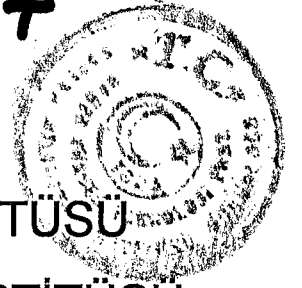


150257



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAR MADDELER VE TEKSTİL
ATIKSULARININ FOTOKİMYASAL
YÖNTEMLERLE ARITABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

150257

Abdurrahman AKYOL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

GEBZE

2004

Akduccahman...Aktal.....'ın tez çalışması, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .12../.01../2004.. tarih ve 2004/2.. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Genç...Müh...Bölümü..... Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Cumali KINACI

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12.02.2004. tarih ve 2004/7..... sayılı kararı.

İmza Mühür
Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU
GYTE Mühendislik ve Fen Bil.
Enstitüsü Müdür Yardımcısı

ÖZET

Ticari bir tekstil boyası olan azo reaktif Remazol Red RR'nin sulu çözeltisinin fotokatalitik oksidasyon metodu ile kesikli tip kuartz reaktörde suni ışıkla(UV-C) renk giderimi araştırıldı. Kataliz olarak çeşitli yarıiletken metal oksitler kullanıldı. Renk giderme verimliliği ve reaksiyon hızı, boyar madde konsantrasyonunun spektrofotometrik olarak absorbans ölçümleriyle takip edildi. Deneylerde, katalizör türü, katalizör tane boyutu, katalizör miktarı, yardımcı katalizör ilavesi, hava debisi, pH, boya konsantrasyonu ışık şiddeti ve kokatalizör Fe^{3+} ilavesinin fotokatalitik oksidasyon hızına etkileri araştırıldı.

Deneyler sonucunda, TiO_2 , SnO , SnO_2 , Fe_3O_4 gibi değişik katalizler arasında, ZnO ' in en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görüldü. Deneysel veriler yalancı 1. mertebe hız modeli ile açıklandı. Çözelti pH'sının artmasıyla hız sabitinin arttığı, pH 10'da maksimum bir değere ulaştıktan sonra düştüğü bulundu. Değişik parametreler ile hız sabiti arasında kantitatif ilişkiler araştırıldı, hız sabiti ile kataliz miktarı, boya konsantrasyonu ve ışık şiddeti arasında $k \propto [ZnO]^{0.6} \cdot [Co]^{-1.26} \cdot [I]^{0.5}$ şeklinde bir matematiksel korelasyon elde edildi.

SUMMARY

The decolorization of aqueous solution of Remazol Red RR, a commercial azo reactive dye, has been investigated in a quartz batch type reactor by photocatalytic oxidation method using artificial light (UV-C). Semiconductor metal oxides were used as catalyst. Decolorization efficiency and reaction kinetics were monitored by measuring dye concentration using spectrophotometric method. During experiments, The effects of various parameters such as catalyst type, catalyst particle size, catalyst loading, air flow rate, pH, dye concentration, light intensity and co-catalyst Fe^{3+} addition, on the photocatalytic oxidation kinetics were investigated.

Experimental results showed that, among various catalysts such as TiO_2 , SnO , SnO_2 , Fe_3O_4 , ZnO exhibited the highest photocatalytic activity. Experimental data has been explained by a pseudo first order rate model. It has been found that with increasing solution pH, the rate constant increases to a maximum value at pH 10 and decreases. Quantitative correlations have been investigated between the rate constant and various parameters, a mathematical correlation as $k \propto [\text{ZnO}]^{0.6} \cdot [\text{Co}]^{-1.26} \cdot [\text{I}]^{0.5}$ have been obtained between the rate constant and catalyst loading, dye concentration and light intensity.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, tez yöneticisi hocam sayın Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU' na en içten duygularıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında desteklerini gördüğüm Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU, bölüm öğretim üyeleri; Prof. Dr. Bülent KESKİNLER, Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ, Yrd. Doç Dr. Mehmet KOBYA, Yrd. Doç Dr. Salim ÖNCEL araştırma görevlileri; Serdar KARA, Elif ŞENTÜRK, Mahir İNCE, Tuğba İMRE, Şeyda KORKUT'a ve diğer bölüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ayrıca fizik bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Necati ECEVİT'e tüm samimiyetimle teşekkür ederim.

Bu çalışma Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Bilimsel Araştırma Projesi Fonu Müdürlüğü tarafından 02-A-03-03-01 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

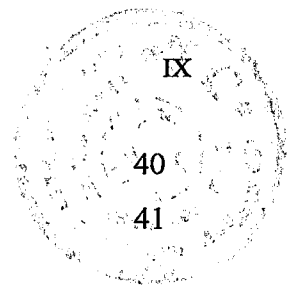
Yüksek Lisans Tez çalışmamı karıma ithaf ediyorum.

Abdurrahman AKYOL

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

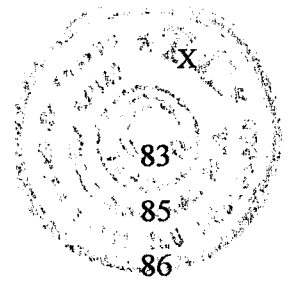
	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLolar DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM TEKNOLOJİLERİ	3
2.1. Üretim Proses ve İşlemleri	3
2.1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Alt Kategorizasyon	4
2.1.2. Altkategoriilerde Uygulanan Prosesler	5
2.1.2.1. Yapağı Yıkama Alt Kategorisi	5
2.1.2.2. Yünlü Kumaş Son İşlemler Alt Kategorisi	5
2.1.2.3. Az Su Kullanılan İşlemler Alt Kategorisi	5
2.1.2.4. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri Alt Kategorisi	5
2.1.2.5. Örgü Kumaş Son İşlemleri Alt Kategorisi	6
2.1.2.6. Halı Üretimi Son İşlemleri Alt Kategorisi	6
2.1.2.7. Stok ve Elyaf Son İşlemler Alt Kategorisi	6
2.2. Boyar Maddeler	6
2.2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması Çözünürlük Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	7
2.2.1.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler	7
2.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler	7
2.2.1.3. Substratta Çözünen Boyarmaddeler	8
2.2.2. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	8

2.2.2.1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler	8
2.2.2.2. Asit Boyarmaddeler	9
2.2.2.3. Direkt Boyarmaddeler	9
2.2.2.4. Reaktif Boyarmaddeler	10
2.2.2.5. Sülfür Boyarmaddeler	10
2.2.2.6. Küpe Boyarmaddeler	10
2.2.2.7. Mordan Boyarmaddeler	11
2.2.2.8. Metal-Kompleks Boyarmaddeler	11
2.2.2.9. Pigment Boyarmaddeler	11
2.2.2.10. Dispers Boyarmaddeler	12
2.2.3. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması	12
2.3. Boyama Atıksularının Özellikleri	13
2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	14
2.4.1. Atıksu Karakterizasyonunda Temel Kirletici Parametreler	14
2.4.2. Pamuklu Tekstil Sanayi Atıksularının Karakterizasyonu	19
2.4.3. Yünlü Tekstil Sanayi Atıksularının Karakterizasyonu	19
2.4.4. Sentetik Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	19
2.4.5. Tekstil Endüstrisi Atıksuları İçin Deşarj Standartları	20
2.5. Tekstil Atıksularının Arıtma Yöntemleri	24
2.5.1. Fiziksel Yöntemler	25
2.5.1.1. Adsorpsiyon	25
2.5.1.2. Membran Filtrasyonu	26
2.5.1.3. Elektrodializ	27
2.5.1.4. İyon Değişimi	28
2.5.2. Biyolojik Yöntemler	28
2.5.2.1. Aerobik Yöntem	29
2.5.2.2. Anaerobik Yöntem	30
2.5.2.3. Biyosorpsiyon	31
2.5.3. Kimyasal Yöntemler	31
2.5.3.1. Oksidasyon	32
2.5.3.2. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme ile Arıtımı	38
2.5.3.3. Kimyasal Flokleştirme ve Çöktürme Yöntemi	38
2.6. En Uygun Arıtma Teknolojisi	40
2.6.1. En Uygun Arıtma Teknolojisi Yaklaşımı	40



- 2.6.2. En Uygun Arıtma Teknolojisi Seçim Esasları
- 2.6.3. Sistemlerin Birbirine Etkisi

3.	İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	43
3.1.	Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	45
3.1.1.	H ₂ O ₂ /UV Prosesi	45
3.1.2.	O ₃ / UV Prosesi	45
3.1.3.	O ₃ / H ₂ O ₂ Prosesi	46
3.1.4.	Fenton Prosesi	46
3.2.	Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	47
3.2.1.	Fotokatalitik Sistem	47
3.2.2.	Çeşitli Fotokatalitik Reaktör Tipleri	48
3.2.3.	Yarı İletken Fotokalizörler	54
3.2.3.1.	Katıların Elektronik Yapıları	55
3.2.3.2.	Katıların Sınıflandırılması	58
3.2.3.3.	Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler	61
3.2.4.	Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması	63
3.2.5.	Fotokatalitik Oksidasyon da Kirleticilerin giderimi	65
3.2.6.	Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinin Uygulama Alanları	66
3.2.7.	Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar	67
4.	MATERYAL VE METOD	73
4.1.	DeneySEL Çalışma	73
4.2.	Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler	73
4.2.1.	Fotoreaktör ve Deney Düzenegi	73
4.2.2.	Fotokatalizör Olarak Kullanılan Yarı İletkenler	76
4.2.3.	Remazol Red RR	76
4.2.4.	Kullanılan Diğer Cihazlar	77
4.3.	Deneyin Yapılışı	77
4.4.	Analiz Yöntemi	78
4.5.	Aktinometrik Ölçüm	79
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	82
5.1.	Reaktörün Malzemesinin Proses Verimliliğine Etkisi	83



