotokatalizör olması, fazla miktarda bulunması, maliyet açısından etkinliği ve kimyasal stabilitesi nedeniyle incelenmiştir. Bununla birlikte ilerleyen araştırmalar gösteriyor ki, ZnO de TiO₂ kadar verimli bir yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılabilir. ZnO ve TiO₂ benzer değerlik aralığı enerjileri 3.2 eV civarındır. Maliyeti düşürmek ve ZnO'nun organik moleküllerin degradasyonunda asidik ve bazik ortamların her ikisinde de daha iyi performansı göstermesi nedeniyle, çok sayıda araştırmanın amacı, birçok fotokatalitik reaksiyonda bu oksidin özelliklerini daha fazla keşfetmektir. Bundan dolayı ZnO, UV radyasyonu altındaki fotokatalitik degradasyon prosesinde TiO₂ kadar etkilidir. ZnO'nun diğer avantajı, güneş spektrumu absorpsiyon kapasitesinin TiO₂'den daha yüksek fraksiyona sahip olmasıdır. Bazı çalışmalarda ZnO'nun, bazı boyaların sulu çözeltilerinin fotokatalitik degradasyonunda TiO₂'den daha yüksek verim gösterdiği belirlenmiştir [Yassitepe vd., 2008].

TiO₂ fotokatalizörünün kullanıldığı ileri oksidasyon teknolojileri, son yıllarda sistematik olarak güneş enerjisi çevriminde ve çevresel atıksu arıtımındaki yararından bahsedilir. Fotokatalitik proses fotoenerjinin TiO₂ gibi bir fotokatalizör tarafından tutulması ve elektron uyarımı üretimini ihtiva eder. Eksik elektron çiftlerinin mekanizması yarı-iletken fotokataliz metal oksidin yüzeyinde (TiO₂) bir seri redoks reaksiyonu ve hidroksil radikallerinin nihai ürünlerini literatürde tanımlanır (Şekil 2.1). Katalizör yüzeyinin foto enerji ile etkileşimi sıralı reaksiyon basamaklarında artış gösterdiği raporlanmıştır.



Şekil 2.1: Fotokatalitik oksidasyon mekanizması.



- e^- : İletim elektron bağı
- p^+ : Pozitif hol

TiO_2 , ışık enerjisi ile değerlik bağından iletim bağına elektronu yükseltir ve elektron yükseltgenmesinden sonra değerlik bağında bir pozitif hol oluşur (Eşitlik 2.1 ve 2.2). Pozitif hol hem kirletici maddeyi (Eşitlik 2.3) hem de suyu (Eşitlik 2.4) direkt olarak oksidasyona uğratarak OH radikali üretir. Kirleticinin fotokatalitik oksidasyonunda oksijenin indirgenmesi, kirleticinin oksidasyonundan daha yavaş gerçekleşmektedir. Dolayısıyla elektronların tüketimi fotokatalitik oksidasyonun verimini arttırmaktadır.

Bilim insanları TiO_2 nin fotokatalitik veriminin nasıl geliştirilebileceği üzerine çalışmalarını sürdürmektedirler. Nano- TiO_2 en çok araştırılan heterojen fotokatalizör olarak diğerlerine kıyasla önemli avantajları yer alır; biyolojik-kimyasal dayanıklılığı ve güveli olması, düşük maliyeti ve ekonomik oluşu, çevre dostu ve diğer oksitlere göre kullanım kolaylığı [Jimoh et al., 2014].

2.2. Boyar Maddelerin Gruplandırılması

Sentetik boyalar tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır [Kapdan ve Kargı, 2000].

Boyar maddeler prensip olarak içerdikleri kimyasal gruplara ve uygulama yerlerine göre gruplara ayrılırlar. Uluslararası genel geçer bir yöntem olarak Society of Dyers and Colourists oluşumu tarafından geliştirilmiş olan Colour Index (C.I) sistemi benimsenmiştir. Colour Index'te boyalar öncelikle uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre bir C.I. numarası belirlenir [Şentürk, 2004]. Kimyasal yapılarına göre; azo, antraknon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak gruplandırılabilir. [Andreozzi et al., 1999].

Boyar madde molekülleri, aromatik yapılarda olduğu gibi görünür ışığı (400-750nm dalga boyunda) absorbe eden ve boyanın kumaş içine ve üstüne tutunmasını sağlayan kromojen gruplar içerir ve bu kromojen gruplar aromatik yapılardır. Bu kromojen yapılar kromoforları içermekte olup, kromofor renk verici anlamına gelmekte olup, bunlar kimyasal yapılarına göre; Nitroso, Nitro, Azo, Etilen, Karbonil, Karbon-Azot, Kükürt grupları olmak üzere 7 gruba ayrılırlar [Vandevivere et al., 1998]. En yaygın kromofor grubu üretilen boyaların %90-80'ini oluşturan azo ($-\text{N}=\text{N}-$) sınıfıdır [Sarioğlu ve Dean, 1998].

Genel bir sınıflandırma yapmak gerekirse boyar maddeler üç grupta incelenebilir [Fu and Viraraghavan, 2002].

- i) Katyonik boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
- ii) Anyonik boyar maddeler: Direkt, asit ve reaktif boyar maddeler
- iii) İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler

Bu boyar madde çeşitleri ve uygulama tipleri göz önünde tutulacak olunursa, en çok kullanılan boyar maddeler azo-reaktif boyar maddelerdir. Çünkü %20-30'luk market payı vardır. Kullanılan bu boyar maddelerin %15'i yıkama gibi işlemler sonrasında çevreye karışmaktadır [Carliell et al., 1995]; [Phillips, 1996]; [Swamy, 1999].

Boyarmaddeleri boyama özelliklerine göre sınıflandırmak gerekirse;

- Bazik Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Elyaf-boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur [Başer ve İnancı, 1990].

- Asit Boyar Maddeler

OH-, SO₃H-, COOH gibi oksokrom grupları içerirler, bu boyalar Na⁺ , K⁺ , Ca⁺ , NH₄⁺ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek ve derilerin boyanmasında kullanılırlar [Rys and Zollinger, 1972].

- Direkt Boyar Maddeler

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilen bileşikler olan direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler [Başer ve İnancı, 1990]. Kağıt, deri, yün, ipek, naylon ve bast elyafın boyanmasında kullanılırlar [Özcan, 1984].

- Dispers Boyar Maddeler

Amino ve hidroksil grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir [Bozdoğan, 1984]. Suda eser miktarda çözünebildiklerinden dolayı elyafa sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyar

maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar [Başer ve İnancı, 1990].

- Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Küçük ve basit molekül yapısına sahiptirler. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol'dür. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünürler. Selülozun –OH, poliamidin – NH₂, protein esaslı liflerin – NH₂, SH (merkaptan) grupları ile gerçek kovalent bağlar oluşturarak liflere bağlanırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır.

Selülozik elyafın boyanmasında kullanılan, son yıllarda geliştirilen, bu boyar maddeler yün, ipek, orlon, akrilik karışımları ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar [Başer ve İnancı, 1990].

2.3. Membran Distilasyon Prosesi

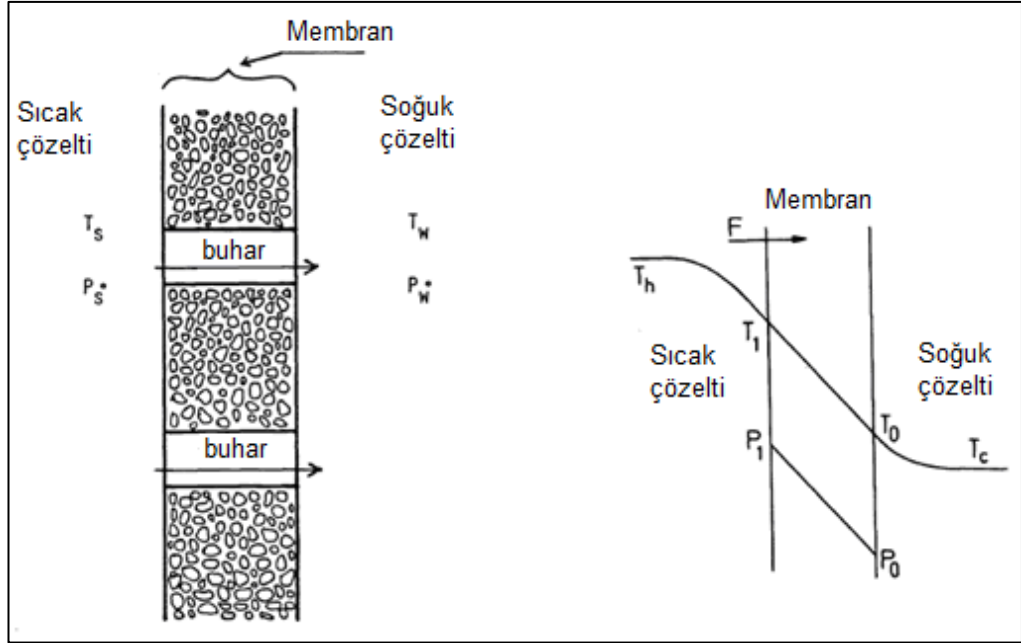
Membran prosesler için sürücü kuvvet oldukça farklı özelliklerde olabilir. Bunlar arasında kullanılan en yaygın sürücü kuvvet bir membranda kütle iletimini sağlayan basınç farkıdır. Diğer durumlarda konsantrasyon farkı veya bir elektrik potansiyel farkı sürücü kuvvet olabilir. Membran distilasyonunda ise sürücü kuvvet sıcaklık farkıdır. Sıcaklık farkının uygulandığı sürücü prosesler yıllardır bilinmesine rağmen membran distilasyon prosesi hala yeni ve umut vaadeden membran prosesi olarak göz önünde bulundurulmaktadır. Bu proses üzerinde 1960'lerden beri çalışılmaktadır [Weyl, 1967], [Findley, 1967], [Özgürses, 2003]. 1980'lerden sonra membran üretiminin gelişmesi bize istenilen özelliklerde membranların üretimine ve kullanımına imkân sağlamıştır. Diğer ayırma prosesleriyle karşılaştırıldığı zaman membran distilasyon prosesi oldukça önemli avantajlara sahiptir. Bunların başında pratik uygulamalarda çözünmüş uçucu olmayan türlerin tam rejeksiyonu ve basınç sürücülü membran proseslere göre daha düşük proses basıncı gelmektedir. Beslemenin düşük işletim sıcaklığı (genellikle kaynama noktası altında) atık ısının bir enerji kaynağı olarak kullanılmasını sağlar. Ayrıca güneş, dalga veya jeotermal enerji gibi alternatif enerji kaynaklarının bu proseste kullanılması oldukça caziptir [Fane et al., 1987], [Hogan et al., 1991].

2.3.1. Membran Distilasyon Prosesinin Mekanizması

Membran distilasyon uygulaması ile konsantrasyon, atmosferik basınçta ve çözeltilerin kaynama noktasının altında bir sıcaklıkta gerçekleştirilmekte ve farklı sıcaklığa sahip iki sıvı çözelti, mikroporoz hidrofobik bir membran tarafından birbirinden ayrılmaktadır. Bu koşullar altında sıcak taraftan soğuk tarafa doğru bir sıvı akısı gerçekleşmektedir. Sürücü kuvvet, mevcut sıcaklık farkı dolayısıyla iki çözelti arasındaki buhar basıncı farkıdır. Üç aşamalı bir kütle iletim mekanizması söz konusudur (Şekil 2.2);

Sıcak çözelti-membran ara yüzeyinde buhar oluşumu,

- Buhar fazının mikroporoz sistem boyunca taşınımı,
- Soğuk çözelti-membran ara yüzeyinde buharın yoğuşması [Tomaszewska, 2000],



Şekil 2.2: MD kütle transfer mekanizması.

Şekil 2.2’de [Schofield et al., 1987] gösterilen bu proseste buhar taşınımı için sürücü kuvvet sıcaklık farklılığından dolayı iki çözelti membran ara yüzeyi arasında buhar basıncı ile verilir.

Membran distilasyonunda kütle transferi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$J = K_m \Delta T \quad (2.6)$$

Burada K_m kütle transfer sabitini ifade eder. Bu suyun buhar moleküllerinin konvektif ve difüzyon transportu ile görülebilir. R.W. Schofield vd. tarafından çoğu uygulamalarda Knudsen difüzyonu ve moleküler difüzyon modellerinin en uygun olduğunu göstermişlerdir [Schofield et al., 1987].

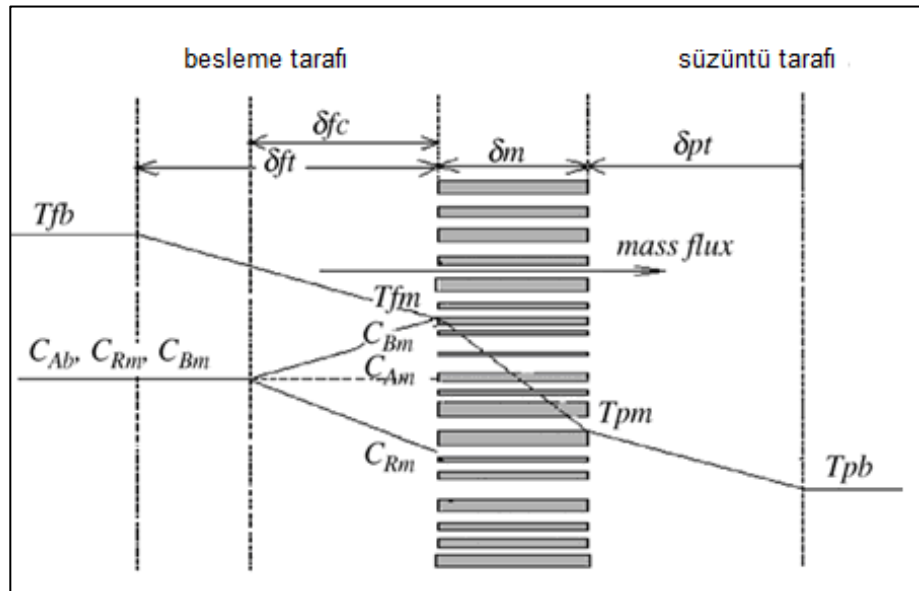
Membran boyunca ısı transferi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$Q = K_h / \delta \Delta T \quad (2.7)$$

Burada ısı iletimi;

$$K_h = \varepsilon K_g + (1 - \varepsilon) K_s \quad (2.8)$$

ile hesap edilir ve K_g ile K_s sırayla gaz ve katı iletimini ifade eder (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: MD prosesinde termal polarizasyon.

2.3.2. Membran Distilasyon Prosesi Prensipleri

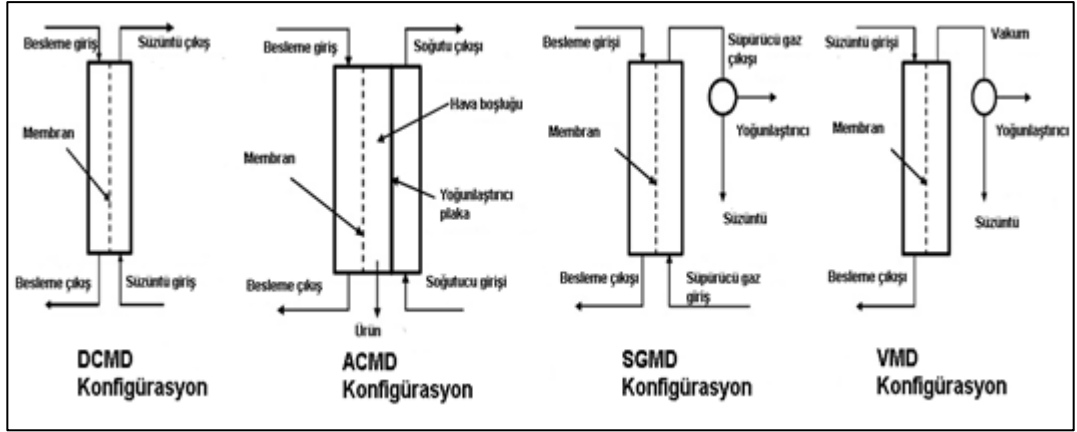
Membran Distilasyon (MD) mikroporoz, hidrofobik membran ile farklı sıcaklık ve bileşimlerde olan sıvı çözeltileri ayıran bir prosestir. Membran yüzeyi boyunca var olan sıcaklık farkı, buhar basıncı farkına neden olur. Böylece, buhar molekülleri membranın gözeneklerinden yüksek buhar basıncı tarafından düşük buhar basıncı tarafına doğru iletilecektir. Membran distilasyon terminolojisine göre MD aşağıdaki özelliklere sahip olan membran işletimleri için uygulanmalıdır.