5.2. Kataliz Türü	83
5.3. Kataliz Tane Boyutu	85
5.4. Katalizör Miktarı	86
5.5. Hava Debisi	88
5.6. Yardımcı Katalizör	89
5.7. Ortam pH'sı	90
5.8. Başlangıç Boya Konsantrasyonu	92
5.9. Işık Gücü	95
5.10. Fotokatalitik Renk Gidermede Ara Ürünlerin Takibi	96
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	100
KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ	108



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Birim

AOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
Co	Boyanın Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C	Boyanın t Zaman Sonraki Konsantrasyonu	[mg/L]
dak	Dakika	[-]
EPA	ABD Çevre Koruma Örgütü	[-]
Fe ₃ O ₄	Demir III Oksit	[-]
H ₂	Hidrojen Gazı	[ml/dak]
I	Işık enerjisi	[W]
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon Dairesi	[-]
K	Hız sabiti	[-]
MPCO	Membran Fotokatalitik Oksidasyon Reaktör	[-]
N ₂	Azot Gazı	[ml/dak]
O ₂	Oksijen Gazı	[ml/dak]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
RGV	Renk Giderme Verimi	[-]
SKKY	Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği	[-]
SnO	Kalay Oksit	[-]
SnO ₂	Kalay Dioksit	[-]
T	Sıcaklık	[°C]
t	Zaman	[sn, dak, h]
TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TOC	Toplam Organik Karbon	[mg/L]
UV	Ultraviyole	[-]
ZnO	Çinko Oksit	[-]
λ	Dalga Boyu	[nm]
λ _{max}	Maksimum Dalga Boyu	[nm]
ε	Ekstinksiyon Katsayısı	[-]
Φ	Kuantum Verimi	[-]

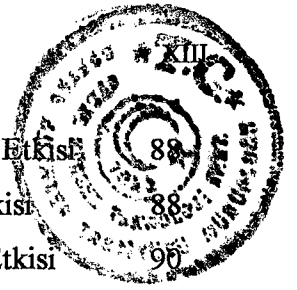


ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

3.1.	Bir Küresel Yarı İletken Partikülü	48
3.2.	Yandan Işıklandırılmalı Fotoreaktör	49
3.3.	Pis Hava Temizleyici Fotoreaktör	49
3.4.	Değişik Daldırma (immersiyon) Tipi (A,B,C) Fotoreaktörler	50
3.5.	Sürekli Akışlı Fotoreaktör	51
3.6.	Pilot Tesis Tipi Fotoreaktör	51
3.7.	Sürekli Akışlı Slurry (Çamur) Reaktörü	52
3.8.	Sürekli Akışlı Ozon Fotoreaktör	52
3.9.	Solar Box Tipi Fotoreaktör	53
3.10.	Sürekli Akışlı MPCO Fotoreaktör	53
3.11.	Altı Hidrojen Atomunun Oluşturduğu Enerji Düzeyleri	56
3.12.	Atomdaki Enerji Düzeyleri İle Katıdaki Enerji Bantları	57
3.13.	Bir Katı Kristalin Karakteristik Enerji Bandları	58
3.14.	Elektronik Yapılarına Göre Katıların Sınıflandırılması	59
3.15.	Bir Yarı İletken İle Çözelti Arasındaki Etkileşim	62
4.1.	Fotokatalitik Oksidasyon Deney Düzenegi	74
4.2.	Fotokatalitik Oksidasyon Deney Düzenegi	74
4.3.	Fotoreaktör Yakından Görünüş	75
4.4.	UV Lambanın Emisyon Spektrumu	75
4.5.	Elektromagnetik Spektrum	76
4.6.	Boyanın 200-700 nm Arası Absorbans Değerleri	78
4.7.	Kalibrasyon Grafiği	79
5.1.	Katalizörsüz UV Işıktaki, Katalizli Karanlıkta ve Fotokatalitik Renk Giderme Verimleri	82
5.2.	Fotokatalitik Oksidasyona Cam Reaktörün Cinsinin Etkisi	83
5.3.	Fotokatalitik Oksidasyona Kataliz Türünün Etkisi	84
5.4.	İki Ayrı ZnO Örneği ile Renk Giderme Verimleri	85
5.5.	Fotokatalitik Oksidasyona Kataliz Tane Boyutunun Etkisi	86
5.6.	Fotokatalitik Oksidasyona Katalizör Miktarının Etkisi (RGD-t)	87
5.7.	Değişik Katalizör Miktarları ile 1. Mertebe Hız Denkleminin Sınanması	87



5.8.	Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizör Miktarının Hız Sabitine Etkisi	88
5.9.	Fotokatalitik Oksidasyona Sisteme Verilen Hava Debisinin Etkisi	88
5.10.	Sisteme Hava Verilmeden Fe^{3+} İlavesinin Oksidasyon Hızına Etkisi	90
5.11.	Sisteme Hava Verilerek Fe^{3+} İlavesinin Oksidasyon Hızına Etkisi	90
5.12.	Renk Giderme Verimine pH'ın Etkisi (RGD-t)	91
5.13.	Değişik pH'larda 1. Mertebe Hız Doğruları	92
5.14.	pH' ın Hız Sabitine Etkisi	92
5.15.	Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Boya Giderme Verimine Etkisi	93
5.16.	Değişik Boya Konsantrasyonlarında 1. Mertebe Hız Doğruları	94
5.17.	Başlangıç Boya Konsantrasyonun Hız Sabitine Etkisi	94
5.18.	Işık Gücünün Renk Giderme Verimine Etkisi	95
5.19.	Işık Gücünün Hız Sabitine Etkisi	96
5.20.	Boya Oksidasyonunun Absorbans Spektrumu	97

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Atıksu Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Kirletici Parametreler	16
2.2. Endüstrilere Ait Atıksularda Bulunan Toksik Kirleticiler(EPA)	17
2.3. Çevre Açısından Daha Dikkatli İncelenmesi Gereken Toksik Maddeler	18
2.4. Tekstil Üretim ve Terbiye İşlemi Atıksularının Deşarj Limit Değerleri	21
2.5. EPA Altkategorizasyona Ait Atıksu karakterizasyonu ve su Kullanımı	22
2.6. Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları	23
2.7. İski Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliğinde bir Kirletici Kaynağın Kanalizasyon Şebekesine Atıksu Vermesi Durumunda Sağlanması Gereken Deşarj Limitleri	24
2.8. Membran Sistemlerinin Avantaj ve Dezavantajları	27
2.9. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Arıtım Avantaj ve Dezavantajları	32
2.10. Arıtma Sistemlerindeki Proseslerin Tahmini Kirletici Giderme Verimler	42
3.1. Bazı Yükseltgenlerin Oksidasyon Potansiyelleri	44
3.2. Bazı Yarı İletkenlerin pH'1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik ve İletkenlik Band Enerjileri	55
3.3. Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması	65
3.4. Fotokatalitik Proseslerde Kirleticilerin Oksidasyonu	66
3.5. TiO ₂ Katalizörü Kullanılarak Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi ile Giderilebilen Organik Kirleticiler	67
3.6. Bazı Kirletici Bileşiklerin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Arıtılabirlik Çalışmaları	70
4.1. Potasyumferrioksalat Aktinometrisinde Fe ⁺² 'nin Kuantum Verimleri	80

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya genelinde olduğu gibi, Türkiye’de de doğal kaynakların ve suyun kullanım ve tüketimi artmaktadır. Çeşitli amaçlarla kullanılan sular alıcı ortama kirletilmiş olarak verilmektedir. Kirletici maddeler suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirmektedir. Su kirliliği; mikrobiyolojik, organik, inorganik ve ısısal olarak sınıflandırılmaktadır.

Evsel, endüstriyel ve tarımsal atıkların arıtılmadan su ortamlarına boşaltılmaları veya taşınmaları su kirliliğine neden olmaktadır. Bu sular, alıcı ortamlarda oksijen azalması, suda askıda katı parçacıkların artması ve alıcı ortam sıcaklığının değişmesi gibi sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenlerle kirlenen su ortamları, hem insan sağlığı hem de suda yaşayan canlılar açısından tehlike oluşturmaktadır. Endüstriyel atıksular toksik bileşikler içerdiğinden bu suların alıcı ortamlara boşaltılmasının etkileri çok daha olumsuz ve kalıcıdır.

Su kirliliğinin %20’lik büyük bir kısmını oluşturan ve Türkiye de en gelişmiş endüstri kolu olan tekstil endüstrisinin atık suları, çeşitli kimyasal maddeler ve özellikle boyar maddeler içerirler. Boyar madde atık suya renk vermektedir. Renkli tekstil atık suları alıcı ortamda hem suyun estetik görünümünü bozar hem de ışık geçirgenliğini azaltır. Işık geçirgenliğin azalması suyun doğal arıtımını engellemesi ve çözünmüş oksijenin düşmesiyle canlıların yok olmasına sebep olmaktadır.

Son yıllarda su ve atık su arıtımı için ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılan yeni yöntemler dikkat çekmektedir. Bu proseslerin yüksek performansları meydana gelen radikallerin, çoğunlukla hidroksil radikallerin kuvvetli birer yükseltgen olmalarına dayanmaktadır.

İleri oksidasyon prosesleri arasında “Fotokatalitik Degradasyon” , toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesi için kullanılan ümit verici bir yöntemdir. Bir yarıiletkenin

katalizör olarak kullanıldığı bu yöntemde; aromatik hidrokarbonlar , poliklorürlü bifeniller (PCB), klorlanmış alkanlar, klorometanlar, klorlu aromatik bileşikler, yüzey aktif maddeler, fenoller gibi kirletici maddeler UV ışını varlığında bozunurlar. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, fotokatalitik oksidasyonla fenol, klorofenol, anthracene, naftalin [1], acetophenone [2], benzamide [3], Cr^{VI} [4, 5], azo dye acid brown 19 [6], İmidacloprid (insecticide) [7], pestisitler herbisit-2,4 dichloro-phenoxy-asetik asit insektisit- tetrachlorvinphos, fenitrothion, pirimiphos-methyl, fenamiphos [8], 2 klorofenol [9], escherichia coliform [10], antraquinone boyası remazol brillant blue R [11], levafix yellow E-3GA, levafix red ERN, levafix blue EBNA, Remazol Red RR, Remazol Black B [12], antraquinone boyası reactive blue 19 [13] gibi çok çeşitli organik madde gruplarının giderilebildiği ve yaygın olarak heterojen TiO₂/O₂/UV sisteminin tercih edildiği görülmüştür.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; yaygın olarak kullanılan azo reaktif boyalardan Remazol Red RR boyasının bugüne kadar denenmemiş olan fotokatalitik bozundurma işlemiyle değişik yarı iletken maddeler ve ultraviole (UV) ışığı kullanılarak renk gideriminin şartlarının araştırılmasıdır. Bu kapsamda, proses performansı üzerine; katalizör tane boyutu, katalizör miktarı, hava debisi, ışık şiddeti, yardımcı kataliz ilavesi, pH, konsantrasyon gibi değişik parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ayrıca, prosesin kinetik modeli çıkarılmış, hız sabiti ile proses parametreleri arasındaki bağıntı ortaya konmuştur.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Tekstil endüstrisi, Türkiye de en hızlı gelişen sanayilerin başında gelmektedir. Bu nedenle ekonomi içinde büyük önem taşımaktadır.

Tekstil endüstrisi doğal ve yapay elyaflar kullanılarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal eden bir endüstri dalıdır. Gerek üretilen maddelerin gerekse kullanılan hammaddelerin çeşitliliği ve üretim sırasında uygulanan işlemler nedeniyle tekstil endüstrisi çevre açısından oldukça önemlidir. Bunun sebebi tekstil endüstrisinin su kullanımının çok fazla olması ve atık su karakterinin çok değişken ve zor arıtılabilir olmasıdır.

Tekstil atık suları alıcı ortamlara yüksek yükler vermektedir. Bundan dolayı uygun arıtma alternatiflerinin belirlenmesinde atık su özelliklerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır.

2.1. Üretim Proses ve İşlemleri

Tekstil endüstrisi, işlenen elyafın cinsine göre ;

- 1)Pamuklu tekstil endüstrisi
- 2)Yünlü tekstil endüstrisi
- 3)Sentetik tekstil endüstrisi

şeklinde sınıflandırılmaktadır. Tekstil endüstrisinde üretiminde yer alan proses ve işlemler, işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerdir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan su miktarı oldukça büyüktür. Alt kategorizasyon, atık su karakteri göz önüne alınarak yapılmaktadır. Değişik endüstri dalları, atık su karakterizasyonu, tesis içi kontrol, proses farklılıkları gibi faktörler göz önüne alınarak bir sınıflandırmaya tabi tutulduğunda, arıtma sistemi seçiminde kolaylıklar sağlanmaktadır. Arıtma kademelerinin belirlenmesinden sonra uyulması

gereken standartlar oluşturulmaktadır. Bu yaklaşım, kirlenme bazlı alt kategorizasyonun amacını oluşturmaktadır.

Alt kategorizasyon yapılırken üretim proses ile ilgili değerlendirmelerin yanında atık su karakterine ait tüm faktörler de dikkate alınmalıdır. Kirlenme bazlı alt kategorizasyon için üretim teknolojisi, ürün cinsi, hammadde, su kullanımı, tesis büyüklükleri, tesis yaşı, tesis verimleri, personel durumu, atık su özellikleri, atık su arıtma teknolojisi, yatırım maliyetleri, diğer kirleticilerin durumu göz önüne alınacak faktörlerdir.

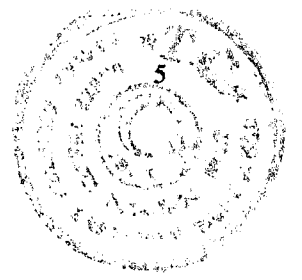
2.1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Alt Kategorizasyon

Tekstil endüstrisine ait veriler vasıtasıyla alt kategorizasyonun oluşturulmasında kullanılan metotların başında işlenen elyafın cinsine göre sınıflandırma gelmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre tekstil sanayi atık suları yedi alt kategoriye ayrılmaktadır.

1. Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye
2. Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
3. Pamuklu Tekstil ve Benzerleri
4. Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri
5. Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
6. Halı Terbiyesi ve Benzerleri
7. Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atık su özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınarak EPA (Environmental Protection Agency)'ya ait tekstil endüstrisi alt kategorileri aşağıda verilmiştir.

1. Yapağı Yıkama Alt Kategorisi
2. Yünlü Kumaş Son İşlemleri
3. Az Su Kullanılan İşlemler
4. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri
5. Örgü Kumaş Son İşlemleri



6. Halı Üretimi Son İşlemleri

7. Stok ve Elyaf, Boyama ve Son İşlemleri

2.1.2. Alt kategorilerde Uygulanan Prosesler

2.1.2.1. Yapağı Yıkama Alt Kategorisi

Tekstil endüstrisinin bu alt kategorisi, ham yün elyafı ve diğer hayvan kollarının temizlendiği tesisleri kapsar. Ham yün, ayırma ve harmanlama işlemlerine tutulduktan sonra, deterjan, sabun ve soda ilavesiyle yıkanır, durulanır ve kurutulur. Pamuk veya sentetikler bu aşamada yıkanmazlar. Yapağı yıkanma, yün elyafında bulunan istenmeyen maddeleri gidermek için uygulanır.

2.1.2.2. Yünlü Kumaş Son İşlemler Alt Kategorisi

Bu alt kategori, yün elyafı, diğer hayvansal kıl veya yün elyafı-hayvansal kıl karışımı kumaşlara ağartma, yıkama, boyama, ateşe dayanıklı hale getirme, güve yemelik, vb. işlemlerden birinin uygulanmasını kapsar. Ağartma işlemi, kumaşa parlaklık özelliğinin verilmesidir. Karbonizlemenin yer aldığı terbiye de bu alt kategori kapsamındadır. Karbonizasyon, kirli yün liflerinde bulunan bitkisel artıkların yıkama ve diğer işlemler sırasında giderilmeyen kısmının uzaklaştırılması için yapılan işlemdir. Bu alt kategoriye giren endüstrilerin atıksularında boyalardan kaynaklanan kromun bulunması mümkündür.

2.1.2.3. Az Su Kullanılan İşlemler Alt Kategorisi

Bu alt kategori, iplik yapımı, dokuma, kumaş emprenyeleme, lastik kordu ve kord bezi emprenyeleme, halı tafting, halı tabanı yapımı gibi çok çeşitli kuru işlemleri kapsar. Bu alt kategoride esas atık kaynağı işlemlerde kullanılan donanımdan sızma sonucu oluşan atıksu ve yıkama sularıdır.

2.1.2.4. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri Alt Kategorisi

Bu alt kategori atıksu yükü bakımından tekstil endüstrisinin önemli bir alt kategorizasyonunu oluşturmaktadır. Dokunmuş kumaşlara uygulanan haşıl sökme, yıkama, ağartma, merserize, boyama, basma, apre gibi işlemleri kapsar.

2.1.2.5. Örgü Kumaş Son İşlemleri Alt Kategorisi

Bu alt kategori, çoğunluğu örgü olan pamuklu veya sentetik kumaşlara uygulanan yıkama, ağartma, basma, apre işlemlerini kapsar.

Dokunmuş kumaş son işlemlerinden farkı, haşıllama, haşıl sökme ve merserizasyon işlemlerine gerek duyulmamasıdır.

2.1.2.6. Halı Üretimi Son İşlemleri Alt Kategorisi

Halı üretiminde bazı yün ve pamukluların dışında genellikle sentetik iplik (naylon, akrilik, polyester) kullanılmaktadır. Bu kategori tekstil esaslı halılara uygulanan yıkama, ağartma, boyama, basma ve apre işlemlerini kapsamaktadır. İşlemin çoğunluğu halı terbiyesi olup, halı tafting, halı tabanı yapımı veya iplik boyama işlemleri de bulunan tesisler bu alt kategori kapsamındadır. Halı üretimi yapan endüstrilerden kaynaklanan atıksu miktarı geniş bir aralığa sahiptir.

2.1.2.7. Stok ve Elyaf Son İşlemler Alt Kategorisi

Elyaf boyama son işlemlerinde, dokunmuş kumaş son işlemlerinden farklı olarak, haşıllama ve haşıl sökme yoktur. Su kullanımı ve merserizasyon işleminden dolayı örgü kumaş son işlemlerinden farklılık gösterir. Bu kategori, elyafın yıkama, boyama ve son işlemlerini içerir. Dikiş ipliği, tekstil ve halı elyafı esas üretimi oluşturur. Elyaf, doğal, sentetik ve bunların karışımından elde edilmektedir. Yıkama temizleme ağartma, merserizleme, boyama ve son işlemleri bu alt kategoride yer almaktadır.