- Membran gözenekli olmalıdır,
- Membran proses sıvısı tarafından ıslatılmamalıdır,
- Membranların gözenekleri içerisinde hiç kapiler kondensasyon olmamalıdır,
- Yalnızca buhar membran gözeneklerinden transfer olmalıdır,
- Her bir komponent için membran prosesinin sürücü kuvveti buhar fazındaki kısmi basınç farkıdır [Jonsson et al., 1985], [Drioli et al., 1987], [Gostoli et al., 1987], [Schofield et al., 1987].

2.3.3. Farklı Membran Distilasyon Konfigürasyonları

Farklı MD konfigürasyonlarına ait prensipler Şekil 2.4'de [El-Bourawi et al., 2006] gösterilmektedir. Proses esas olarak aşağıdaki adımları içerir.

- Sıcak besleme/membran ara yüzeyinde beslemedeki uçucu bileşiklerin evaporasyonu,
- Buharın membran porlarından transferi,
- Membran/soğuk distilat ara yüzeyinde süzüntünün kondensasyonu [Jonsson et al., 1985], [Drioli et al., 1987], [Gostoli et al., 1987], [Schofield et al., 1987].



Şekil 2.4: Farklı MD Konfigürasyonları.

Besleme çözeltisinden daha soğuk olan sulu çözelti membranın süzuntu kısmı ile doğrudan temastadır, bu konfigürasyon doğrudan temas olarak bilinen membran distilasyondur (DCMD). Trans membran sıcaklık farkı, buhar basıncı farklılığına neden olur. Sonuç olarak uçucu moleküller sıcak sıvı/buhar ara yüzünde uçar, buhar fazdaki membran soğuk sıvı/buhar ara yüzü membran modülü içinde yoğunlaşır.

Durgun hava boşluğu membran ve yoğunlaşan yüzey arasına konur. Bu durumda, uçurulan uçucu moleküller membran porlarından ve hava boşluğu membran modülü içindeki soğuk yüzey üzerinde yoğunlaşır. Bu MD konfigürasyonu, hava boşluk membran distilasyonudur (AGMD).

Membranın uçucu molekülleri taşıyan süzuntu tarafı soğuk inert gaz tarafından süpürür ve yoğunlaşma membran modülü dışındaki yerini alır. Bu konfigürasyon süpürme gaz membran distilasyon adını alır (SGMD).

Vakum membran modülünün süzuntu kısmına bir vakum pompası ile uygulanır. Uygulanan vakum basıncı besleme çözeltisinden ayrılan uçucu moleküllerin doymuş basıncından daha düşüktür. Bu durum membran modülünün dışında yoğunlaşma oluşturur. Bu konfigürasyon vakum membran distilasyondur (VMD) [El-Bourawi et al., 2006].

2.3.4. Membran Distilasyonda Kullanılan Membran Çeşitleri ve Özellikleri

MD'de kullanılan membranlar daha çok sıvı/buhar ara yüzeyi için fiziksel bir destek malzeme olarak davranır, fakat proses için membran seçimi oldukça önemlidir. Membranlar aynı anda birçok ihtiyacı karşılamak zorundadır. MD prosesi

için membran porlarında sadece buhar fazının varlığı şarttır. Bu nedenle, membran hidrofobisitesi (membranın ıslanmaması ki bu bulk sıvının membranın karşısına taşınımını önler) bu proseste en önemli rol oynar. MD membranlar düşük yüzey enerjisine sahip polytetrafluoroethylene (PTFE), polypropylene (PP), veya polyvinylidene fluoride (PVDF) gibi hidrofobik polimerlerden hazırlanır. Dahası bu polimerler mkemmek bir kimyasal direnç ve iyi bir termal stabilite sergiler. Hidrofobik yüzey üzerinde ölçülen temas açısı 90°C’ den daha büyük olmalıdır. Örneğin PTFE veya PVDF membranların temas açısı sırasıyla 108°C veya 107°C olarak ölçülmüştür [Schneider et al., 1984], [Drioli et al., 1986]. Yüzey aktif maddelerin veya organik çözücülerin olması sıvının yüzey gerilimini önemli derecede azaltacak ve membranın ıslanmasına neden olacaktır. Islanan membran kullanılmadan önce tamamıyla kurutulmalı ve temizlenmelidir. Membran porozitesi sznt akısını etkileyen bir diğer parametredir. Daha yüksek membran porozitesi membran içinde daha büyük difüzyon alanına neden olur. Ayrıca yüksek porozite taşınım ile kaybedilen ısı kaybının miktarını azaltır. Daha yüksek porozite genellikle daha büyük por büyüklüğünde olur. Drioli ve Schneider yaptıkları çalışmada maksimum por çapının 0.5–0.6 m olması gerektiğini önermişlerdir [Schofield et al., 1987]; [Tomaszewska, 2000]. Membran distilasyon prosesi için en uygun membranlar polivinildiflorid (PVDF), politetrafluoeten (PTFE) ve polipropilen (PP) yapısında olup por çapları 0.2–1.0 m aralığındadır. Membranporozitesi %60–80 arasında ve kalınlığı destek materyalinin varlığına bağlı olarak 80–250 m düzeyindedir. Genel olarak düşük kalınlık ve yüksek poroziteye sahip membranlarda daha yüksek hızda akı elde edilmektedir.

2.4. Fotokatalitik Membran Distilasyon Prosesi

Fotokatalitik ve membran teknolojisinin birlikte kullanımı son yıllarda daha çok dikkat çekmektedir, çünkü kirleticilerin ayırımı ve fotokatalitik yıkımı sırasında, kirleticilerin fotodegradasyon yoluyla öz-temizleme veya kirlenmeme eğilimi ve ticari uygulamaları için yüksek fleksibilite sağlanması gibi bir çok yararı bir arada sunar. Genel olarak, Fotokatalitiğin Membran Teknolojileri ile birleştirilen prosesleri, ön arıtma/son arıtma basamağı ya da hibrit metodları da olabilir [Solio, et al., 2015].

Fotokatalitik reaktör dizaynı prosesin türüne (dead end ya da çapraz akış, kesik ya da sürekli akış vb.), membran türüne (MF, UF, NF, vb.), membran modülü (flat sheet, hollow fiber, batık vb.) veya ışık kaynağı türüne göre değişim gösterir. Fotokatalitik membran reaktörlerin çoğunluğunun tipik membran kurulumu, ışık kaynağı olan fotoreaktör eklenti ünitesi ile donatılmıştır.

Son yıllarda fotokatalitik membran reaktörlerin yeni çeşitleri fotokatalizörleri diyaliz, pervaporasyon, ve direkt temaslı membran distilasyon (DCMD, MD) ile birleştirilerek geliştirilmektedir. Bu çalışmaların ve konfigürasyonların en önemli avantajı, fotokatalizörlerin membran kirliliğine neden olmamasıdır [Mozia, 2010].

2.4.1. Fotokatalitik Membran Distilasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar

Mozia vd.'nin çalışmasında, methylene blue (MB)'nin dekompozisyonu için karbon kaplı TiO_2 'nin, fotokatalitik ve direk temaslı membran reaktörün birlikte kullanımı ile fotokatalitik membran reaktörde (PMR) bir uygulaması araştırılmıştır. Model kirleticinin fotodegradasyonu membran distilasyon olmadan kesikli reaktörde test edilmiştir. Karbon kaplı TiO_2 katalizörü farklı miktarlarda karbon içerir ve bu çalışmada ticari TiO_2 kullanılmıştır. PMR'de MB'nin fotodegradasyonu kesikli sitemdekinden daha yavaş olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni olarak katalizör partiküllerinin UV ışığına kısa zaman maruz kalması olarak belirlenmiştir. MD prosesi fotokatalizör ve ürünlerin besleme çözeltisinden ayrılmasıyla daha başarılı sonuçlar verebilir [Mozia et al., 2006].

Mozia vd.'nin çalışmasında Acid Red 18, Acid Yellow 36 ve Direct Green 99 boyalarının sulu çözeltilerinin bozunmasında direk temaslı membran distilasyon ve fotokatalitik prosesin birleşimi araştırılmıştır. TiO_2 fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Deneyden 5 saat sonra distilat iletkenliği ultra saf suyun iletkenliğinden daha düşüktür. En yüksek bozunma Acid Red 18' de ve en zor bozunma Acid Yellow 36'de gözlemlenmiştir. Prosesten 5 saat sonra TOC 1.2 mgC/L, iletkenlik 2.2 mS/cm, TDS 1.4 mg/L olarak ölçülmüştür [Mozia et al., 2007].

Criscuolia vd.'nin çalışmasında, boyaların farklı türlerini içeren su arıtımında, vakum membran distilasyon prosesi (VMD) uygulanmıştır. İşletim parametreleri, besleme sıcaklığı, besleme debisi, besleme konsantrasyonu, süzüntü akısı ve rejeksiyonda gözlenmiştir. Her deneyde süzüntü tarafında saf su geri kazanılmış ve

rejeksiyon elde edilmiştir. Bundan başka VMD performansında kirlenme etkisini görmek için boyalarda testlerden önce ve sonra suyla besleme yapılmıştır. Su buharı akışı, boyalarla olan deneylerden sonra, deneylerden önce kayıtlı değerlerden daha yüksektir, polimerik membran materyali ile boya çözeltisi temasında membran şişmesinin arttığı görülmüştür. Sadece su ile uzun süreli temizlikten sonra başlangıç akıları geri kazanılır [Criscuoli et al., 2008].

Mozia vd.'nin çalışmasında, Acid Yellow 36 (AY36) boyasının bozunması için TiO₂ ile fotokatalitik ve direk temaslı membran reaktör (PMR) birlikte uygulanmıştır. AY36'nın suluçözeltisinde hibrit proses boyunca en iyi renksizleştirme, en yüksek fotokatalizör yüklemesinde gözlenmiştir (0.5g TiO₂ /dm³). Hibrit prosesten 5 saat sonra boya degradasyonunun etkisi AY36 gerçek kütlesi besleme çözeltisinde %31, 36 ve 42 miktarında hesaplanmıştır, reaksiyon sıcaklığı 313–333 K. Membran distilasyon modülünde yürütülen fotokatalizör benzer sonuçlar göstermiştir, bundan başka bağlantısız membran distilasyon modülü. AY36 boyasının fotodegradasyonunda yüksek verim, başlangıç konsantrasyonu azaltılarak gerçekleştirilebilir. Konvansiyonel fotokatalitik reaktörde gözlenen sonuçlar ve PMR sonuçları karşılaştırıldığında, azo boya degradasyon hızı ve ürünlerin kalitesi PMR gibi daha faydalı konfigürasyonların olabilirliği sonucuna varılabilir [Mozia et al., 2008].

Mozia vd.'nin çalışmasında, azo boyaların dekompozisyonu için TiO₂'nin, fotokatalitik ve direk temaslı membran reaktörün hibrit prosesi araştırılmıştır. Laboratuvar ölçekli olarak yürütülen uygulama polipropilen kapiler modul ile hazırlanmıştır. Acid Red 18 (AR18) , Acid Yellow 36 (AY36) ve Direct Green 99 (DG99) bileşenleri model olarak kullanılmıştır. Boyaların fotodekompozisyon veriminin arttırılmasında reaksiyon sıcaklığı 313 K'den 333 K'e yükselmiş, boyaların besleme çözeltisindeki kütlelerinin değişiminin temeli bulunmuştur. Sadece fotokatalitik yöntem ve fotokatalitik-MD hibrit proses karşılaştırıldığında, MD'deki besleme hacminin azalması, azo boyaların giderim hızı üzerinde etkisinin bulunmadığını ortaya çıkarmıştır. Çözeltiler 30 mg/dm düşük başlangıç konsantrasyonu ile hazırlanan boyaların bozunmasının etkisi geliştirilmiştir. Sonuç olarak distilat neredeyse saf su iletkenliğine düşerek 0.3 mS/m ve pH 5.2 civarındır [Mozia et al., 2009].

Mozia ve Morawski'nin çalışmasına göre, fotokatalitik ultrafiltrasyon ve fotokatalitik-direkt temaslı membran distilasyonu(DCMD-MD) hibrit prosesinin

Direct Green 99 azo-boyar maddesinin sudan geri kazanımı bir uygulaması sunulmuştur. Titanyumdioksit Aeroxide® P25 (Degussa, Germany) fotokatalizör olarak kullanılmıştır. TiO_2 partiküllerinin reaksiyon çözeltisinden ayrılmasında iki membran prosesi de etkili bulunmuştur. Ancak UF yoluyla TiO_2 partiküllerinin membran kirliliğine yol açmasından dolayı akıda önemli bir azalma olduğu ($5.2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{gün}$ 'den $3.7 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{gün}$ 'e, $0.5 \text{ gTiO}_2/\text{dm}^3$) gözlemlenmiştir. Ürünler ve kullanılan azo-boyar maddenin fotodegradasyonu ile oluşan ürünler tamamen UF membrandan geçmiştir. Sonuçlara göre, hibrit fotokatalitik MD prosesinin daha çok gelecek vadettiği gözlenmiştir. Proses performansından 5 saat sonra boyar maddenin tamamen giderildiği gözlenmiştir, süzüntüdeki TOC konsantrasyonu 1.5 gC/dm^3 ü aşmamıştır [Mozia and Morawski, 2009].

Fotokatalitik membran reaktörler; Mozia'nın 2010'daki çalışmasına göre, UV-A lambası içerisinde fotokatalitik degradasyon gerçekleşen besleme tankı üzerine yerleştirilmiştir. Akım, besleme tankından peristaltik pompa ile sıcaklık değişimi yolu ile kapilar membran modülüne pompalanmaktadır. Aynı zamanda distilat sıcaklık değişimi yolu ile membran modülüne pompalanır. Besleme sıvısı içindeki sıcaklık kapilare akarken, soğuk distilat kapilerin dışından akar. Su buharı ve uçucu bileşikler sıcak beslemede MD membranının porları yolu ile transfer edilir sonra kondanse, direkt soğuk distilat içinde uçucu olmayan bileşikler besleme tarafında kalır. PMR kullanımının en önemli avantajı TiO_2 partiküllerinin besleme tarafında gözlenmesi yoluyla, membran kirlenmesi olmamasıdır. MD'nin diğer avantajı ise, membranın boyayı, tuzları ya da uçucu olmayan bileşikleri %100 oranında tutarak (teorik olarak) yüksek kalitede süzüntü sağlar. Dolayısıyla sadece su buharı, bazı çözünmemiş gazlar, (CO_2 gibi) ve uçucu bileşikler membrandan geçebilmektedir. Örneğin proses boyunca Acid yellow 36'nın distilattaki iletkenlik miktarı 1.8 uS/cm (0.9 uS/cm çözeltinin hazırlanması için kullanılan suda ölçülen iletkenlik) uygulaması yürütülmüş, ve pH 5.3. [Mozia, 2010].

Nishimura ve arkadaşlarının çalışmasına göre, CO_2 'nin UV ışığı altında TiO_2 fotokatalizör olarak kullanıldığında, CO, CH_4 ve yakıt olarak kullanabilen diğer çeşitlerine indirgendiği daha önce raporlanmıştı. Yakıt konsantrasyonunu arttırmak ve CO_2 indirgenmesini TiO_2 fotokatalizöründe geliştirmek için TiO_2 ve gaz ayırma membran sol-jel ve dip-coating metodu ile hazırlanan bir membran reaktör yapılmıştır. Dip-coating prosesinde yükselen hız, zamanlama ve membran reaktöründeki suyun enjekte miktarında CO_2 indirgenmesi gibi faktörlerin deneyler

uygulanmıştır. Sonuç olarak, en fazla TiO_2 film miktarı $\text{RS}=0.66$ mm/s olarak, çeşitli RS şartlarda çalışılmıştır. CO_2 indirgeme reaksiyonlarına göre gaz sirkülasyon tip reaktör tarafından deneylendirilmiştir, miktarı CO_2 indirgeme prosesinde tüketilemeyecek kadar çok fazla su, CO_2 indirgeme performansını geliştirmeye yardımcı olmayabilir [Nishimura et al., 2011].

Qu vd.'nin çalışmasında yeni batık fotokatalitik membran distilasyon reaktör (SPMDR) geliştirilmiştir ve mikrodalga elektrotsuz lambalar ışık kaynağı olarak uygulanmıştır. Reactive Black 5 model boyası olarak, 400 mg/L başlangıç konsantrasyonunda kullanılmıştır. TiO_2 'nin süzüntü akısı üzerinde ilk olarak doz etkisi, besleme sıcaklığı ve fotodegradasyon verimi incelenmiştir. 2.0 g/L TiO_2 ve 65°C 'de en yüksek verim elde edilmiştir. SPMDR'da %100 renk giderimi, %80.1 TOC verimi 300 dakika devam eden reaksiyon sonucunda elde edilmiştir [Qu et al., 2013].

Huo vd.'nin çalışmasında bir fotokatalitik membran reaktör görünür ışık BiOBr fotokatalizörü ve direk temaslı membran distilasyonu, sulu çözeltiden methyl orange gidermede çalışılmıştır. Hiyerarşik çiçek yapılı BiOBr mikroküreleri, görünür ışık aydınlatması altında onların büyük spesifik yüzey alanı ve görünür ışık absorbansından dolayı methyl orange boyasının fotodegradasyonunda en yüksek verim görülmüştür. Asıl aktif çeşitler fotodegradasyon prosesler yoluyla O^{2-} radikalleri olarak tespit edilmiştir. Organik kirleticiler ve katalizör, membran distilasyonda da olduğu gibi besleme tarafında tutulur, hidrofobik membrandan sadece su buharının geçişi sağlanır, böylece süzüntüde yüksek kalite hedeflenir [Huo et al., 2013].

Zhao vd.'nin çalışmalarında vakum membran distilasyon, insan idrarından su rejenerasyonunda kullanılmıştır. Ayırma performansı KOİ , NH-N konsantrasyonu ve distilat iletkenlik değeri deneyleri yapılmıştır. Sonuçlara göre akı, besleme sıcaklığı yükseldikçe yükselir, buna rağmen zamanla azalır. Distilatta KOİ zamanla azalır, besleme sıcaklığı yükseldikçe yükselir, $\text{NH}_3\text{-N}$ ve iletkenlik zamanla artar, bundan dolayı idrarın termal dekompozisyonu besleme sıcaklığının artmasıyla artar, VMD prosesi 500 mL idrar beslemeden 16 saat sonra KOİ giderimi %99.3–99.5'tir. NH-N giderimi %40.6–75.1. Süzüntü tarafındaki vakum derecesi etkisi, çapraz akış debisi ve besleme sıcaklığının membran akısı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Organikler, tuz iyonları ve $\text{NH}_3\text{-N}$ 'in VMD'de etkili biçimde giderildiği gözlenmiştir [Zhao et al., 2013].

Mozia vd.'nin çalışmasına göre, iki katalitik membran reaktörün performansı ultrafiltrasyon(UF) kullanılarak ve PMR1direkt kontaktlı membran distilasyon (DCMD)- PMR2 de birincil (PE) ve ikincil (SE) kentsel atıksu arıtma tesisi çıkışı yoluyla sunulmuştur. Ek olarak tek UF ve DCMD incelenmiştir. TiO_2 fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Fotokatalizör PMR1'de süzüntü akısında yalnız UF kullanılarak %25-38 PE ve %33'lük SE'nin karşılaştırılmasına katkıda bulunmuştur. Akının SEM, AFM ve temas açısı ölçümleri baz alınarak, TiO_2 'nin porlu yapısına ve hidrofilik özellik göstermesi ile ilişkilendirilmektedir. Buna karşılık, PMR2'de SE'nin arıtımı boyunca akı azalması gözlemlenmemiştir. Ancak PE çalışmasında, TiO_2 'nin bulunma veya bulunmaması gözetilmeksizin akıda %40-50 aralığında azalma gözlemlenmiştir. Yoğun kirlenme tabakası formu nedeniyle, kütlenin ve termal dayanıklılığın artmasıyla ilişkilendirilmiştir. Süzüntü kalitesi PMR2'de PMR1'den daha yüksektir. Ancak beslemedeki çözünmemiş organik karbon minarilizasyonu oldukça düşüktür, arıtma verimi fotokatalizöre göre daha çok membran ayırmasıyla ilişkilendirilir [Mozia et al., 2013].

Soliu ve arkadaşlarının yayımladığı çalışmada PMR'ler iki gruba ayrılmıştır. TiO_2 'nin reaksiyon sıvısı içinde askıda kaldığı ve substrat malzemeye immobilize edilmiş TiO_2 (cam, quartz, mezoporlu materyal, paslanmaz çelik ya da polimer gibi). Fotokatalizörün desteğe immobilize edilmiş çalışmaların bazı dezavantajları vardır, sınırlı kütle transferi ve aktif yüzey ulaşılabilirliği gibi. Ancak fotokatalizör, yeniden kullanım için kolayca ayrılabilir. Askıda fotokatalizörün aktif yüzeyi daha geniştir. Ancak kolay ayrılmaz. Ulaşılabilir aktif yüzey baz alınarak katalizörün askıda sistemleri immobilize edilmiş sistemlere göre daha verimli bulunmaktadır [Soliu et al., 2015].

Buscio vd.'nin çalışmasına göre, boyama işleminden sonra, kullanılan tekstil boyar maddelerinin bir kısmı substrata bağlanması, atıksuya kalan boya olarak deşarj edilmiştir. Bu çalışmada heterojen bir fotokatalitik prosesin mikrofiltrasyonla kombine edilerek sentetik tekstil atıksuyundan C.I. Disperse Red 73 giderimi araştırılmıştır. TiO_2 Aeroxide® P25 fotokatalizör olarak seçilmiştir. Boya degradasyonunda fotokatalitik arıtma %60 ve 90 aralığında bir verim, %98'e kadar da KOİ giderimi gözlenmiştir. Fotokatalitik degradasyonda farklı parametrelerin etkisi çalışılmıştır: pH, başlangıç katalizör yüklemesi ve boya konsantrasyonu. En iyi şartlar pH 4'te 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda ve 2 g/L TiO_2

yüklemesinde gözlenmiştir. Fotokatalitik membran arıtımı yüksek kalitede geri kullanılabilir süzüntü sağlamıştır [Buscio et al., 2015].

Wang vd.'nin çalışmasında, inorganik iyonlar içeren organik atıksu arıtımı için yeni bir mikrodalga destekli fotokatalitik membran distilasyon (MPMD) prosesi tasarlanmıştır. Mikrodalga ışıınımı ve UV ışıınımının MD proste etisinin incelenmesi için Ca^{+2} içeren hümik asit (HA) çözeltisi besleme çözeltisi olarak hazırlanmıştır. Membran yüzeyi ve kirlenen katmanın kompozisyonu SEM (scanning electron microscopy) EDS (energy dispersion spectrometry) ile birleştirilmiştir. Ca^{+2} süzüntü akısını kompleks yapılı bileşikler tarafından hümik asitle etkilemiştir ve konvensiyonel MD proses içerisinde membran yüzeyindeki koagölasyon ile sonuçlanmıştır. Mikrodalga ışıınımı etkili şekilde destabilize kompleks bileşiklerin membran yüzeyinde birikmesini etkili şekilde azaltmıştır. Organik madde mikrodalgalar tarafından fotokatalizörün yardımıyla membran kirliliğinin önlenmesi için fotodegrede edilmiştir. MPMD proste akı yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Uygulamadan 45 saat sonra devamlı olarak konsantre edilen çözelti, fotokatalitik reaktördeki çözeltinin konsantrasyonu başlangıcın 2.8 katıdır, ve J/J0 %95.5'tir. Distilatın iletkenliği 4 $\mu S/cm$ 'dir. MPMD kömür gazlaştırma atıksuyu arıtımında yeterlidir, giderim oranı %96'dan fazla KOİ ve NH_4^+-N %98 , uygulamadan 120 saat sonra [Wang et al., 2016].

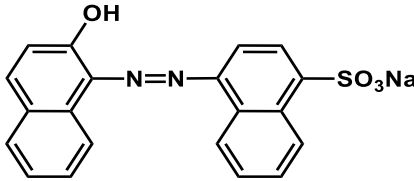
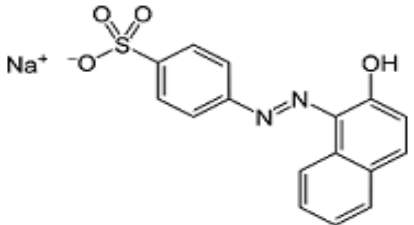
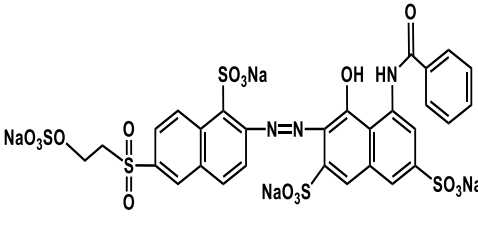
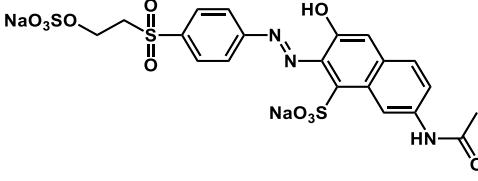
3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Boyalara Ait Özellikler

Fotokatalitik proseste seçilen boyalar Remazol Brilliant Red F 3B, Remazol Brilliant Orange 3R, Acid Red 88 (AR 88, TCI Co Ltd.), Acid Orange 16 (AO 16)' ticari isimleriyle Dystar'dan temin edilmiştir ve color index isimleri sırasıyla Reactive Red 180 (RR180) ve Reactive Orange 16 (RO16), Acid Red 88 (AR88) ve Acid Orange 7 (AO7)'dir. Kullanılan boyalara ait genel özellikler Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1: Sentetik boyalara ait genel özellikler.

Özellik	Molekül Formülü	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı
Acid Red 88		$C_{20}H_{13}NaN_2O_4S$	400,38 g/mol
Acid Orange 7		$C_{16}H_{11}NaN_2O_4S$	350.33 g/mol
Reactive Red 180		$C_{29}H_{19}N_3O_{17}S_{5.4}Na$	933.76 g/mol
Reactive Orange 16		$C_{20}H_{17}N_3O_{11}S_{3.2}Na$	617.54 g/mol

3.1.2. Atıksuya Ait Genel Özellikler

Deneyisel çalışmada kullanılan sentetik ve gerçek boyar madde içeren atıksuya ait genel özellikler Tablo 3.2’de verilmektedir.

Tablo 3.2: Atıksulara ait genel özellikler.

Atıksu	pH	İletkenlik	KOİ (mg/L)	Absorbans verdiği dalga boyu (nm)
Sentetik RR 180	7.2	80	75	540
Sentetik RO 16	7.3	82 μ S/cm	110	490
Sentetik AR 88	6.3	80 μ S/cm	75	510
Sentetik AO 7	5.9	82 μ S/cm	110	485
Redektif tekstil atıksuyu	9.2	11.9 mS/cm	1400	436, 525, 620
Kumaş boyama tekstil atıksuyu	10.5	2.3 mS/cm	200	436, 525, 620

3.1.3. Katalizörlere Ait Genel Özellikler

Fotokatalitik proseste seçilen katalizörler TiO₂ (Evonik P-25) ve ZnO (Sigma-Aldrich)’tir. TiO₂ yaklaşık 50 nm, ZnO ise yaklaşık olarak 1-5 μ m boyuta sahiptir.

3.1.4. Membranlara Ait Genel Özellikler

Fotokatalitik membran distilasyon prosesinde seçilen polytetrafluoroethylene (PTFE), polypropylene (PP), ve polyvinylidene fluoride (PVDF) hidrofobik membranları Sterlitech firmasından temin edilmiştir. Kullanılan membranlara ait genel özellikler Tablo 3.3’te verilmektedir.

Tablo 3.3: Membranlara ait genel özellikler.

Membran Türü	Por boyutu (μm)
PP	0.45
PTFE	0.45
PVDF	0.45
PP	0.22
PTFE	0.22
PVDF	0.22

3.1.5. Fotokatalitik Reaktör

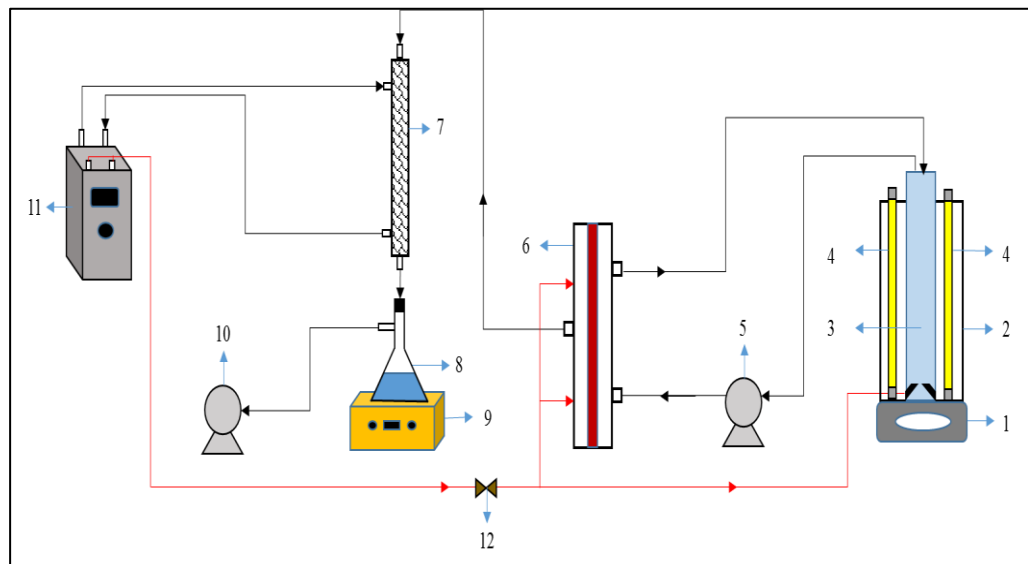
Tezin ilk aşamasında ana ekipman olup, deneylerin gerçekleştirilmesi için gerekli olan fotokatalitik reaktörün kurulumu gerçekleştirilmiştir. UV lamba modülü için Pleksiglas silindir içi alüminyum folyo ile kaplanarak haznenin içinde ışığın homojen dağılımı sağlanmıştır. Hazırlanan silindir modul 6 lamba kapasitelidir. Philips TL 8W Actinic BL marka 365 nm UVA lambaları ve Philips TUV 8W G8 T5 marka 254 nm UVC lambaları modul içine altıgen oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir. UVA ve UVC lambaları modülde takılı olarak ölçülen ışık şiddetleri sırasıyla 3.5 mW/cm^2 ve 3.2 mW/cm^2 dir. UVA lambaları için Pyrex cam kolon reaktör, UVC modul için ise Quartz kolon reaktör kullanılmaktadır. Fotokatalitik reaktör kapsamında kullanılan UV lamba modülü Şekil 3.1' de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: UV Lamba modülü.