2.2. Boyar Maddeler

Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisinde renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi, için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Bütün renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için

molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino ($-\text{NH}_2$) , yer değiştiren amino (NHR , $-\text{NR}_2$) hidroksil ($-\text{OH}$), metoksil (OCH_3), sülfonik (SO_3H) ve karboksil (COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı affiniteye sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlar. Kromofor grupları; nitro ($\text{R}-\text{NO}_2$), nitrozo (N_2O), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), karbonil ($\text{C}=\text{O}$), etilenik çift bağ ($-\text{C}=\text{C}-$), tiyokarbonil ($-\text{C}=\text{S}-$) gibi çift bağlı gruplardan oluşur[14].

2.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

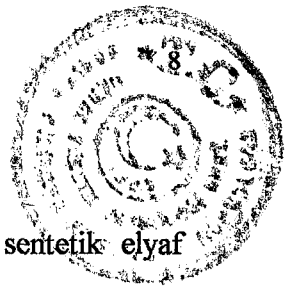
2.2.1.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Sentez esnasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak boyarmadde sentezinde tercih edilen yöntem, başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3' e ayrılır.

- 1. Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler:** Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik ($\text{COO}-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. (SO_3Na ve COONa). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir.
- 2. Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler:** Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH)₂ gibi organik asitler kullanılır.
- 3. Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler:** Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranırlar.

2.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyarmaddeler çeşitli gruplara ayrılabilir.



2.2.1.3. Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

1. Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Bu sınıfa giren boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

2. Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddelerinin uygulanması bu prensibe göredir.

3. Polikondensasyon Boyarmaddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan anthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

4. Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer.

5. Pigmentler: Boyarmaddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

2.2.2. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Boyama özelliklerine göre boyarmaddelerin sınıflandırılması; genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısına değil, onun yöntemle elyafı boyayabildiğine bakılmaktadır. Bu nedenle boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır.

2.2.2.1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyondur, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik (proton



alan) olarak etki ettiklerinden sulu çözeltilerde bulunan boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf-boyarmadde tuzunu oluştururlar.

Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Günümüzde, bazik boyarmaddeler pamuk boyamada pek kullanılmazlar, çünkü reaktif boyarmaddelerle pamuk üzerinde çok parlak renkler elde edilebilmektedir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklılıkları iyi olduğundan 'orlon' boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve 80-90°C 'de boyama yapılır [15] .

2.2.2.2. Asit Boyarmaddeler

Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) veya karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu içerirler. Asit boyarmaddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Öncelikle yün, ipek, poliamid (nylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddeler, 60-80 °C' de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır [15] .

2.2.2.3. Direkt Boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Yapı bakımından pek çoğu azo boyarmaddeler grubuna girer ve $(\text{boya}.\text{SO}_3)^-\text{Na}^+$ genel formülüyle ifade edilir.

Direkt boyarmaddelerin selülozik elyafa bağlanmasında, boyarmaddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlarında konsantrasyonların çok büyük olması gerekir. Bu ancak boyarmadde kümelerinin oluşması ile mümkündür. Boyarmadde molekülleri van der-waals ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyarmaddeler elyafı çok küçük olan kanallara difüzlenir. Boyarmadde konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu yerlerden, düşük olduğu yerlere doğru hareket edebilirler. Kaynatma ile hareketlenen

boyarmaddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılırlar ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler [15] .

Direkt boyarmaddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de kağıt, deri, ipek, naylon boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenir.

2.2.2.4. Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturdıklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksektir ve renkler çok parlaktır. Boyama soğukta bekletmeyle yapıldığı için enerji tasarrufu sağlanır. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyarmaddeler ile yapılan yün boyama, nötr pH değerinde zayıf asit banyolarında yapılır [15] .

2.2.2.5. Sülfür Boyarmaddeler

Sülfür boyarmaddeler amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100°C'de) kullanılırlar [15] .

2.2.2.6. Küpe Boyarmaddeler

Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen,

dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Bu boyarmaddeler karbonil grubu içerir ve suda çözünmezler. Bunlar sadece indirgeme ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 kullanılır. Oksidasyon için ise hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdır [15].

2.2.2.7. Mordan Boyarmaddeler

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Mordan olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Değişik şekillerde mordanlama gerçekleştirilebilir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında, krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir, daha sonra da krom indirgemek için potasyum hidrojen tartarat kullanılır. Boyama ve klorlama işlemi aynı anda aynı banyo içinde yapıldığı zaman ise pH 6 civarına getirilerek amonyum sülfat ve potasyum kromat eklenir. En çok kullanılan ve hızlı olan, yün boyandıktan sonra krom katılarak yapılan boyamadır [15].

2.2.2.8. Metal-Kompleks Boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2 lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

2.2.2.9. Pigment Boyarmaddeler

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Çoğunlukla organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve

absorbsiyon yapmazlar. Elyaf üzerine bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170 °C de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır.

2.2.2.10. Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler amino ve hidroksil grupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir.

Dispers boyarmaddelerin elyaf içine difüzyonu oldukça yavaştır. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir. Dispers boyarmaddeler poliestere, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır.

2.2.3. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

Kimyasal yapılarına göre;

Azo boyarmaddeleri

Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri

Arilmetin boyarmaddeleri

Aza boyarmaddeleri

olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Boyarmaddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, diazo, triazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakınon, ftalosiyenin, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı

esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmında esas kabul edilmektedir [14] .

2.3. Boyama Atıksularının Özellikleri

Boyama atık suları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, KOI, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenliğe ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptirler. Boyama atık sularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. Boyar maddelerin tipine bağlı olarak, boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Boyama atıksularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir, çünkü müşteri istekleri nedeniyle boyama proseslerinde sık sık değişik boyar maddeler kullanılır. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atıksuyunun KOI içeriğinin sık sık inip-çıkmasına neden olur [16].

Büyük pH salınımları boyahane atıksularının bir negatif özelliğidir. pH değişikliğinin asıl nedeni boyama prosesinde değişik türlerde boyar maddelerin kullanılmasıdır. Atıksuyun pH'ı 2 den 12'nin üzerine kadar değişebilir. Böyle büyük pH değişimi, kimyasal arıtma prosesleri veya aktif çamur proseslerinin sınırlandırılmış pH toleransları dolayısıyla özellikle sıkıntı yaratır. Dolayısıyla boyama atıksuyu proseslerinde kısmen uygun pH ayarlaması gerekli olmaktadır.

Boyama atıksularının sıcaklığı anormal yüksektir. Boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 90 °C'in üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının 40 °C ye varan sıcaklıkları, bu sıcak durulama sularına mal edilebilir. Yine boyamaya yardımcı olması için kullanılan tuzlar bu suların iletkenliğini arttırmaktadır.

Boyama atıksuları kullanılan kimyasallar ve boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir.

Boyama atıksuları bu yapılarıyla atıksu arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemleri, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH da, sıcaklıkta,

ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında değişiklikler olarak sıralayabiliriz. Ayrıca bir çok boya çeşidi, biyolojik ayrışmaya dayanıklı olarak geliştirildiğinden tekstil atıksularından biyolojik yöntemlerle giderimi sağlanamamıştır. Böylece renk giderimi tekstil atıksularında karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biri olmuştur [17] .

2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

2.4.1. Atıksu Karakterizasyonunda Temel Kirletici Parametreler

Tekstil atıksuları elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişken bir karaktere sahiptir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOİ₅, KOİ, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Bunların dışında özellikle kullanılan boya ve diğer kimyasal maddelere bağlı olarak hem organik nitelikli hem de ağır metal olarak çok sayıda mikrokirletici atıksularda bulunmaktadır. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler Tablo 2.1. 'de verilmiştir. [18]

Tekstil atıksularında, tesis içindeki proseslerde kullanılan boyalar, sodyum karbonat, sodyum klorit, sabun, sodyum sülfat, alkol, pigment, vb. çeşitli kimyasallar ve doğal elyaftan dolayı katı madde miktarı oldukça yüksektir.

Tekstil endüstrisinde yağ ve gresin en önemli kaynakları, yüzeysel aktif madde içeren boyarmaddeler ve beraberinde kullanılan yağlar ve doğal elyaflardır. Özellikle yünün işlenmesi sırasında, elyafi kayganlaştırmak ve ipliklerin birbirine yapışmasını önlemek için çeşitli yağlar kullanılmaktadır. Bu amaçla zeytin ve yerfıstığı birinci sınıf yünler için, olein yağı ise ikinci kalite yünler için kullanılmaktadır. Pamuklu tekstil endüstrisinde yağ ve gres düşüktür, ama yünlü tekstilde oldukça yüksektir. Tekstil endüstrisi atıksularında yağ ve gres konsantrasyonu 12-6000 mg/L arasında değişmektedir.