3.1.6. Fotokatalitik Membran Distilasyon Prosesi

UV lamba modülü ve kullanılan 500 mL kapasiteli uygun cam veya quartz kolon fotokatalitik reaktör sistemini oluşturmaktadır. Şekil 3.1’de UV lamba modülü içinde cam kolon yerleştirilmiş şekilde gösterilmiştir. Lambalar ve cam kolon arası mesafe eşit olacak şekilde ayarlanmıştır. UV lamba modülünün içi dışarıya ışık sızdırmayacak şekilde alüminyum folyo ile kaplıdır. UVA modülü için kullanılan cam kolonun alt kısmında süzme taşı bulunmaktadır ve sisteme oksidasyon için gerekli hava girişi bu alt kısımdan gerçekleşmektedir. Hava beslemesi aynı zamanda reaktörün içinde kataliz karışımını sağlamaktadır. Beslenen havanın çıkışı, kolonun açık üst kısmından sağlanır. Numune 1 saat boyunca fotokatalitik reaktörde işlem gördükten sonra, peristaltik pompa ile membran distilasyon modülüne gönderilir. Membranın süzüntü tarafından soğutucu hava verilerek, membran yüzeyinde sıcaklık farkının oluşması sağlanır, geri soğutucudan geçen distilat vakum ile erlende toplanarak hassas terazi ile ölçülür. Şekil 3.2’de FMDR’ye ait şematik çizim gösterilmektedir [Yatmaz vd., 2017]. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan sistem ise Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Fotokatalitik Membran Distilasyon Reaktör Şematik Gösterimi.

- 1:Manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı 2:Fotokatalitik reaktör 3:Quartz tüp 4:UV Lambaları 5:Peristaltik pompa 6:Membran distilasyon modülü 7:Geri soğutucu

8:Distilat toplayıcı nüce erleni 9:Hassas terazi 10:Vakum pompası 11:Soğutucu kompresör 12:Soğuk hava valfi.



Şekil 3.3: Fotokatalitik membran distilasyon reaktör (FMDR).

3.2. Metot

3.2.1. Analitik Ölçümler

- Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Titrimetrik metoda göre (Standart Metot 5520), numunenin şiddetli asit koşullarda, kuvvetli bir oksitleyici olan $K_2Cr_2O_7$ ile $150^{\circ}C$ 'de termoreaktörde (Eco 16 Velp Scientifica) ısıtılarak oksitlenmesini sağlayan iki saatlik ısıtma sonunda tüketilmeden kalan oksitleyicinin miktarının standart indirgen (demir amonyum sülfat) madde çözeltisi ile volumetrik yoldan saptanması esasına göre tayin edilmiştir [Rice et al., 2012]. KOİ analizi kapalı reflux yöntemine göre yapılmıştır.

- pH

Elektrometrik metoda göre (Standard Metot 4500–H+) Mettler Toledo marka pH metre ile ölçülmüştür [Rice et al., 2012].

- İletkenlik

Elektrometrik metoda göre (Standard Metot 4500–H+) Mettler Toledo marka iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür [Rice et al., 2012].

- Renk Konsantrasyonunun Ölçümü

Kullanılan boyaların konsantrasyonları Hach-Lange DR 3800 marka spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan boyalar için hazırlanan kalibrasyon denklemleri Tablo 3.4’te verilmektedir.

Tablo 3.4: Boyar maddelere ait kalibrasyon denklemleri.

Boyar Madde	Absorbans $\lambda_{\max}$ (nm)	Denklem	R ²
RO16	490	Abs = 0.0242 × C	0.999
RR180	540	Abs = 0.0179 × C	0.999
AO7	485	Abs = 0.046 × C	0.999
AR88	510	Abs = 0.0484 × C	0.999

Kesikli sistem deneyleri 2 saat sürdürülmüştür. 15 dakikalık periyotlar ile alınan numuneler, Beckman Coulter Allegra 64R marka santrifüj cihazında 6000 rpm de 10 dakika tutularak katalizörün ayrılması ile spektrofotometrede ölçüme hazır duruma getirilmiştir. Spektrofotometrede ölçülen absorbans değerleri kalibrasyon denklemleri kullanılarak mg/L eşdeğer konsantrasyon değerlerine dönüştürülmüştür. Arıtım verimleri ise denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Verim \% = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (3.1)$$

- Ci: Başlangıç konsantrasyonu

- Ct: Çıkış (distilat) konsantrasyonu

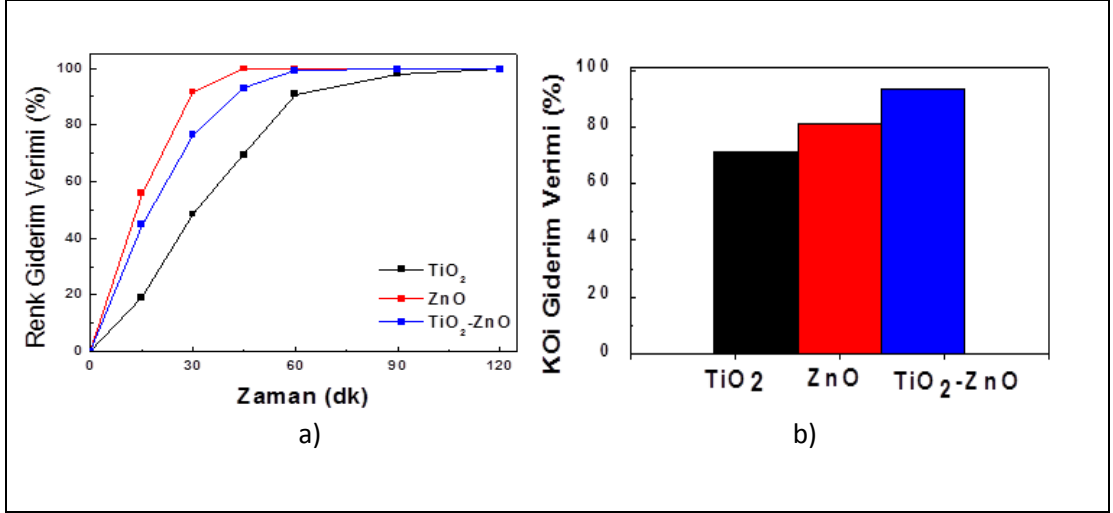
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Fotokatalitik Proses

4.1.1. Katalizör Türünün Etkisi

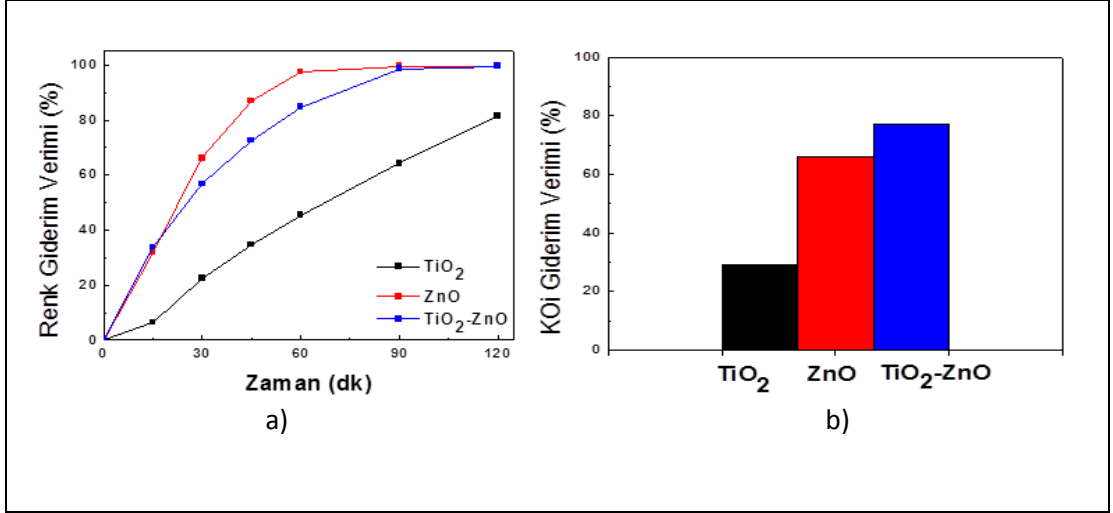
Fotokatalitik reaktör sisteminde öncelikle dört boya çeşidi için katalizör türlerinin arıtım verimine etkileri incelenmiştir. Katalizör türleri olarak iki tür yarı iletken ve bunların karışımı kullanılmıştır. TiO_2 'in literatürde kullanımı oldukça yaygındır. Bu nedenle ZnO 'in kullanımı daha ekonomik ve ülkemizde üretimi olması açısından kullanımı hedeflenmiş ve her iki katalizörün verim kıyaslamaları yapılmıştır. Her bir deney 2 saat sürdürülerek 15 dakikada bir boya konsantrasyonları, pH ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür.

Deneylerin başlangıcında ve sonunda KOİ değerleri ölçülmüştür. 500 mL 100 mg/L konsantrasyonlu RR 180 boyası ile 1 g/L'lik TiO_2 , ZnO ve karışım (0.5–0.5 g/L TiO_2 - ZnO) katalizler ile çalışılan deneylerin zamana karşı renk giderim verimi grafiği Şekil 4.1(a)'da gösterilmektedir. Işık kaynağı olarak UVA kullanıldığı zaman en yüksek RR 180 giderim verimi ZnO katalizöründe elde edilmiştir. En düşük giderim verimi ise TiO_2 katalizöründe elde edilmiştir. Şekil 4.1(a)'da görüldüğü gibi ilk 60 dakikada RR 180 boyasının %90'dan fazla verimle giderimi sağlanmıştır. 120 dakikada ise her iki katalizör için %100'e yakın giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 4.1(b)'de verilen KOİ giderim verimleri ise, en düşük KOİ giderim verimi TiO_2 katalizöründe (%72), en yüksek verim ise TiO_2 - ZnO karışımında (%93) elde edilmiştir (Şekil 4.1(b)).



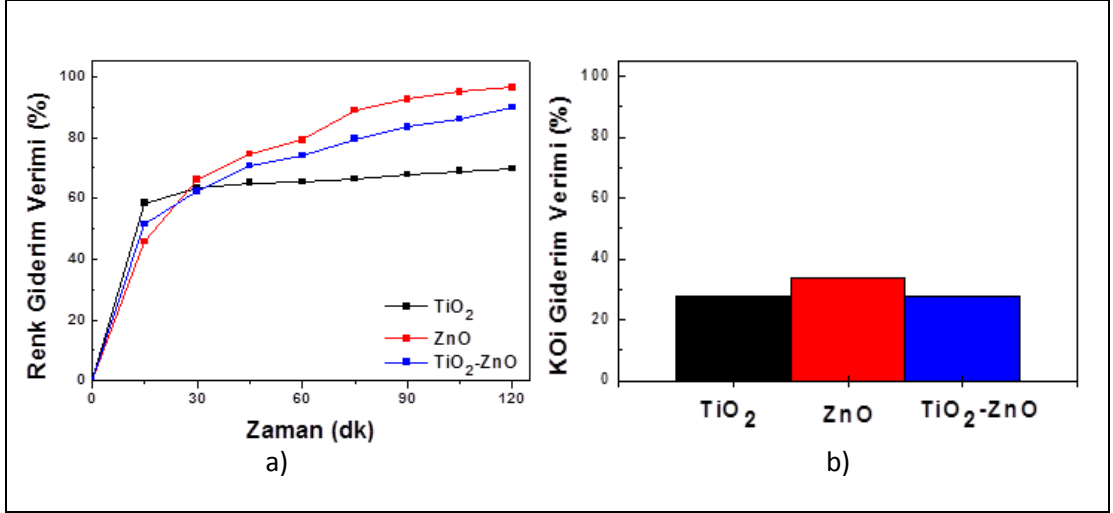
Şekil 4.1: RR 180 boyasının UVA ve a) Farklı katalizörler ile renk giderimi, b) KOİ giderim verimi.

100 mg/L RO 16 boyası ile 1 g/L'lik TiO_2 , ZnO ve karışım (0.5–0.5 g/L $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$) katalizler ile çalışılan deneylerin zamana karşı renk giderim verimi grafiği Şekil 4.2(a)'da gösterilmektedir. Işık kaynağı olarak UVA kullanıldığı zaman RO 16 boyasında en yüksek giderim verimi ZnO katalizöründe elde edilmiştir. RR 180 boyasına benzer bir sonuçla en düşük RO 16 giderim verimi TiO_2 katalizöründe elde edilmiştir. Şekil 4.2(a)'ten görüldüğü gibi ilk 60 dakikada ZnO ve $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ karışımı kullanıldığında RO 16 boyası %80'den fazla verim, 120 dakikada ise %100'e yakın giderim verimi elde edilmiştir. Sadece TiO_2 katalizörünün kullanıldığı durumda boya giderim verimi lineer bir artış göstermiş olup %82 civarında olmuştur. En düşük KOİ giderim verimi TiO_2 katalizöründe (%31), en yüksek verim ise $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ karışımında (%79) elde edilmiştir (Şekil 4.2(b)).



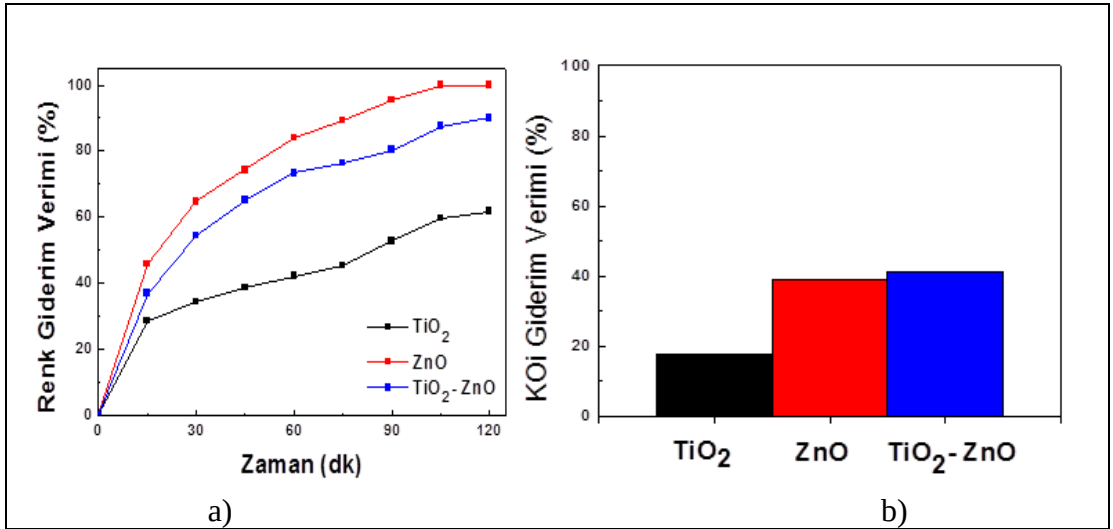
Şekil 4.2: RO 16 boyasının UVA ve a) Farklı katalizörler ile renk giderimi, b) KOİ giderimi verimi.

100 mg/L AR 88 boyası ile 1 g/L'lik TiO₂, ZnO ve karışım (0.5–0.5 g/L TiO₂-ZnO) katalizler ile çalışılan deneylerin zamana karşı renk giderim verimi grafiği Şekil 4.3(a)'da gösterilmektedir. Işık kaynağı olarak UVA kullanıldığında AR 88 boyasında en yüksek renk giderim verimi ZnO katalizöründe elde edilmiştir. RR 180 ve RO 16 boyalarına benzer bir sonuçla en düşük AR 88 renk giderim verimi TiO₂ katalizöründe elde edilmiştir. Şekil 4.3(a)'dan görüldüğü gibi ilk 60 dakikada ZnO ve TiO₂-ZnO karışımı kullanıldığında AR 88 boyası %70'ten fazla verim, 120 dakikanın sonunda ise ZnO katalizörü varlığında %96, TiO₂-ZnO karışımında ise %85 civarında giderim verimi elde edilmiştir. Sadece TiO₂ katalizörünün kullanıldığı durumda renk giderim verimi lineer bir artış göstermiş olup %65 civarında olmuştur. En düşük KOİ giderim verimi TiO₂-ZnO katalizörleri karışımında (%30), en yüksek verim ise ZnO katalizörü ile % 33 civarında elde edilmiştir (Şekil 4.3(b)).



Şekil 4.3: AR 88 boyasının UVA ve a) Farklı katalizörler ile renk giderim, b) KOİ giderim verimi.

En düşük AO 7 renk giderim verimi, diğer üç boyada da olduğu gibi TiO_2 katalizöründe elde edilmiştir. Şekil 4.4(a)'da görüldüğü gibi ilk 60 dakikada AO 7 boyasının yaklaşık olarak %100 verimle giderimi sağlanmıştır. Şekil 4.4(b)'de verilen KOİ giderim verimleri ise, en düşük KOİ giderim verimi TiO_2 katalizöründe (%17), en yüksek verim ise $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ karışımında (%41) elde edilmiştir.



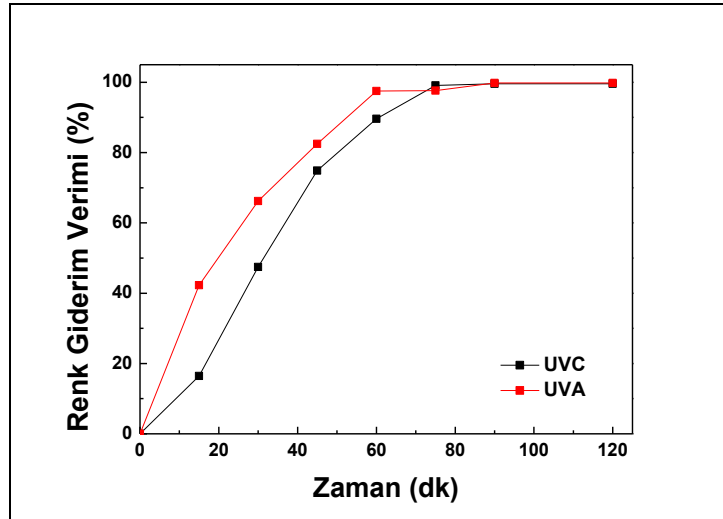
Şekil 4.4: AO 7 boyasının UVA ve a) Farklı katalizörler ile renk giderimi, b) KOİ giderim verimi.

Şekil 4.1(a), 4.2(a), 4.3(a) ve 4.4(a) incelendiği zaman RR 180, RO 16, AR 88 ve AO 7 boyları için ZnO katalizörünün TiO_2 katalizöründen renk gideriminde daha iyi sonuç verdiği görülmüş, ZnO 'in dört boya için de oksidasyonun başlangıç

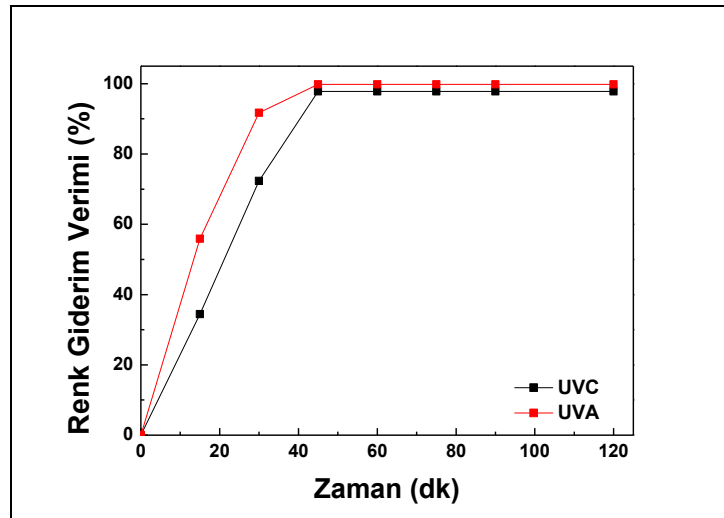
aşamasında daha hızlı sonuç verdiği gözlemlenmiştir. RR 180 boyasının diğer boya türlerine göre daha yüksek verimde ve hızda oksidasyona uğradığı gözlenmiştir.

4.1.2. UVC deneyleri

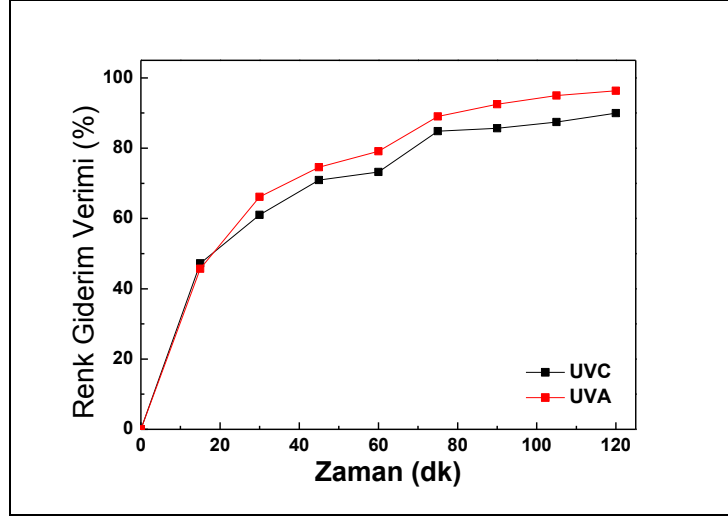
Katalizör çeşitlerinin renk giderim verimine etkilerinin incelenmesine göre, UVC lamba deneyleri ZnO katalizörü varlığında sürdürülmüştür. Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'e göre dört boya türünde de UVA ve UVC kıyaslaması ZnO katalizörü varlığında yapılmış, UVA verimlerinin AR-88 boyası haricindeki diğer üç boyada da daha iyi olduğu görülmüştür.



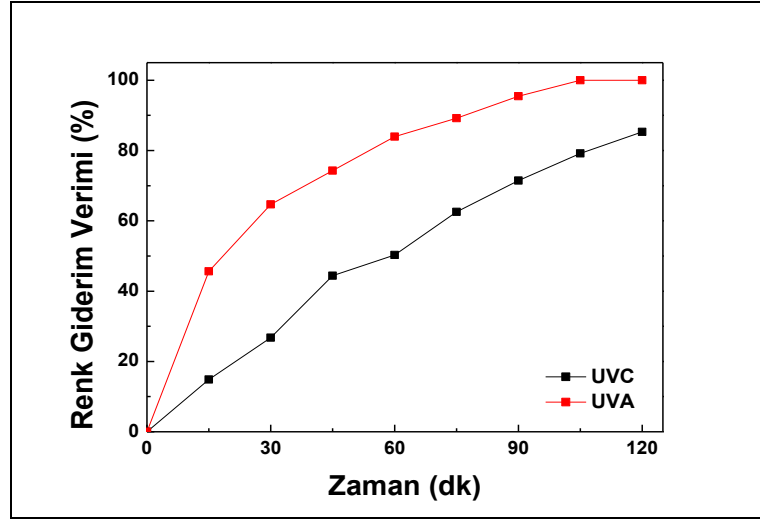
Şekil 4.5: UVA ve UVC'nin RO-16 boyasında boya giderim verimi karşılaştırması.



Şekil 4.6: UVA ve UVC'nin RR-180 boyasında boya giderim verimi karşılaştırması.



Şekil 4.7: UVA ve UVC'nin AR-88 boyasında boya giderim verimi karşılaştırması.



Şekil 4.8: UVA ve UVC'nin AO-7 boyasında boya giderim verimi karşılaştırması.

Fotokatalitik oksidasyonda iki farklı tür dalga boyunda ışımaya yapan UVA ve UVC lambalar kullanılmıştır. UVA ve UVC lambalar kıyaslandığında, UVA dalga boyunda UVC kadar verim elde edildiği gözlenmiş ve reaksiyonun başlangıç aşamalarında UVA daha iyi sonuçlar vermiştir. Amaç güneş enerjisinden yararlanmak olduğu için UVA lambaları ile sistemin sonraki aşamaları tamamlanmıştır.

Katalizör türleri olarak iki tür yarı iletken ve bunların karışımı kullanılmıştır. TiO_2 'in literatürde kullanımı oldukça yaygındır. Ancak son zamanlarda ZnO de yaygın ve etkili olarak kullanılmıştır [Yassitepe vd., 2008]. ZnO 'in daha ekonomik ve ülkemizde üretimi olması açısından ZnO 'in kullanımı hedeflenmiştir ve iki

katalizörün verim kıyaslamaları yapılmıştır. ZnO 'in verimleri TiO₂ kadar iyi sonuç vermiştir. ZnO her dört boya türünde reaksiyonun başlangıç aşamasında daha hızlı sonuç vermiştir. Deneylerin membran distilasyon aşamalarında ZnO katalizörünün konsantrasyonu 1 g/L olarak seçilmiştir.

Deneyler sırasında sistemin pH, sıcaklık ve boya konsantrasyonu değişimleri 15 dakikalık periyotlarla kaydedilmiş, başlangıç ve deney sonu alınan numunelerde KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değerleri ölçülmüştür.

Analizler sonucunda KOİ giderimi renk giderimine göre düşük kalmaktadır ve daha uzun süreye ihtiyaç vardır.

Deneyisel çalışmalar kapsamında boya konsantrasyonu 100 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Yapılan ön denemeler neticesinde 100 mg/L konsantrasyonunda RR 180 boya çözeltisinde RO 16, AR 88 ve AO 7 boya çözeltilerine göre daha iyi sonuçlar elde edildiğinden, daha sonraki çalışmalara RR 180 boyası ile devam edilmiştir.

4.2. Fotokatalitik Membran Distilasyon Prosesi

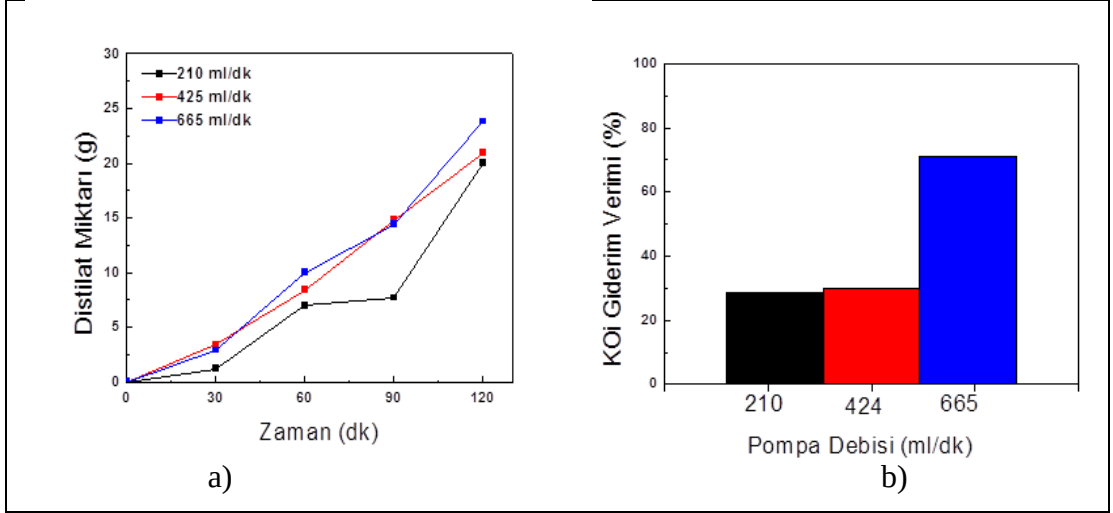
Fotokatalitik proses aşamasında belirlenen 100 mg/L konsantrasyonda RR 180 boya çözeltisi, 1 g/L ZnO yükü ve UVA lambalar optimum değerler olarak membran distilasyon ünitesi sisteminde kullanılmıştır. Ancak fotokatalitik proses ile beraber membran distilasyon ünitesi sisteme eklendiğinde kullanılan toplam 500 mL çözelti hacmi yetersiz kalmış ve aynı konsantrasyonda 700 mL boya çözeltisi ile çalışılmıştır. Boya çözeltisinin bir kısmının membran modülü içerisinde yer alması, bir kısmının ise distilat olarak toplanması dolayısı ile başlangıçtaki çözelti hacmi sistemin sirkülasyonunun dengelenmesi nedeniyle membran distilasyon ünitesinin besleme çözelti hacmi 700 mL olarak belirlenmiştir.

Fotokatalitik ön işlemden 700 mL hacminde 100 mg/L boya konsantrasyonunda RR 180 boya çözeltisi 1 saat boyunca UVA ışığı altında 1 g/L ZnO katalizörü kullanılarak işleme tabi tutulmuştur. Membran distilasyon ünitesinde yapılan bütün deneylerde membran distilasyon işleminden önce bu aşama aynı şekilde ele alınmıştır. Membran distilasyon aşamasında sırasıyla üç farklı membran tipi kullanılmıştır: PP (polypropylene), PVDF (polivinildiflorid), PTFE (politetrafluoetilen). Bu membranların 0.45 µm ve 0.22 µm gözenek çaplı çeşitleri mevcuttur ve öncelikle 0.45 µm olan polipropilen membran ile ön denemeler yapılmıştır.

1 saatlik fotokatalitik ön aşamadan sonra fotokatalitik reaktör ile membran ünitesi arasında peristaltik pompa kullanılarak çeşitli hızlarda ve sıcaklıklarda sirkülasyon gerçekleştirilmiştir. Membran modülünün sirkülasyon yapılmayan süzüntü tarafından soğuk hava üflenmiş ve vakum yapılarak kondenser aracılığıyla distilat toplanmıştır. Toplanan distilat ağırlığı zaman itibariyle ölçülmüş ve distilatın iletkenliği ile KOİ değerleri belirlenmiştir.