Tekstil endüstrisinde kükürtlü boyalar yanında, sodyum sülfat, sodyum sülfat, sodyum hidro sülfat gibi kükürtlü kimyasal maddeler oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. Tekstil atıksularındaki sülfatın kaynağı, boyama esnasında

kullanılan sodyum sülfattır. Sülfid ise çeşitli birimlerde klorun deklorine edilmesinde kullanılır. Sülfür kaynağı ise kükürtlü boya banyolarıdır. Bu banyolarda kükürtlü boyarmaddelerin yanı sıra boyarmaddesinin yaklaşık yarısına kadar kullanılan sodyum sülfür çözücüsü de atıksuda sülfür konsantrasyonunu arttırmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları boya banyolarından gelen yüksek oranda boyarmadde ve boyamaya yardımcı kimyasallar içerirler. Tekstil atıksuları biyolojik olarak ayrışabilmektedir fakat özellikle boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler (kromatlar, sülfürler, hidrojen peroksit vb.) bazen biyolojik proseslerde olumsuzluklara neden olabilir, mikroorganizmalara tesir ederek biyolojik sistemin çökmesine neden olabilirler. Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli sular alıcı ortamlarda hem estetik bozukluğa neden olmakta hem de ışık geçirgenliğini engelleyerek biyolojik aktiviteleri azaltmaktadır. Boya moleküllerine, boyanacak elyafın veya kumaşın türüne göre ve boyama işleminin özelliğine göre yardımcı maddelerin ilave edilmesi arıtma işlemini zorlaştırmaktadır. Bu maddeler, birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağ taşıması sebebiyle biyolojik ayrışabilirlikleri az, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir.

Atıksuların kontrolünde göz önünde tutulması gereken toksik parametreler Tablo 2.2’de verilmektedir. Değerler EPA (Environmental Protection Agency) tarafından önerilmiş olup, atıksular da bulunabilecek toksik parametreleri belirlemektedir. EPA bu parametrelerin 65 tanesinin çevre açısından daha dikkatli olarak izlenmesi gerektiğini belirtmiştir. Seçilmiş olan bu parametreler Tablo 2.3’de verilmektedir[19].

Tablo 2.1. Atıksu Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Kirletici Parametreler

<i>1. Fiziksel parametreler</i>	<i>2. Kimyasal parametreler</i>	<i>3. Biyolojik parametreler</i>	<i>4. Deşarj bilgileri</i>
Renk	pH	BOI	Ortalama günlük akış oranı
Koku	KOI	Patojenik mikroorganizmalar	Sürekli maksimum akış oranı
Radyoaktivite	TOK	Toksisite	Akış değişimin maksimum oranı
Sıcaklık	İnorganik bileşenler		
AKM	Klor ihtiyacı		
ÇO	Yağ ve hidrokarbonlar		
Köpük	Fenol		
Korozyon	Toplam çözülmüş tuzlar		
Bulanıklık	Sülfatlar		
	Azot ve fosfor		
	Sertlik		
	Klor iyonu		
	Alkalinite		

Tablo 2.2. Endüstrilere Ait Atıksularda Bulunan Toksik Kirleticiler [19]

Parametre	Parametre	Parametre	Parametre
Asenaften	1,1-dikloroetilen	Siyanür	1,12-benzoperilen
Akrolein	1,2-trans-diklor etilen	Kurşun	1,2,5,6-dibenzantrasen
Akrilonitril	2,4-diklorofenol	Civa	2,3-0-fenilen piren
Benzen	1,2-dikloropropan	Nikel	PCB-1260(Arclor1260)
Benzidin	1,2-dikloropropilen	Selenyum	PCB-1016(Arclor 1016)
Karbonditetraklorür	2,4-dimetilfenol	Gümüş	4-klorofenil fenil eter
Klorbenzen	2,4-dinitrotoluen	Talyum	4-bromofenil fenil eter
1,2,4triklobenzen	2,6-dinitrotoluen	Çinko	Bis(2-klorisopropil)eter
Hegzaklorbenzen	1,2-difenilhidrazin	Antrasen	Bis(2-kloretoksi)metan
1,2-dikloretan	Etilbenzen	Floren	PCB-1254(Aroclor 1254)
1,1,1-trikloretan	Floranten	Fenantren	PCB-1221(Aroclor 1254)
Hegzakloretan	Dietil flalat	Toplam antimon	PCB-1232(Aroclor 1221)
1,1dikloretan	Dimetil flalat	Toplam arsenik	PCB-1248(Aroclor 1232)
1,1,2-trikloretan	Endrin	Toplam asbest	PCB-1242 (Aroclor 1242)
1,1,2,2-tetrakloretan	Endrin aldehit	Berilyum	Diklorbromometan
Kloretan	Heptaklor	Kadmiyum	Triklorflorometan
Bis(klormetil)eter	Asenaften	Krom	Diklordiflormetan
Bis(2-kloretil)eter	Gama-BHC	Metilenklorür	Klordibromometan
2-kloretilvinileter	Aldrin	Metilklorür	Hegzaklorbutadien
2-klornaftalan	Dieldrin	Metilbromür	Hegzaklorsiklopentadien
2,4,6-triklorofenol	Klordan	Bromoform	BHC-hegzalekorsiklohegzan
Paraklormeta krezol	4,4-DDT	Toksafen	2,3,7,8-Tetrakloro-di-benzo-p-dioksin
Kloroform	4,4-DDE	İzofron	Di-n-oktil flalat
2-klorofenol	4,4-DDD	Naftalen	1-2-benzantrasen
1,2diklorbenzen	Alfa-endosulfan	Nitrobenzen	3,4-benzopiren
1,3- diklorbenzen	Delta-BHC	Piren	Beta-endosulfan
1,4-diklorbenzen	Alfa-BHC	Tetrakloretilen	Endosulfan sülfat
3,3-diklorbenzidin	Beta-BHC	Toluen	4,6-dinitro-o-krezol
2-nitrofenol	Butil benzil flalat	Trikloretilen	N-nitrosodimetilamin
4-nitrofenol	Di-n-butil flalat	Vinilklorür	N-nitrosodifenilamin
2,4-dinitrofenol	3,4-benzofloranten	Bakır	N-nitrosid-n-propilamin
Pentaklorfenol	Krisen	Fenol	Bis (2-etilheksil)flalat
			11,12-benzofloranten

Tablo 2.3. Çevre Açısından Daha Dikkatli İncelenmesi Gereken Toksik

Maddeler[19]

Parametre	Parametre
Asenaften	Dikloropropan ve diklorpropen
Akrolein	2,4-dimetilfenol
Akrilonitril	Dikloropropan ve diklorpropen
Aldrin/Dieldrin	2,4-dimetilfenol
Antimuan ve bileşikleri (organik ve anorganik)	Dinitrotoluen
Arsenik ve bileşikleri	Difenilhidrazin
Asbest	Endosulfan ve metabolitleri
Benzen	Endrin ve metabolitleri
Benzidin	Etilbenzen
Berilyum ve bileşikleri	Floranten
Kadmiyum ve bileşikleri	Halojenlendirilmiş eterler
Karbontetraklorür	Heptaklor ve metabolitleri
Klordan (teknik karışımları ve metabolitleri)	Hekzaklorbutadien
Klorlanmış benzenler (Diklorbenzen dışında)	Ekaklorsikloheksan (tüm isomerler)
Klorlanmış etanlar (1,2-dikloreten, 1,1,1-trikloreten ve heksakloreten'i de içerir)	Hekzaklor siklopentadien
Kloralkil eterler (Klormetil,kloretil ve karışık eterler)	İzofron
Klorlanmış naftalin	Kurşun ve bileşikleri
Klorlanmış fenoller (başka bir tarafta liste edilmişlerin dışında; triklor fenoller ve klorlanmış krezoller de içerir)	Civa ve bileşikleri
Kloroform	Naftalen
2-Klorofenol	Nikel bileşikleri
Krom ve bileşikleri	Nitrobenzen
Bakır ve bileşikleri	Nitrofenoller (2,4-dinitrofenol, dinitrokrezol'u de içerir)
Siyanürler	Nitrosamin
DDT ve metabolitler	Pentaklorfenol
Diklorbenzenler (1,2-1,3- ve 1,4- diklorbenzen)	Fenol
Diklorbenzidin	Ftalat esterleri
Dikloretilen (1,1- ve 1,2 diklorbenzen)	Poliklorfeniller (PCB)
2,4- diklorfenol	Talyum ve bileşikleri
Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (bentrasen ,benzopiren, benzo-floraten , krizen, dibenzantrasen ve indenpiren)	Toluen
Selenyum ve bileşikleri	Toksafen
Gümüş ve bileşikleri	Trikloretillen
2,3,7,8- tetraklordibenzo-p-dioksin (TCDD)	Vinilklorür
Tetrakloretilen	Çinko ve bileşikleri



2.4.2. Pamuklu Tekstil Sanayi Atıksularının Karakterizasyonu

Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının en önemli kirlilik parametreleri, organik madde içeriği, pH ve sıcaklığının yüksek oluşu yanında toksik maddeler, deterjan, sabun, yağ, gres, sülfür, katı maddeler ve alkalinite içermesi olarak özetlenebilir. Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için, nişastalı atıklar toplam atıksu hacminin %16'sını, BOİ' nin %53' ünü, toplam katıların %36'sını ve alkalinitenin %6'sını teşkil eder. Kostik soda, toplam atıksu hacminin %19'unu, BOİ' nin %37'sini, toplam katıların %43'ünü ve toplam alkalinitenin %60'ını oluşturur. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları kompozit atığın hacimce %65'ini, BOİ'nin %10'unu, toplam katı maddenin %2'sini ve toplam alkalinitenin %34'ünü oluşturur. [20]

2.4.3. Yünlü Tekstil Sanayi Atıksularının Karakterizasyonu

Yün atıksularında, saman, diken, pıtrık, toprak, kum, alkali maddeler; organik asitler, yağ ve H_2S , boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Yapak yıkama atıkları ; sabun, alkali, deterjanlar, kum ve toprak, pıtrık, yün gresi ve organik asitler içerir. Bu atıklar kahverengi ve bulanıktır. Gres emülsiyonları ve diğer organik bileşikler içerir. Çıkış suyundaki gres miktarı 25 g/L gibi yüksek değerlerde olabilir. Kuvvetli alkalidirler, yüksek miktarda organik bileşik ve AKM içerirler.