4.2.1. Membran Türleri

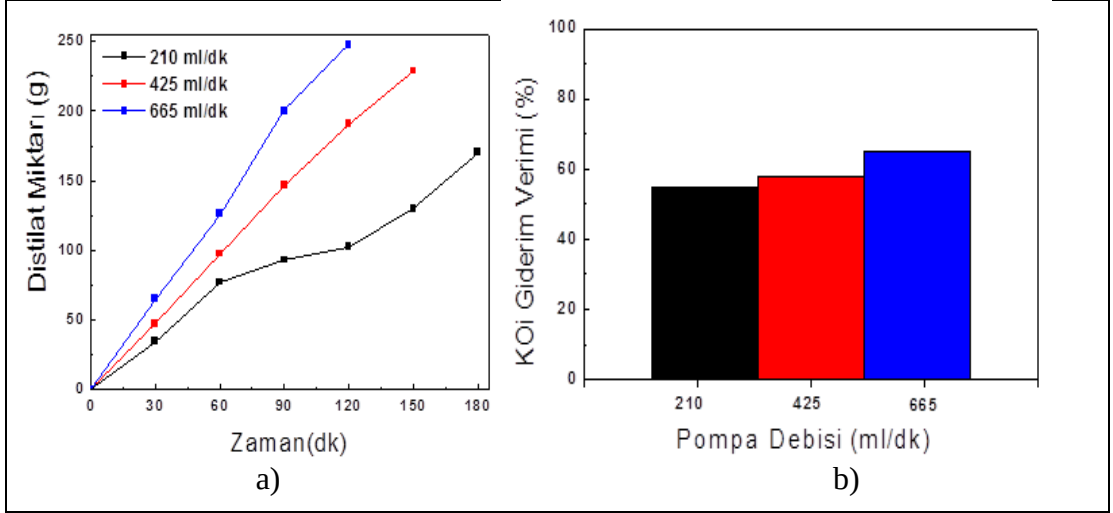
Fotokatalitik prosese tabi tutulan boya çözeltisi öncelikle polipropilen (PP) hidrofob yapıdaki 0.45 μm gözenek çaplı membrandan 3 farklı debide (210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk) ve 40°C sıcaklıkta 2 saat boyunca geçirilmiştir. Membran distilasyon ünitesinde distilat miktarları terazi ile ölçülmüştür. Çalışmalar, öncelikle süzüntü tarafına soğuk hava üflemesi uygulanmadan, daha sonra ise soğuk hava üflemesi yapılarak iki aşamada yürütülmüştür. Soğuk hava üflemesi 5°C'deki soğutma banyosuna yerleştirilen bakır spiral borudan havanın belirli hızda geçirilerek membran distilasyon ünitesinin süzüntü tarafına verilmiştir. Şekil 4.9(a)'da üç farklı debide sirküle ettirilen boya çözeltisinin süzüntü tarafına soğuk hava üflemesi uygulanmadan zamana karşı toplanan distilat miktarı gösterilmektedir. Şekil 4.9(a)'dan da görüldüğü üzere sıvının sirkülasyon debisinin artırılması toplanan distilat miktarını arttırmıştır. 210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk debilerde sırasıyla 20 g, 21 g, 24 g distilat toplanmıştır. Sirkülasyon hızının düşmesi, çözünmüş maddelerin membran yüzeyinde birikmesine ve buna bağlı olarak zamanla sıcaklık polarizasyonuna ve kütle transfer direncinin artmasına neden olmuştur. Şekil 4.9(b)'de ise polipropilen membranda (0.45 μm) farklı debilerde elde edilen distilatın KOİ sonuçları verilmektedir. KOİ verimi 210 mL/dk debide %28.5, 425 mL/dk debide %30.1 ve 665 mL/dk debide ise %71 olarak hesaplanmıştır. PP membranda 210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk debilerde ölçülen iletkenlik değerleri ise sırasıyla 45 $\mu\text{S/cm}$, 36 $\mu\text{S/cm}$, 43 $\mu\text{S/cm}$ 'dir.



Şekil 4.9: PP membranda (0.45 μ m) farklı debilerde a) Toplanan distilat miktarı, b) Elde edilen distilatın KOİ giderim verimi.

Deney şartları: 700 mL 100 mg/L RR-180, UVA, 1g/L ZnO, besleme sıcaklığı 40°C, süzüntü sıcaklığı 25°C.

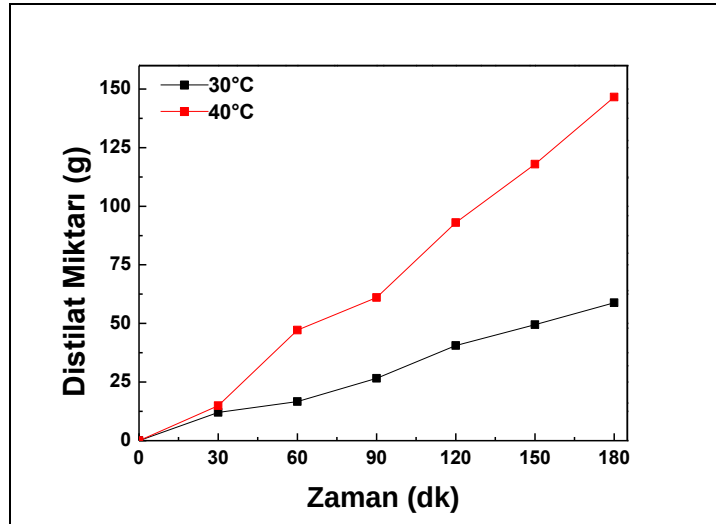
Bu deney seti membran modülünün süzüntü tarafına soğuk hava üfleyerek gerçekleştirilmiştir. Membran distilasyon modülünün süzüntü tarafından 5°C'lik soğuk hava verilerek besleme tarafı ile sıcaklık farkı sağlanmıştır. 665 mL/dk pompa debisinde deneyin 120. dakikada ve 425 mL/dk pompa debide yapılan deneyin 150. dakikada kesilmesinin nedeni haznede besleme çözeltisinin kalmamasıdır (Şekil 4.10(a)). Membran modülü içinden geçen besleme çözeltisinin hızı pompa ile artırıldıkça, toplanan distilat miktarının da arttığı gözlenmiştir. Membranın her iki tarafında sıcaklık farkının oluşturulması kütle transferini arttırmıştır. Bir diğer nedeni ise sıvı hızının artmasıyla membran yüzeyinde oluşan türbülans koşullar kütle transfer direncini azaltmış ve daha fazla distilatın toplanmasını sağlamıştır. Ayrıca hızın artması membran yüzeyinde meydana gelebilecek kirlenmeyi de azaltmıştır. Şekil 4.10(b)'de ise KOİ giderim verimi gösterilmektedir. KOİ giderim verimi 210 mL/dk debide %55, 425 mL/dk debide %58 ve 665 mL/dk debide ise %65 olarak bulunmuştur. PP membranda 210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk debilerde ölçülen iletkenlik değerleri ise sırasıyla 123 μ S/cm, 127 μ S/cm, 135 μ S/cm'dir.



Şekil 4.10: PP membranda (0.45 μ m) farklı debilerde a) Toplanan distilat miktarı ve b) Elde edilen distilatın KOİ giderim verimi.

Deney şartları: 700 mL 100 mg/L RR-180, UVA, 1g/L ZnO, besleme sıcaklığı 40°C, süzöntü sıcaklığı 5°C.

Sıcaklık etkisini belirlemek amacıyla besleme çözeltisi 2 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Boya çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (30°C ve 40°C) 210 mL/dk debide polypropylene (0.45 μ m) membrandan geçirilerek elde edilen distilat miktarı Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi besleme çözeltisinin sıcaklığı azalınca toplanan distilat miktarı 147 g’dan 59 g’a azalmıştır.

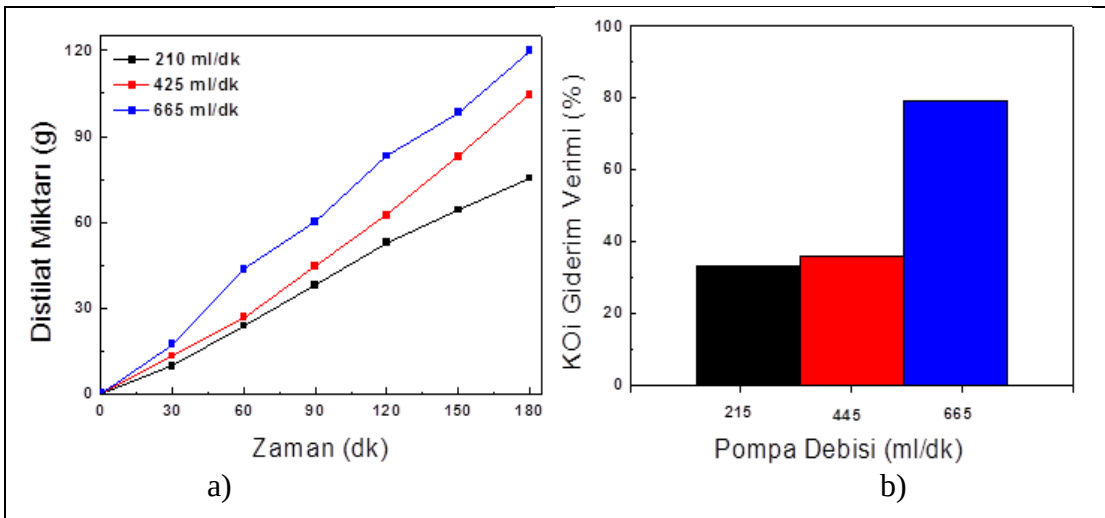


Şekil 4.11: PP membran (0.45 μ m), farklı sıcaklıklardaki besleme çözeltisinin zamana göre ölçülen distilat miktarı.

Deney şartları: 700 mL 100 mg/L RR-180, UVA, 1 g/L ZnO, sirkülasyon debisi 210 mL/dk, süzöntü sıcaklığı 5°C.

PP 0.45 µm gözenek çaplı membrandan 210 mL/dk debide geçirilen boya çözeltilerinin iki farklı besleme sıcaklığında distilat toplanmıştır. Deney verilerine göre, sıcaklık arttıkça toplanan distilat miktarının da arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla buharlaşma da artmaktadır. Bunun yanı sıra deneyler sırasında 30°C'nin altına UVA lamba etkisi ile inilememiş, 40°C'nin üzerine de enerji sarfıyatı nedeniyle çıkılmamıştır.

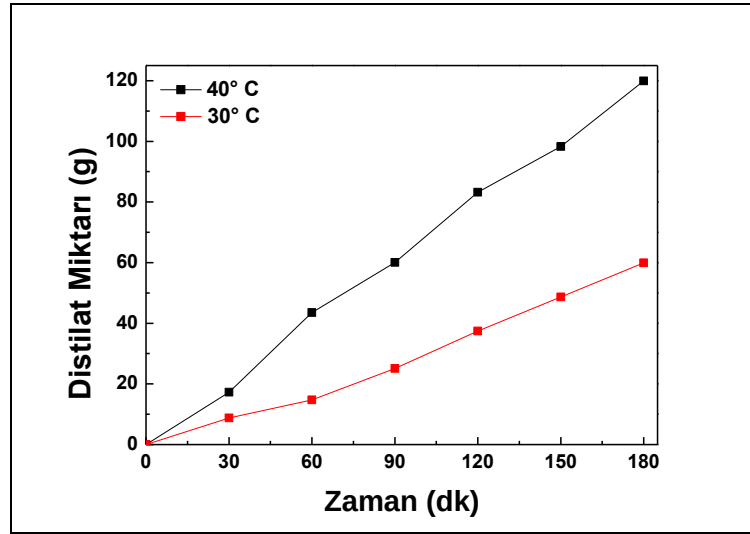
Fotokatalitik prosese tabi tutulan boya çözeltisi Polytetrafluoroethylene (PTFE) hidrofob yapıdaki 0.45 µm gözenek çaplı membrandan 3 farklı debide (210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk) ve 40°C sıcaklıkta 3 saat boyunca geçirilmiştir. Çalışmalar, süzöntü tarafına soğuk hava üflemesi (5°C) yapılarak yürütülmüştür. Şekil 4.12(a)'da üç farklı debide sirküle ettirilen boya çözeltisinin zamana karşı toplanan distilat miktarı gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere sıvının sirkülasyon debisinin artırılması toplanan distilat miktarını arttırmıştır. 210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk debilerde sırasıyla 75 g, 105 g, 120 g distilat toplanmıştır. Şekil 4.12(b)'te ise PTFE membranda (0.45 µm) farklı debilerde elde edilen distilatın KOİ sonuçları verilmektedir. KOİ verimi 210 mL/dk debide %33, 425 mL/dk debide %36 ve 665 mL/dk debide ise %79 olarak hesaplanmıştır. PTFE membranda 210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk debilerde ölçülen iletkenlik değerleri ise sırasıyla 100 µS/cm, 106 µS/cm, 115 µS/cm'dir.



Şekil 4.12: PTFE membranda (0.45 µm) a) Farklı debilerde toplanan distilat miktarı, b) Elde edilen distilatın KOİ giderim verimi.

Deney şartları: 700 mL 100 mg/L RR-180, UVA, 1 g/L ZnO, besleme sıcaklığı 40°C, süzöntü sıcaklığı 5°C.

PTFE membranda sıcaklık etkisini belirlemek amacıyla besleme çözeltisi 2 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Boya çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (30°C ve 40°C) 210 mL/dk debide PTFE (0.45 µm) membrandan geçirilerek elde edilen distilat miktarı Şekil 4.13'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi besleme çözeltisinin sıcaklığı azalınca toplanan distilat miktarı 120 g'dan 60 g'a azalmıştır.

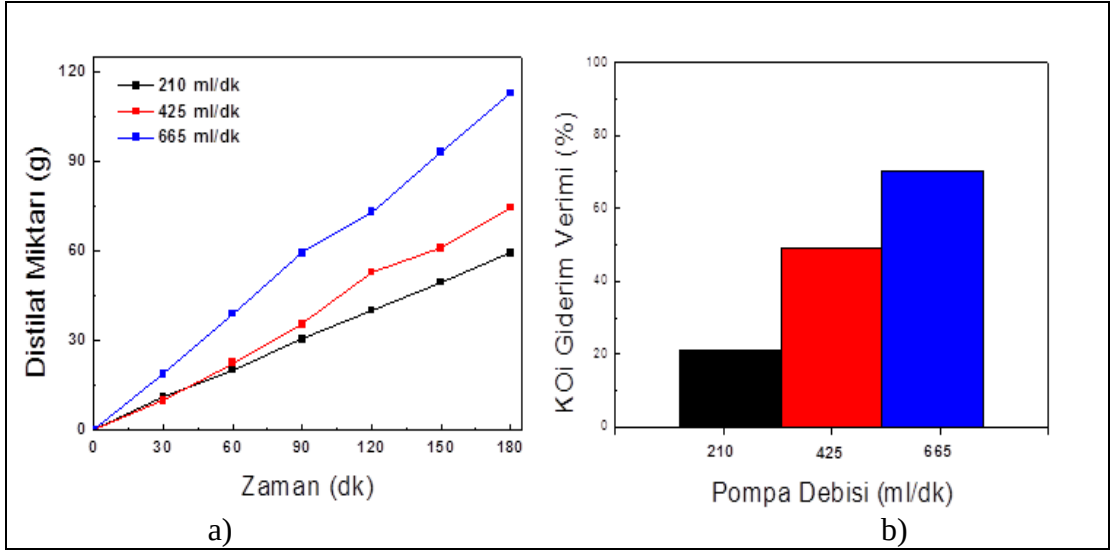


Şekil 4.13: PTFE membran (0.45 µm), farklı sıcaklıklarda 210 mL/dk debide geçirilen besleme çözeltisinin zamana göre ölçülen distilat miktarı.

Deney şartları: 700 mL 100 mg/L RR-180, UVA, 1 g/L ZnO, besleme sıcaklığı 30°C ve 40°C, süzöntü sıcaklığı 5°C.

Fotokatalitik prosese tabi tutulan boya çözeltisi polivinildiflorid (PVDF) hidrofob yapıdaki 0.45 µm gözenek çaplı membrandan 3 farklı debide (210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk) ve 40°C sıcaklıkta 3 saat boyunca geçirilmiştir. Çalışmalar, süzöntü tarafına soğuk hava üflemesi (5°C) yapılarak yürütülmüştür. Şekil 4.14(a)'da üç farklı debide sirküle ettirilen boya çözeltisinin zamana karşı toplanan distilat miktarı gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere sıvının sirkülasyon debisinin artırılması toplanan distilat miktarını arttırmıştır. 210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk debilerde sırasıyla 59 g, 75 g, 113 g distilat toplanmıştır. Şekil 4.14(b)'da ise PVDF membranda (0.45 µm) farklı debilerde elde edilen distilatın KOİ sonuçları verilmektedir. KOİ verimi 210 mL/dk debide %21, 425 mL/dk debide %49 ve 665 mL/dk debide ise %70 olarak hesaplanmıştır. PVDF membranda 210 mL/dk, 425

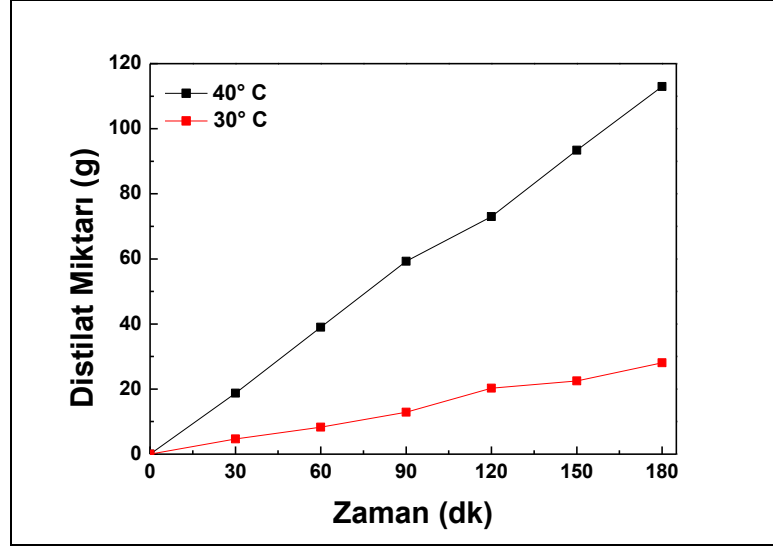
mL/dk, 665 mL/dk debilerde ölçülen iletkenlik değerleri ise sırasıyla 148 μ S/cm, 92 μ S/cm, 109 μ S/cm'dir.



Şekil 4.14: PVDF membranda (0.45 μ m) a) Farklı debilerde toplanan distilat miktarı, b) Elde edilen distilatın KOİ giderim verimi.

Deney şartları: 700 mL 100 mg/L RR-180, UVA, 1g/L ZnO, besleme sıcaklığı 40°C, süzöntü sıcaklığı 5°C.

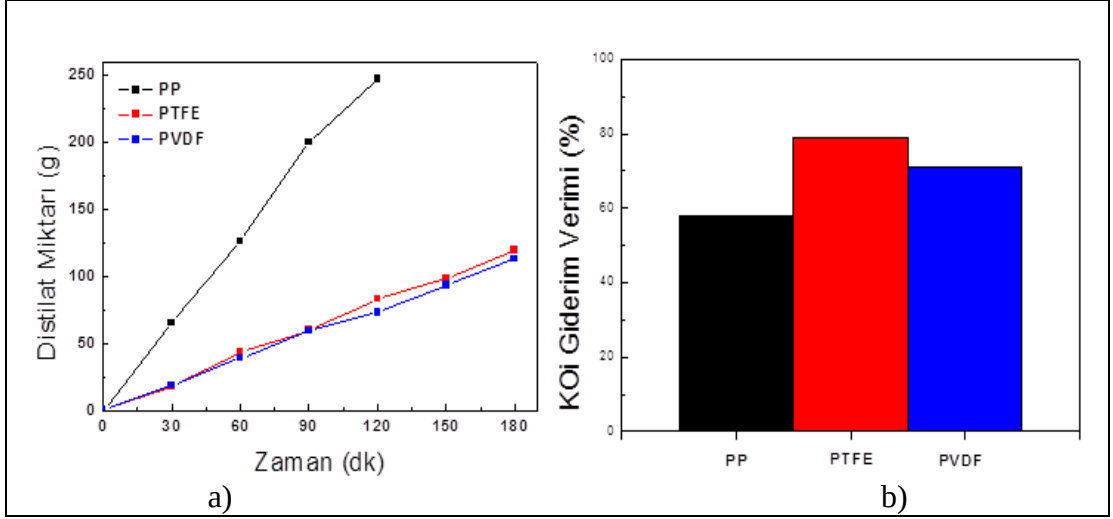
PVDF membranda sıcaklık etkisini belirlemek amacıyla besleme çözeltisi 2 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Boya çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (30°C ve 40°C) 210 mL/dk debide PVDF (0.45 μ m) membrandan geçirilerek elde edilen distilat miktarı Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi besleme çözeltisinin sıcaklığı azalınca toplanan distilat miktarı 113 g'dan 28 g'a azalmıştır.



Şekil 4.15: PVDF membran (0.45 μm), farklı sıcaklıklarda 210 mL/dk debide geçirilen besleme çözeltisinin zamana göre ölçülen distilat miktarı.

Deney şartları: 700 mL 100 mg/L RR-180, UVA, 1 g/L ZnO, besleme sıcaklığı 30°C ve 40°C, süzöntü sıcaklığı 5°C.

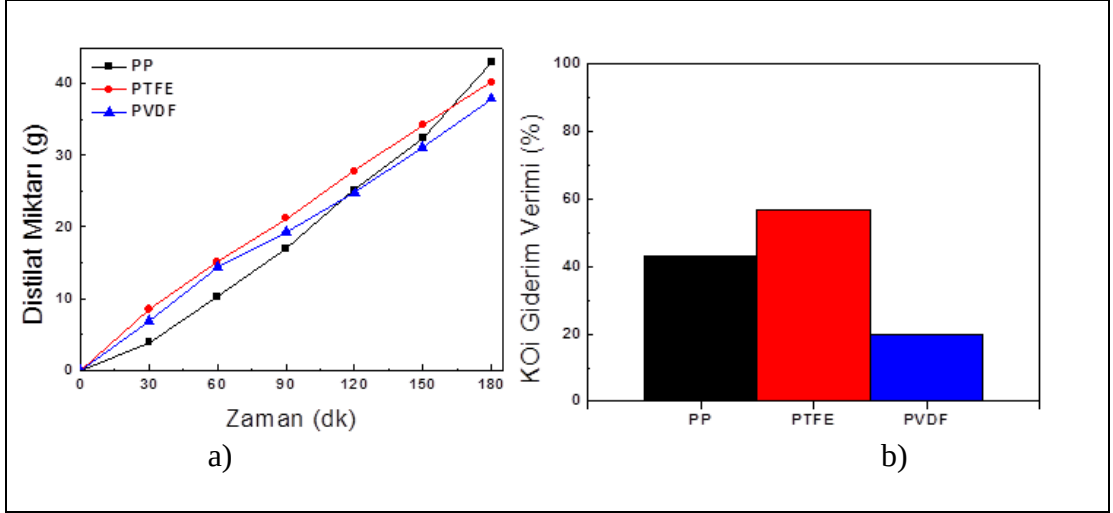
0.45 μm PP, PTFE, PVDF membranları ile yapılan 665 mL/dk debide geçirilen deneylerden elde edilen distilat miktarları Şekil 4.16(a)'da karşılaştırılmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere PP membrandan toplanan distilat miktarı PTFE ve PVDF membranlardan yaklaşık iki kat daha fazladır. Membran cinsinin membran distilasyon prosesinde önemli olduğu görülmüştür. KOİ giderim verimleri karşılaştırıldığı zaman ise PTFE membranın PVDF ve PP membranlardan daha iyi olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.16(b)). KOİ verimi 665 mL/dk debide PP için %58, PTFE için %79 ve PVDF için %71 olarak bulunmuştur. PP, PTFE, PVDF membranlarda 665 mL/dk debilerde ölçülen iletkenlik değerleri ise sırasıyla 135 $\mu\text{S/cm}$, 115 $\mu\text{S/cm}$, 109 $\mu\text{S/cm}$ 'dir.



Şekil 4.16: PP, PTFE ve PVDF (0.45µm) membranların 665 mL/dk debide a) Zamanla toplanan distilat miktarı, b) KOİ giderim verimleri.

Deney şartları: 700 mL 100 mg/L RR-180, UVA, 1 g/L ZnO, besleme sıcaklığı 40°C, süzöntü sıcaklığı 5°C.

Membran gözenek çapının distilasyona etkisini belirlemek amacıyla 0.22 µm gözenek çaplı PP, PTFE, PVDF membranlar test edilmiştir. Membranlardan toplanan distilat miktarının sırasıyla PP>PTFE>PVDF olduğu Şekil 4.17(a)'dan görülmektedir. 665 mL/dk debide PP, PTFE, PVDF membranlardan sırasıyla 43 g, 40 g, 38 g distilat toplanmıştır. Şekil 4.17(b)'de ise farklı membranlardan (0.22 µm) sabit debide (665 mL/dk) elde edilen distilatların KOİ sonuçları verilmektedir. KOİ verimi PP, PTFE, PVDF membranlar için %43, %57, %20 olarak hesaplanmıştır. PP, PTFE, PVDF membranlarda ölçülen iletkenlik değerleri ise sırasıyla 48 µS/cm, 65 µS/cm, 23 µS/cm'dir.



Şekil 4.17: PP, PTFE ve PVDF (0.22 μ m) membranların 665 mL/dk debide a) Zamanla toplanan distilat miktarı, b) KOİ giderim verimleri.

Deney şartları: 700 mL 100 mg/L RR-180, UVA, 1g/L ZnO, besleme sıcaklığı 40°C, süzöntü sıcaklığı 5°C.

4.2.2. Tekstil Atıksuyu Deneyleri

Tekstil endüstrisinde redaktif yıkama prosesinden alınan atıksu numunesi, fotokatalitik membran distilasyon reaktörde çalışılmıştır. Distilasyonda PVDF 0.22 μ m'lik membran kullanılmıştır. %10 oranında seyreltilerek toplam 700 mL hacimde, 1 g/L ZnO katalizör ve besleme sıcaklığı 35°C, süzöntü sıcaklığı 5°C olacak şekilde 3 saat fotokatalitik membran distilasyon reaktörde 665 mL/dk debide çalışılmıştır. İlk 15 dakikanın sonunda renk giderimi gözlenmiştir. 3 saat sonunda toplam 62.5 g distilat toplanmıştır.

Redaktif yıkama atıksuyunun fotokatalitik membran distilasyon reaktörde ilk 15 dakika içerisinde renk giderimi gözlenmiştir. Tablo 4.1'de verildiği üzere, 436 nm'de absorbansı 0.119'dan 0.002'ye düşmüştür. 525 nm dalga boyunda absorbans değeri 0.091'den 0.001'e ve 620 nm dalga boyunda 0.028'den 0.001'e düştüğü görülmektedir.

Tablo 4.1: Redektif yıkamaya ait farklı dalga boylarında absorbens ölçümü.

Dalga boyu	Başlangıç Absorbans Değeri (0. saat)	Fotokatalitik Reaktör Sonrası Absorbans Değeri (1. saat)	Distilat Absorbans Değeri (3. saat)
436 nm	0.119	0.014	0.002
525 nm	0.091	0.013	0.001
620 nm	0.028	0.013	0.001

Redektif yıkama suyunun KOİ değeri 1400 mg/L olup, %10 oranında seyreltilerek sisteme verilmiştir. Sistemin başlangıcında atıksuyun KOİ değeri 142 mg/L ölçülmüş, fotokatalitik membran distilasyon reaktörden çıkan distilatın KOİ değeri 135 mg/L olarak hesaplanmıştır. Deney verilerine göre, KOİ giderim verimini arttırmak için, atıksuyun fotokatalitik membran distilasyon reaktörde daha uzun sürelerde çalışılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Tekstil endüstrisi kumaş boyama prosesi atıksuyu fotokatalitik membran distilasyon reaktörde çalışılmıştır. Atıksu seyreltilmeden toplam 700 mL hacimde, 1 g/L ZnO katalizör ve besleme sıcaklığı 35°C, süzöntü sıcaklığı 5°C olacak şekilde diğer denemelerden farklı olarak 4 saat fotokatalitik membran distilasyon reaktörde 665 mL/dk debide çalışılmıştır. Renk giderimi uzun sürdüğü için proses süresi uzatılmıştır. Toplamda 87.6 g distilat toplanmıştır.

Kumaş boyama atıksuyu fotokatalitik membran distilasyon reaktörde çalışılmış, 3 farklı dalga boyunda absorbens ölçümü yapılmıştır. Fotokatalitik oksidasyonun 2 saat olmasının nedeni, atıksuyun renginin 1 saatte giderilememesidir. Bu nedenle proses süresi 1 saat arttırılmıştır. 436 nm’de absorbens 0.770’den 0.248’e düşmüştür. 525 nm dalga boyunda absorbens değeri 1.107’den 0.133’e ve 620 nm dalga boyunda 0.221’den 0.024’e düştüğü Tablo 4.2’de görülmektedir.

Tablo 4.2: Kumaş boyamaya ait farklı dalga boylarında absorbens ölçümü.

Dalga boyu	Başlangıç Absorbans Değeri (0. saat)	Fotokatalitik Reaktör Sonrası Absorbans Değeri (2. saat)	Distilat Absorbans Değeri (4. saat)
436 nm	0.770	0.369	0.248
525 nm	1.107	0.211	0.133
620 nm	0.221	0.054	0.024

Kumaş boyama atıksuyunun başlangıç KOİ değeri 200 mg/L olup atıksu sisteme direkt verilmiştir. Fotokatalitik membran distilasyon reaktörden çıkan distilatın KOİ değeri 155 mg/L olarak hesaplanmıştır. Deney verilerine göre, KOİ giderim verimini arttırmak için, atıksuyun fotokatalitik membran distilasyon reaktörde daha uzun sürelerde çalışılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

- i) Ardışık ve hibrit olarak kullanılan fotokatalitik ve membran distilasyon proseslerinin ilk aşamasında fotokatalitik prosesin optimum koşulları belirlenmiş ve en iyi verimler ZnO katalizörü ve UVA ışığı kullanımında RR 180 boyası için elde edilmiştir. ZnO (1 g/L), TiO₂ (1 g/L) ve bu iki katalizör türünün yarı yarıya (0.5 - 0.5 g/L) yüklenerek kullanıldığı durumlarda AR 88, AO 7, RR 180 ve RO 16 reaktif boya türleri için ZnO katalizörünün en verimli sonuçları verdiği görülmüştür. ZnO her dört boya türü için de oksidasyonun başlangıç aşamasında daha iyi sonuç vermiştir. Ayrıca deney sonuçları RR 180 boyasının diğer boyalara göre daha yüksek verimde ve hızda oksidasyona uğradığını göstermiştir. Ancak her üç katalizör türünün denenmesinde de 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %100 boya giderim verimi elde edilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon aşamasında iki farklı tür dalga boyunda ışık yapan UVA ve UVC lambalar kıyaslandığında, her dört boya türü için de ZnO katalizörü varlığında UVA dalga boyunda UVC kadar verim elde edildiği gözlenmiş ve reaksiyonun başlangıç aşamalarında UVA'da daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Güneş enerjisi spektrumunda yer alan UVA'nın ekonomik verimliliğinden yararlanmak için UVA lambaları ile sistemin sonraki aşamaları tamamlanmıştır. Prosesin UVA lambalarla ve RR-180 boyası ile yapılan KOİ giderim verimleri kıyaslandığında ZnO katalizörü için % 81, TiO₂ için %72 bulunmuş ve en yüksek verim ise TiO₂-ZnO karışımında (%93) elde edilmiştir. Aynı şartlarda RO-16 boyası için KOİ verimleri sırasıyla TiO₂ katalizörü için %29, TiO₂-ZnO karışımı için %77 ve ZnO katalizörü için %66'dır. Aynı şartlarda AO-7 boyası için KOİ verimleri sırasıyla TiO₂ katalizörü için %17, TiO₂-ZnO karışımı için %41 ve ZnO katalizörü için %38'dir. AR-88 boyası içinse ZnO katalizörü için % 33, TiO₂ için %27, TiO₂-ZnO karışımında %17 elde edilmiştir. Fotokatalitik oksidasyonu aşamalarında pH değişimi katalizör ve boya türüne bağlı olarak 4 - 7.5 aralığında kalmıştır. Sıcaklık ise 1 saat içinde boya ve katalizör türünden bağımsız olarak ortam sıcaklığından başlayarak 35°C'lere kadar artmıştır ve bu, membran distilasyon aşamasında uygun bir sıcaklıktır.
- ii) Tez çalışmasının ikinci aşamasında fotokatalitik ve membran distilasyon sisteminin ardışık ve hibrit kullanımı devreye sokulmuş ve membran ünitesinde çeşitli gözenek çapındaki polypropylene (PP), polytetrafluoroethylene (PTFE) ve polivinildifloride (PVDF) membranlar kullanılarak ön aşamadan (fotokatalitik