Diğer proseslerden gelen atıklar; boyaları, solventleri, asitleri içerirler. Bileşimleri ve konsantrasyonları, kullanılan kimyasal maddelere ve hammaddenin saflığına bağlıdır. Boya atıklarında krom, meta kromel asit ve sülfür boyaları bulunabilir. Yünlü tekstil atıksularının genel özellikleri ise; yüksek asidite, çeşitli organik maddeler, boyalar, aktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek konsantrasyonda yağlar içermeleridir.

2.4.4. Sentetik Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Sentetik tekstil sanayi atıksularının en önemli özellikleri boyamadan kaynaklanan yüksek BOİ ve toksisitedir.

2.4.5. Tekstil Endüstrisi Atıksuları İçin Deşarj Standartları

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında sınırlayıcı faktör atıksuyun deşarj standartlarıdır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği' nde tekstil atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartlarında kısıtlama getirilen parametreler; BOİ₅, KOİ, toplam askıda katı madde, amonyum azotu, serbest klor, toplam krom, yağ ve gres, pH, fenol, ZSF, sülfür ve sülfid parametreleridir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği' nde sektör bazında çeşitli tekstil endüstrileri için alıcı ortama deşarj standartları Tablo 2.4'de verilmiştir[21]. EPA Alt kategorizasyona ait atıksu karakterizasyonu ve su kullanımı Tablo 2.5'de verilmiştir[22]. Yine tablo 2.6' de atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında ön görülen deşarj standartları verilmiştir [21].

İSKİ kanalizasyon şebekelerine atıksularını veren tesisler için, İSKİ nin sağlanmasını istediği deşarj standartları yönetmeliği genel yaklaşımlar ve teknik açıdan Su kirliliği kontrol yönetmeliği ile uyum sağlamakta olup, deşarj kriterleri ve arıtma zorunluluğu gibi temel kavramlarda ayrılmaktadır. İSKİ Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği' nde bir kirletici kaynağın kanalizasyon şebekesine atıksu vermesi durumunda sağlaması gereken deşarj limitleri Tablo 2.7 da verilmiştir[23].

Tablo 2.4. Tekstil Üretim ve Terbiye İşlemi Atıksularının Deşarj Limit Değerleri

[illegible]

Tablo 2.5. EPA Alt kategorizasyona Ait Atıksu Karakterizasyonu ve Su Kullanımı [22]

Parametre	Yapağı Yıkama	Yünlü Kumaş Son İşlemler	Az Su Kullanan İşlemler	Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri	Örgü Kumaş Son İşlemleri	Halı Üretimi Son İşlemleri	Stok ve Elyaf Son İşlemler
KOI (mg/L)	30000	1040	1000	1200	1000	1000	800
AKM (mg/L)	8000	130	200	300	300	120	75
Yağ ve Gres (mg/L)	5500	-	-	14	53	-	-
Toplam Krom (mg/L)	0,05	4	0,014	0,04	0,05	0,42	0,27
Fenol (mg/L)	1,5	0,5	-	0,04	0,4	0,13	0,12
Sülfid (mg/L)	0,20	0,1	-	3	0,20	0,14	0,09
pH	8,0	7	10	10	8	8	11
Sıcaklık (°C)	28	60	21	37	40	20	38
Su kullanımı (m ³ /kg)	35	35	12	112	150	70	150

Tablo 2.6. Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen

Atıksu Standartları

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6,5-10.0	6,0-10,0
Askıda Katı Madde (mg/L)	500	350
Yağ ve Gres (mg/L)	250	50
Katran ve Petrol Kökenli Yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal Oksijen İhtiyacı, (KOİ) (mg/L)	4000	600
Sülfat (SO_4^{2-}) (mg/L)	1000	1000
Topla Sülfür (S^{2-}) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest Klor (mg/L)	5	5
Toplam Azot (N) (mg/L)	(a)	40
Toplam Fosfor (P) (mg/L)	(a)	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam Siyanür (Toplam Cn^-) (mg/L)	10	10
Toplam Kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam Kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam Krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam Civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam Bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam Nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam Çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam Kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam Gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl ⁻ (Klorür) (mg/L)	1000	-
Yüzey Aktif Maddeler	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü Standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır	

(a) Bu parametrelere atıksu değerlendirilmesinde bakılmayacaktır

Tablo 2.7. İski Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliğinde

Bir Kirlетici Kaynağın Kanalizasyon Şebekesine Atıksu Vermesi

Durumunda Sağlanması Gereken Deşarj Limitleri

Parametre	İzin Verilebilir Maksimum Değerler (mg/L)
Sıcaklık (°C)	40
pH	5,5-10
Askıda Katı Madde	350
Yağ Ve Gres	100
Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	5
Kimyasal Oksijen İhtiyacı, (KOİ)	800
So ₄ ²⁻ (Sülfat)	1750
Toplam Sülfür (S ²⁻)	2
Fenol	10
Toplam Azot (N)	40
Toplam Fosfor (P)	10
Arsenik (As)	3
Toplam Siyanür (Toplam CN ⁻)	10
Toplam Kurşun (Pb)	3
Toplam Krom (Cr)	5
Toplam Kadmiyum (Cd)	5
Toplam Civa (Hg)	1
Toplam Bakır (Cu)	10
Toplam Nikel (Ni)	10
Toplam Kalay (Sn)	5
Toplam Gümüş (Ag)	5
Bor (B)	3

2.5. Tekstil Atıksularının Arıtma Yöntemleri

Tekstil atıksularının arıtılmasının birincil aşamasında sudan kolayca ayrılabilen kirlетiciler uzaklaştırılır. Genelde, bu aşamada, çökelebilen katılar, yağ filmleri, kumaş parçacıkları ve diğer hafif bileşikler atıksudan uzaklaştırılır. Bu maddelerin uzaklaştırılması için elekten geçirmek, sedimentasyon gibi fiziksel yöntemler kullanılır. Birincil aşama sonunda kalan su büyük miktarda organik madde içerir. Arıtmanın ikinci aşamasında asılı katı taneciklerin ve biyolojik olarak parçalanabilecek organik maddelerin uzaklaştırılması amaçlanır. Aktif çamur ile biyodegradasyon en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Sudaki patojenleri yok

etmek için kullanılan dezenfeksiyon yöntemi de ikinci aşamada gerçekleştirilir. Arıtma üçüncü aşamasında; ikinci aşamadan elde edilen su içinde kalmış olan, düşük konsantrasyonlardaki organik maddeler uzaklaştırılır. Bu maddeler kötü tat ve kokuya neden oldukları gibi canlılar için zehirli ve kanserojen etkiye de sahiptirler. Suda çözünmüş halde bulunan bu organik maddelerin büyük çoğunluğunu, parçalanmaları zor olan aromatik maddeler oluştururlar. Bu bileşikler uzaklaştırmak için aktif karbon ile adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir [24]. Genel olarak günümüzde organik maddeleri uzaklaştırmak için fiziksel, biyolojik ve kimyasal olmak üzere başlıca 3 temel yöntem tipi bulunmaktadır.

2.5.1. Fiziksel Yöntemler

2.5.1.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki yüksek verimliliğinin yanında ekonomik olması nedeniyle son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorbsiyonla renk gideriminde ve çözünmüş halde bulunan organik maddeleri uzaklaştırmada en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Dejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Aktif karbonun çok pahalı olması, bazı boyar maddeleri için düşük renk giderme verimi elde edilmesi, aktif karbon rejenerasyonunun pratikte pek uygulanmayan ve tekstil endüstrisi atık suların çok yüksek debili olması aktif karbonun tekstil endüstrisi atıksularından renk giderilmesi için kullanılmasını sınırlamaktadır. Bu yüzden çok daha ucuz olarak elde edilebilen uçucu kül, turba kömürü, fırın cürufu, bentonit kilinin de tekstil atıksularından renk gideriminde kullanılması araştırılmıştır.

Adsorben olarak kullanılabilen diğ er bir malzeme batakl ık kömürüdür. Batakl ık kömürü, boya içeren at ık sulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metall erini adsorplayabilmektedir. Adsorben olarak batakl ık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu  rlanda ve  ngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Batakl ık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Aėaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller,  eker kamışı posası, kitin, doğal killer, mısır ko anı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorben olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimizdeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [25,26].

2.5.1.2. Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi at ıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğ er yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nin üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif y zeyssel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı at ıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir [27]. Nanofiltrasyon membranlar kullanılarak tekstil boya at ıksularından, renk, KOI ve iletkenlik giderme çalışmalarında verim her    parametre için de %96'nın üzerinde gerçekleşmektedir. Besleme suyu KOI değeri 400-720 mg/L arasındadır. %80 geri kazanım sağlandığında renk 500 Pt-Co birim değerinden 20 Pt-Co değerine düşmüştür. Yapılan diğ er çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir [28,29]. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre at ığın



bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, büyük hacimli sular için maliyetli olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [26].

Mekanik ayırma proseslerinden ve klasik filtrasyon ile sadece 1-10 µm çapındaki tanecikleri sıvıdan ayırır. Sıvıdaki tanecik çaplarının küçük olması halinde mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ve ters osmoz olarak adlandırılan membran ayırma sistemleri kullanılmaktadır. Tablo 2.8’ de membran sistemlerinin avantaj ve dezavantajları verilmiştir[30].

Tablo 2.8. Membran Sistemlerinin Avantaj ve Dezavantajları

Ultrafiltrasyon	Ters Osmoz	Mikrofiltrasyon
Düşük basınç (2-10 Bar)	Yüksek basınç (10-30 Bar)	Düşük basınç (0,5-5 Bar)
Az enerji gereksinimi	Fazla enerji gereksinimi	Az enerji gereksinimi
Yüksek geri kazanma (%95’e kadar)	Düşük geri kazanma (%50-80’e kadar)	
pH=1-13	pH=1-13	pH=1-13
Yüksek sıcaklıkta işletme 80 °C	Maksimum 45 °C’ye kadar	Yüksek sıcaklıkta işletme
Oksidantlara karşı dayanıklı	Oksidantlara karşı dayanıklılığı sınırlı	Oksidantlara karşı dayanıklı
Yağ/ su emülsiyonları, deterjan, organik maddeler, renk ve moleküllerin giderilmesinde kullanılırlar.	İyonların, ağır metallerin gideriminde kullanılırlar.	Yağ/ su emülsiyonları, aktif çamur sistemlerinden biyokütle ayrılması, sertlik, bulanıklık ve renk gidermede kullanılırlar.

2.5.1.3. Elektrodializ

Elektrodializ, su içeren elektriksel bir hücreye elektrik akımı uygulandığında hücrede bulunan pozitif yüklü katyonların negatif elektroda, negatif yüklü anyonların da pozitif yüklü elektroda yönelmesi esasına dayanır. Bu işlemde sadece katyonlara veya sadece anyonlara geçirgen olan özel membranlar kullanılır. Bu proseste en önemli parametre, kullanılan membranların özelliğidir. Bu membranlar anyonik ve katyonik olmak üzere ikiye ayrılır. Membranlar elektrodializ’in yapıldığı hücreye ardışık bölmeler oluşturacak şekilde yerleştirilirler. Daha çok anorganik bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanılmakla birlikte, elektrodializ yöntemi iyonlaşabilen

çözünmüş organik maddeler için de kullanılmaktadır. Ancak; organik iyonlar membran üzerinde birikirler ve membranın tıkanmasına neden olurlar[31].



2.5.1.4. İyon Değişimi

İyon değıştirciler yardımıyla suda çözünen, polar olan ve iyon oluşturabilen organik maddeler uzaklaştırılır. İyon değıştirici olarak, zeolitler gibi doğal maddeler yanında yapay iyon değıştirciler de kullanılmaktadır[32]. Genelde, iyon değıştirciler “katyon değıştirici” ve “anyon değıştirici” olarak iki ayrı gruba ayrılırlar. Bir katyon değıştirici sudan katyonları alırken kendi bünyesinde olan hidrojen iyonları suya verir. Bunun tam tersi olarak; bir anyon değıştirici de suda bulunan çözülmüş haldeki anyonları almak için kendi bünyesindeki hidroksil iyonlarını suya verir. Sonuçta; iyon değıştirciler aktivitelerini kaybederler, yeniden kullanılmaları için bir asit veya bir bazla rejenere edilmeleri gerekir.

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değıştircilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değıştircilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorben kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. Diğer taraftan, iyon değışimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir [26]. Suda bulunan bazı organik bileşikler iyon değıştiriciyi bozabilir. Bu durumda, rejenerasyon işleminin maliyeti çok yükselir. Ayrıca, rejenerasyon sonunda çıkan atıklar yeni bir kirlilik problemi oluştururlar. Yöntemin bu olumsuz yanı giderek azalmış olmakla birlikte, bu yöntemin halen en yaygın kullanım alanı, suların sertliğinin giderilmesidir [31].

2.5.2. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son



zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Teorik olarak, biyolojik arıtma sistemlerinin kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir.

2.5.2.1. Aerobik Yöntem

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki bir çok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır [33]. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştirmediği belirlenmiştir [34]. O'Neill et al. [35] atıksu'daki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyo kütleye adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiğini belirtmişler ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamışlardır. Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur[37]. Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz

çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir [26,37]. Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4,5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır [38].

2.5.2.2. Anaerobik Yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir. Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünabilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksite dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır[26]. Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır[39]. Sponza et al. tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleşebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOI giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir[40]. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik

kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOI' nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır. Azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedir. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir [41].

2.5.2.3 Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır[26].

2.5.3. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır [42].

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmadır.

2.5.3.1. Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi, ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanır. Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir. Bu yöntemde oksidant olarak hidrojen peroksit (H_2O_2), ozon (O_3), klor (Cl_2 , $NaOCl$), potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Son yıllarda önem kazanan “İleri Oksidasyon Yöntemleri” bölüm 3’de ayrıntılı olarak tekrar ele alınacaktır. Bazı oksidasyon proseslerinin arıtım avantaj ve dezavantajları aşağıda Tablo 2.9’da verilmiştir.

Tablo 2.9. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Arıtım Avantaj Ve Dezavantajları

Arıtım prosesi	Avantaj	Dezavantaj
Fenton	Ekipman basit ve kolaylığı KOI’ nin azaltılması (reaktif boyalar dışında)	Çamur oluşumu Uzun reaksiyon sürmesi Tuz oluşumu Tehlikeli Atıklar
Fenton çamur geri kazanım Sistemi(FSR)	Ekipman basit ve kolaylığı (reaktif boyalar dışında)	Tuz oluşumu Gaz oluşumu (H_2O_2 elektroliz esnasında)
UV/ H_2O	Çamur oluşur tuz oluşur İşletme kolaylığı ve güvenlik Kısa reaksiyon süresi KOI azalması	Tüm boyalara uygulanmaz Süspanse katı partiküllerin ayrılması gerekir
O_3/H_2O_2	Çamur ve tuz oluşmuyor Kısa reaksiyon süresi Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süresi	Tüm boyalara uygulanmaz Toksik, tehlikeli ve problemli kontrol KOI azaltılmaz

1. H_2O_2 -Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOI giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve

renk ile KOI gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir[44].

Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır [45]. KOI, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar[26].

Acid Red 337 ile hazırlanan sentetik boya ve Acid Red 151 'in kullanıldığı boya atıksuyundan fenton prosesi ile renk ve COD giderme çalışması yapılmıştır. Çalışmalar sonunda sentetik numune için renk giderme verimi %96, KOI gideme verimi 290 mg/L'den 55 mg/L düşürülerek %81 olarak gerçekleşmiştir. Atıksuda ise renk giderme verimi %91, KOI gideme verimi 2380 mg/L'den 650 mg/L düşürülerek %73 olarak gerçekleşmiştir[46].

2. Ozon

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girerek ozonun oluşumunu sağlamaktadır.



Ozon, kuvvetli oksitleyici özelliğe sahiptir. Bu nedenle ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra

tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır[47]. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaşı proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOI bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ila %87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır[48]. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir[26]. Namboodri ve Perkins tarafından dispers boyar maddelerden ozonlama ile renk giderim çalışmaları yapılmış olup; disperse Red 13 ve Blue için 40 saniyede; Red 60 ve Orange 3 için ise 60 saniyede renk giderimi gerçekleşmiştir. 1 dakikada %70 'lik renk giderimi ve geri kalan kısmı ise 3 dakikada giderildiğini tespit etmişlerdir. 0.02 g/L disperse Red 13 ve Disperse Blue 60 için 160 mg/L, Red 60 ve Orange için ise 3240 mg/l ozon tüketildiğinde %100 renk giderimi sağlandığı sonucuna varmışlardır[49].

3. Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotda, Cl^+ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez[50]. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır. NaOCl sudaki reaksiyonları aşağıdaki şekildedir.



Klordioksit ise klordan daha az etkili olup, tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Buna ek olarak bazı boya grupları üzerine ise hiçbir etkisi bulunmamaktadır. Ancak klordioksit reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyarmaddeler üzerinde oldukça etkilidir. Son renk giderme prosesi olarak kullanılabilir.

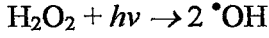
4. Elektrokimyasal Oksidasyon

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar. Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir.

Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (platin, rutenyum,...) kaplanmış titanyum elektrotlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyarmaddesi içeren atıksularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOI, BOI ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir[28]. Pelegrini et al. tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır[51]. Naumczyk et al. tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir[52]. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

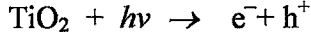
5. Fotokimyasal Oksidasyon

Doğada yüzey sularındaki organik maddelerin doğrudan güneş ışığı etkisiyle parçalanması sonucu kendiliğinden temizlenmesi doğal bir fotokimyasal arıtmadır. Endüstriyel arıtım prosesi olarak fotokimyasal oksidasyon ise; yarı iletkenler veya hidrojen peroksit gibi çeşitli kimyasal maddeler ve kısa dalga boylu UV ışığı radyasyonu varlığında, organik moleküllerin CO₂ ve H₂O'a dönüştürülmesidir. Oksidasyonda esas etkin güç olan hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) ve diğer bazı radikaller, fotokatalizör veya hidrojen peroksitin kısa dalga boylu UV ışınlarla aşağıdaki reaksiyonlarla etkileşmesi sonucu ortaya çıkar:

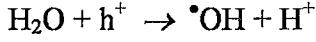


(2.7)

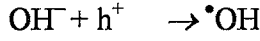
veya



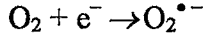
(2.8)



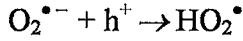
(2.9)



(2.10)



(2.11)



(2.12)

Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle cıva ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Unkroth et al. tarafından yapılan bir çalışmada cıva lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır[53]. Boyar maddenin oksidasyon hızı, UV radyasyonunun şiddetine, katalize, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonu gibi bir takım özelliklere bağlıdır[26].