proses) geçen boyar madde çözeltileri 30°C ve 40°C’de üç farklı debide geçirilmiştir. Çalışmalar, distilatın oluşup toplandığı tarafa soğuk hava üflemesi (5°C) yapılarak yürütülmüştür. Ön aşamadan gelen çözelti ilk olarak PP (0.45µm) membran yerleştirilmiş modul içinden çeşitli debilerde geçirilmiş ve debi arttırıldıkça, toplanan distilat miktarının da arttığı gözlenmiştir. Membranın her iki tarafında sıcaklık farkının oluşturulması kütle transferini arttırmıştır. Bir diğer nedeni ise sıvı hızının artmasıyla membran yüzeyinde oluşan türbülans koşullar kütle transfer direncini azaltmış ve daha fazla distilatın toplanmasını sağlamıştır. Ayrıca hızın artması membran yüzeyinde meydana gelebilecek kirlenmeyi de azaltmıştır. KOİ giderim verimi 210 mL/dk debide %55, 425 mL/dk debide %58 ve 665 mL/dk debide ise %65 olarak bulunmuştur. Sıcaklık etkisini belirlemek amacıyla ön aşamadan gelen çözelti 2 farklı sıcaklıkta (30°C ve 40°C) 210 mL/dk debide PP (0.45 µm) membrandan geçirildiğinde elde edilen distilat miktarının sıcaklığın azalmasıyla 147 g’dan 59 g’a düştüğü görülmüştür. Ön aşamadan geçen boya çözeltisi aynı şekilde PTFE (0.45µm) membran yerleştirilmiş modülden 3 farklı debide (210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk) ve 40°C sıcaklıkta 3 saat boyunca geçirilmiş ve sirkülasyon debisinin artmasıyla sırasıyla 75 g, 105 g, 120 g distilat toplanmıştır. KOİ verimleri ise sırasıyla %33, %36 ve %79 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde PTFE (0.45µm) membranda sıcaklık etkisini belirlemek amacıyla besleme çözeltisi 2 farklı sıcaklıkta (30°C ve 40°C) ve 210 mL/dk debide membrandan geçirildiğinde toplanan distilat miktarının besleme çözeltisinin sıcaklığı azaldıkça 120 g’dan 60 g’a azaldığı görülmüştür.

iii)Fotokatalitik prosese tabi tutulan boya çözeltisi polivinildiflorid (PVDF) hidrofob yapıdaki 0.45 µm gözenek çaplı membrandan 3 farklı debide (210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk) ve 40°C sıcaklıkta 3 saat boyunca geçirilmiştir. Çalışmalar, süzüntü tarafına soğuk hava üflemesi (5°C) yapılarak yürütülmüştür. Üç farklı debide (210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk) sirküle ettirilen boya çözeltisinin zamana karşı toplanan distilat miktarı hesaplanmıştır. Sonuçlara göre, sıvının sirkülasyon debisinin arttırılması toplanan distilat miktarını arttırmıştır. 210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk debilerde sırasıyla 59 g, 75 g, 113 g distilat toplanmıştır. PVDF membranda (0.45 µm) farklı debilerde elde edilen distilatın KOİ sonuçları verilmektedir. KOİ verimi 210 mL/dk debide %21, 425 mL/dk debide %49 ve 665 mL/dk debide ise %70 olarak hesaplanmıştır. PVDF membranda 210 mL/dk, 425 mL/dk, 665 mL/dk debilerde ölçülen iletkenlik

değerleri ise sırasıyla 148 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 92 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 109 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir. PVDF membranda sıcaklık etkisini belirlemek amacıyla besleme çözeltisi ile 2 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Boya çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (30°C ve 40°C) 210 mL/dk debide PVDF (0.45 μm) membrandan geçirilerek elde edilen distilat miktarı besleme çözeltisinin sıcaklığı azalınca 113 g'dan 28 g'a azalmıştır.

iv) 0.45 μm PP, PTFE, PVDF membranları ile yapılan 665 mL/dk debide geçirilen deneylerden elde edilen distilat miktarları karşılaştırılmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere PP membrandan toplanan distilat miktarı PTFE ve PVDF membranlardan yaklaşık iki kat daha fazladır. Membran cinsinin membran distilasyon prosesinde önemli olduğu görülmüştür. KOİ giderim verimleri karşılaştırıldığı zaman ise PTFE membranın PVDF ve PP membranlardan daha iyi olduğu gözlenmiştir. KOİ verimi 665 mL/dk debide PP için %58, PTFE için %79 ve PVDF için %71 olarak bulunmuştur. PP, PTFE, PVDF membranlarda 665 mL/dk debilerde ölçülen iletkenlik değerleri ise sırasıyla 135 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 115 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 109 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir.

v) Membran gözenek çapının distilasyona etkisini belirlemek amacıyla 0.22 μm gözenek çaplı PP, PTFE, PVDF membranlar test edilmiştir. Membranlardan toplanan distilat miktarının sırasıyla PP>PTFE>PVDF olduğu gözlenmiştir. 665 mL/dk debide PP, PTFE, PVDF membranlardan sırasıyla 43 g, 40 g, 38 g distilat toplanmıştır. Farklı membranlardan (0.22 μm) sabit debide (665 mL/dk) elde edilen distilatların KOİ sonuçları verilmektedir. KOİ verimi PP, PTFE, PVDF membranlar için %43, %57, %20 olarak hesaplanmıştır. PP, PTFE, PVDF membranlarda ölçülen iletkenlik değerleri ise sırasıyla 48 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 65 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 23 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir.

vi) Fotokatalitik proses sonrası gerçekleştirilen membran distilasyon prosesi KOİ giderim verimlerine istenilen düzeyde olumlu bir etki oluşturmamıştır. Bunun nedeni, fotokatalitik proses sonrası parçalanmış ve dolayısıyla renk giderim verimi sağlanan boyar madde çözeltileri buhar basınçları düşük daha büyük moleküllü organik maddelere parçalanmışlardır. Bu moleküller latent ısı yüksek su molekülleri ile kıyaslandığında daha yüksek buhar basıncı gösterirler ve membran ara yüzeyinde daha kolay geçme özelliğini sağlamışlardır. Dolayısıyla toplanan distilatta daha yüksek konsantrasyon oluşturmuşlardır. Bunu aşmak için fotokatalitik prosesin daha uzun sürelerde çalıştırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., (1999), "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery", *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Buscio V., Brosillon S., Mendret J., Crespi M., Bouzan C. G., (2015), "Photocatalytic Membrane Reactor for the Removal of C.I. Disperse Red 73", *Materials*, 8-6, 3633-3647.
- Başer İ., İnancı Y., (1990), "Boyar Madde Kimyası", *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları*, 47-52, 35-37, 90-187.
- Carlhell C. M., Barclay S. J., Naidoo N., Buckley C. A., Mulholland D. A., Senior E., (1995), "Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye Under Anaerobic Conditions", *Water(SA)*, 21, 61-69.
- Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C., (2010), "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Research*, 44, 2997-3027.
- Criscuoli A., Zhong J., Figoli A., Carnevale M. C., Huang R., Drioli E., (2008), "Treatment of dye solutions by vacuum membrane distillation", *Water Research*, 42, 5031-5037.
- Drioli E., Calabro V., Wu Y., (1986), "Microporous membranes in membrane distillation", *Pure and Applied Chemistry*, 58 (12), 1657-1662.
- Drioli E., Wu Y., Calabro V., (1987), "Membrane distillation in the treatment of aqueous solutions", *Journal of Membrane Science*, 33 (3), 277-284.
- El-Bourawi M. S., Ding Z., Ma R., Khayet M., (2006), "A framework for better understanding membrane distillation separation process review", *Journal of Membrane Science*, 285 (1-2), 4-29.
- Fane A. G., Schofield R. W., Fell C. J. D., (1987), "The efficient use of energy in membrane distillation", *Desalination*, 64, 231-243.
- Findley M. E., (1967), "Vaporization through porous membranes", *Industrial&Engineering Chemical Process Design and Development*, 6, 226.
- FuY., Viraraghavan T., (2002), "Removal of congo red from an aqueous solution by fungus aspergillus niger", *Advances in Environmental Research*, 7, 239-247.
- Ganiyu S. O., Van Hullebusch E. D., Cretin M., Esposito G., Oturan M. A., (2015), "Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review", *Separation and Purification Technology*, 156, 891-914.

Gostoli C., Sarti G. C., (1987), "Thermally driven mass transport through porous membranes, Synthetic Polymeric Membranes", Walter de Gruyter & Co., pp. 515-529.

Hogan P. A., Sudijto, Fane A. G., Morrison G. L., (1991), "Desalination by solar heated membrane distillation", Desalination, 81, 81-90.

Huo Y., Xie Z., Wang X., Li H., Hoang M., Caruso R. A., (2013), "Methyl orange removal by combined visible-light photocatalysis and membrane distillation", Dyes and Pigments, 98 (1), 106-112.

Jönsson, A. S., Wimmerstedt R., Harrysson A. C., (1985), "Membrane distillation - a theoretical study of evaporation through microporous membranes", Desalination, 56, 237-249.

Kapdan İ. K., Kargı F., (2000), "Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi", Turkish Journal of Engineering and Environmental Science, 24, 161-169

Lau W. J., Ismail A. F., (2009), "Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control - a review", Desalination, 245, 321-348.

Mercimek, H.A., (2007), "Trametes Versicolor'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A. W., (2007), "Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation-effectiveness of removal of three azo dyes from water", Catalysis Today, 129, 3-8.

Mozia, S., Toyoda M., Inagaki M., Tryba B., Morawski A. W., (2007), "Application of carbon-coated TiO₂ for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor", Journal of Hazardous Materials, 140 (1-2), 369-375.

Mozia S., Morawski A.W., (2009), "Integration of photocatalysis with ultrafiltration or membrane distillation for removal of azo dye direct green 99 from water", Journal of Oxidation Technologies, 12, 1.

Mozia S., Morawski A. W., Toyoda M., Tsumura T., (2009), "Effect of process parameters on photodegradation of acid yellow 36 in a hybrid photocatalysis-membrane distillation system", Chemical Engineering Journal, 150, 152-159.

Mozia, S., Morawski A. W., Toyoda M., Tsumura T., (2009), "Integration of photocatalysis and membrane distillation for removal of mono- and poly-azo dyes from water", Desalination, 250 (2), 666-672.

Mozia S., (2010), "Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment", Separation and Purification Technology, 73, 71-91.

Mozia S., Darowna D., Szymanski K., Grondzewska S., Borchert K., Wrobel R., Morawski A. W., (2014), "Performance of two photocatalytic membrane reactors for treatment of primary and secondary effluents", *Catalysis Today*, 236, 135-145.

Nishimura A., Okano Y., Hirota M., Hu E., (2011), "Effect of preparation condition of TiO₂ film and experimental condition on CO₂ reduction performance of TiO₂ photocatalyst membrane reactor", *International Journal of Photoenergy*, Volume 2011 (2011), Article ID 305650, 14 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2011/305650>.

Özcan Y., (1984), "Tekstil elyaf ve boyama tekniği", İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 3176 (60), Fatih Yayınevi, İstanbul.

Özgürses M. T., (2003), "Elektrokoagülasyon ile reaktif tekstil boya çözeltilerinin arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Philips D., (1996), "Enviromentally friendly, productive and realiable: Prioritied for cotton dyes and dyeing processes", *Journal of the Society of Dyers Colourists*, 12, 183-186.

Qu D., Qiang Z., Xiao S., Liu Q., Lei Y., Zhou T., (2014), "Degradation of reactive black 5 in a submerged photocatalytic membrane distillation reactor with microwave electrodeless lamps as light source", *Separation and Purification Technology*, 122, 54-59.

Rice E. W., Bridgewater L., (2012), "Standard methods for the examination of water and wastewater", 22nd, Baltimore: AWWA.

Rys P., Zollinger H., (1972), "Fundamentals of the chemistry and application of dyes, willey", London, 3-21, 160-183, 83.

Sarioğlu M., Dean C., (1998), "Tekstil atık sularından renk giderimi için UASB (yukarı akışlı çamur yatağı) reaktörünün kullanılması örneği", İstanbul Teknik Üniversitesi 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 37-42, Ayazağa, İstanbul, Türkiye 3-6 Haziran.

Swamy J., Ramsay J. A., (1999), "The evaluation of white-rot fungi in the decolorization of textile dyes enzyme", *Microbial Technology*, 24, 130-137.

Schofield R. W., Fane A. G., Fell C. J. D., (1987), "Heat and mass transfer in membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 33 (3), 299-313.

Şentürk E., (2004), "Dispers tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Tijani O. J., Fatoba O. O., Madzivire G., Petrik L. F., (2014), "A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water", *Water, Air and Soil Pollution*, 225-2102, 14-15.

Tomaszewska, M., (2000), "Membrane distillation-examples of applications in technology and environmental protection", Polish Journal of Environmental Studies, 9, 27-36.

Vandevivere P. C., Bianchi R., Versraete W., (1998), "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging Technologies", Chemical Technology Biotechnology, 72, 289-302.

Wang J., Sun X., Yuan Y., Chen H., Wang H., Hou D., (2016), "A novel microwave assisted photo-catalytic membrane distillation process for treating the organic wastewater containing inorganic ions", Journal of Water Process Engineering, 9, 1-8.

Weyl, P.K., (1967), "Recovery of demineralized water from saline waters", US Patent, 3, 340.

Yassitepe E., Yatmaz H. C., Öztürk C., Duran C., (2008), "Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 198 (1), 1-6.

Yatmaz H. C., Dizge N., Kurt M. S., (2017), "Combination of photocatalytic and membrane distillation hybrid processes for reactive dyes treatment", Environmental Technology, 38-21, 2743-2751.

Zhang X., Wang D. K., Da Costa J. C. D., (2014), "Recent progresses on fabrication of photocatalytic membranes for water treatment", Catalysis Today, 230, 47-54.

Zhao Z. P., Xu L., Shang X., Chen K., (2013), "Water regeneration from human urine by vacuum membrane distillation and analysis of membrane fouling characteristics", Separation and Purification Technology, 118, 369-376.

ÖZGEÇMİŞ

Merve Sezen KURT 1990 yılında İstanbul’da doğdu. 2008 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2012 yılında tamamlayarak, aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2015 yılına kadar Gebze Teknik Üniversitesi’nde Proje Asistanı olarak çeşitli projelerde çalışmıştır. 2015 yılından bu yana Aymer Çevre Danışmanlığı ve İş Güvenliği Hizmetleri Ltd. Şti.’de Çevre Danışmanı olarak çalışmakta olup, aynı zamanda 2016 yılında İş Sağlığı ve Güvenliği C Sınıfı Uzmanlığını almıştır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Yatmaz H. C., Dizge N., Kurt M. S., (2017), “Combination of photocatalytic and membrane distillation hybrid processes for reactive dyes treatment”, Environmental Technology, 38-21, 2743-2751.

Dizge N., Yatmaz H. C., Kurt M. S., (2016), “Integration of Photocatalytic and Membrane Distillation Hybrid Processes for Textile Wastewater Treatment”, International Conference on Environmental Science and Technology, 115-119, Belgrade, Serbia, 28 September-2 October.