H_2O_2 ile UV ışığının aynı anda kullanılmasının iki dezavantajı vardır [54]. Hidrojen peroksit'in molar absorpsiyon katsayısı düşüktür ve bu maddenin yüksek konsantrasyonları içme suyu için uygun değildir. Diğer yandan, ozon'un fotolizi ile de $\cdot\text{OH}$ radikalleri oluşmaktadır, ozon'un molar absorpsiyon katsayısı ise çok daha yüksektir. Fakat ozon üretiminin pahalı oluşu su arıtımında kullanılmasını kısıtlamaktadır[55]. Bu yöntemlerin iki yada daha fazlasının bir arada kullanılmasıyla tüm organik kimyasallar parçalanabilir[56]. Ayrıca, fotokimyasal yöntem sonucu oluşan kimyasal bileşikler mikroorganizmalar için zehirli olmadığından bu yöntemi takiben bir biyodegradasyon aşamasının kullanımı ile tam olarak temiz su elde edilebilir. Biyolojik aktif çamur ve TiO_2/UV fotokatalitik sistemlerin birleşiminden oluşan bu yönteme biyo-fotoreaktör yöntemi adı verilir.

Biyolojik ve fiziksel arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında fotokimyasal-fotokatalitik oksidasyon prosesleri aşağıda sıralanan üstünlüklere sahiptir[57,58];

- Biyolojik yöntemlerle giderilemeyen refrakter organik maddeler, bu yöntemle mineralize edilebilir ya da biyolojik yollarla giderilebilecek ürünlere dönüştürülür.
- Özellikle seyreltik kirlilikler için diğer yöntemlerden daha ekonomiktir.
- Katalizörü uyarmak için yapay ışık kaynakları ya da güneş ışını kullanılabilir.
- Fotokatalizör yeniden kullanılabilir.
- Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı ise atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

2.5.3.2. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme ile Arıtımı

Kimyasal indirgeme tekstil atıksularının ön arıtmada kullanılan yöntemlerden biridir. Azo boyarmaddeler çift azo bağının parçalanması ile aromatik aminlere çevrilebilir. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması, azo boyar maddelerin parçalanmasından daha kolaydır. Pek çok azo boyar madde için kimyasal indirgeme oldukça etkilidir. Bundan dolayı en yaygın kullanılan kimyasal indirgeyici kimyasal madde sodyum hiposülfittir. Yaygın olarak kullanılan diğer indirgeyiciler ise; thioüre dioksit (formamidin sülfirik asit), sodyum borhidrit, sodyum formaldehit sülfido oksalat ve SnCl_2 'dir[25].

2.5.3.3. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Suya kimyasal maddeler ilave edilerek (koagülantlar) çökeltme özellikleri iyi olmayan çok ince süspanse madde veya kolloidlerin daha iyi çökebilen yapılara dönüştürülmesi işlemi kimyasal koagülasyon olarak bilinmektedir. Bu işlem kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın bastırılması ile elde edilen bir elektriksel denge stabilizasyonudur. Teorik olarak tanımlanırsa, koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Bu olaya destabilizasyon adı verilmektedir. Flokülasyon ise stabilliği bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip yumak teşkili ve yumakların büyütülmesi işlemidir[59].



Bu yöntemde floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Tünay ve ark. tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren bir atık suda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alümin nispeten daha etkili olduğu görülmüştür[60]. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmaktadır. Bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi oldukça yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon - flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur[25].

Bu yöntem tekstil endüstrisinde atıksuyun renklenmesine neden olan boyar maddelerin çöktürülerek uzaklaştırılmasında kullanılır. Koagülasyonla renk giderilmesindeki dezavantajlar:

- Sadece dispers haldeki boyalar için yüksek renk giderme verimi elde edilebilmesi, çözünür haldeki boyalar içinse, etkili bir şekilde renk giderilmesi
- % 70'in üzerinde renk giderimi için aşırı dozda koagülant kullanılması
- Aşırı koagülant kullanılmasından dolayı büyük miktarda çamur oluşumu
- Kimyasal madde tüketimi dolayısıyla işletme maliyetlerinin yüksek olması,
- Sülfat miktarı fazla olan atıksularda kullanıldığında sülfat miktarının artması[60]

2.6. En Uygun Arıtma Teknolojisi

2.6.1. En Uygun Arıtma Teknolojisi Yaklaşımı

En uygun arıtma teknolojisi tanımı endüstriyel atıksuların kontrolü ve kısıtlama esaslarının geliştirilmesinde en önemli adımı oluşturmaktadır. En uygun teknoloji uygulamasının amacı; her endüstri kategorisine kendi atıksu özellikleri, atıksuların arıtılabilirliği, çalışma düzeninde olabilen değişimler ve bu değişimlerin atıksu ve arıtılabilirlik üzerine etkileri göz önüne alınarak belirlenen arıtma sistemleri içinden, ekonomik yönden uygun ve çevre korunması açısından belirli bir düzeyde arıtmayı sağlayabilen güvenli bir arıtma düzeninin ortaya konulmasıdır. En uygun arıtma teknolojisi en yüksek arıtma düzeyini temsil etmez. Teknik olarak herhangi bir atıksuyun yüzde yüz verimle arıtılması mümkündür. Ancak bu uygulama çok yüksek yatırımlar gerektirir. Diğer taraftan atıksuların iyi planlanmamış, verimli arıtım sağlamayan sistemlerle arıtılarak deşarj edilmesi de söz konusudur. En uygun arıtma teknolojisi tanımlanmasının sebebi; her biri çeşitli yönlerden yetersiz olan bu iki ekstrem yaklaşım yerine, yukarıda açıklanan amaca uygun bir arıtma düzeninin belirlenerek hem etkin bir arıtma sağlanması hem de tanımlanacak deşarj kalite limitlerine bir baz oluşturulmasıdır.

2.6.2. En Uygun Arıtma Teknolojisi Seçim Esasları

- En uygun arıtma düzeni içinde yer alan sistemler tam olarak geliştirilmiş, teknolojisi belirlenmiş sistemler olmalıdır.
- Bu sistemler, denenmiş her şart altında belli bir verim düzeyine ulaşabildiği saptanmış sistemler olmalıdır.
- Sistemlerin verimi hem atıksu kalitesi değişimleri karşısında hem de işletme ile ilgili hususlar açısından önemli değişim göstermemeli, diğer bir deyimle kalite değişkenliği fazla olmamalıdır.
- Sistemler kararlı çalışan ve sık sık arıza çıkarmayan güvenilir sistemler olmalıdır.
- Seçilen arıtma düzeni atıksuda kontrolü öngörülen tüm parametreleri kapsayacak bir arıtma potansiyeline sahip olmalı, her parametrenin sistem içersinde istenen verimde giderilmesi sağlanabilmelidir.

- Seçilen sistem endüstrinin yapısına ve çalışma düzenine uygun olmalıdır. Bazı endüstri kategorileri yapı olarak çok değişik ve çeşitli kapasitelerde faaliyet gösterebilmektedir. Çalışma düzeni de gerek üretim şekline gerekse kapasiteye bağlı olarak değişik olabilmektedir. Seçilen sistemin o endüstrinin özelliklerine uygun ve her hale göre düzenlenebilir niteliklere sahip olması gerekir.
- Seçilen arıtma düzeni ve içinde bulunan arıtma sistemleri inşaat, hammadde, bakım ve işletme yönünden Türkiye şartlarına uygun olmalıdır.
- Seçilen arıtma düzeni, bütün bu özellikleri sağlamasının yanında en uygun arıtma teknolojisi yaklaşımının en önemli unsurlarından biri olan ekonomik açıdan da uygun olmalıdır.

2.6.3. Sistemlerin Birbirine Etkisi

Arıtma verimini etkileyen önemli faktörlerden biri de arıtma sistemini tasarlarken göz önüne alınan, sistemlerin birbirine etkisidir. Arıtma sistemlerinden birisinde meydana gelebilecek bir aksama tesisin toplam verimin olumsuz yönde etkilemektedir. Örneğin arıtma sisteminin girişine ızgara konulmaması veya bu birimde çıkabilecek sorunlar havalandırma havuzunda arıtma veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Diğer yandan toksik kirleticilerin biyolojik sistemdeki biyolojik aktiviteyi ters yönde etkilemesi sebebiyle, bunlar (özellikle krom) biyolojik arıtma sisteminden önce giderilmelidir. Bunların yanı sıra biyolojik faaliyet için gerekli olan besin maddeleri (azot ve fosfor) bakımından fakir olan atıksulara biyolojik ünitelerden önce yeterli oranda azot ve fosfor ilavesi gerekir. Çoğu tekstil atıksularında genellikle yeterli miktarda fosfat bulunur, fakat bazen amonyak azotu veya başka bir azot kaynağı ilave etmek mecburiyetinde kalınabilir. Tablo 2.10.'de Arıtma sistemlerindeki proseslerin tahmini kirletici giderme verimleri verilmiştir.

Tablo 2.10. Arıtma Sistemlerindeki Proseslerin Tahmini Kirletici Giderme Verimler

Arıtma Prosesi	BOİ ₅	KOİ	TAM	Gres	Renk
Ön Arıtma					
Izgaradan Geçirme	0-5	-	5-20	-	-
Dengeleme	0-20	-	-	-	-
Nötralizasyon	-	-	-	-	-
Kimyasal Pıhtılaştırma	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
Flotasyon	30-50	20-40	50-60	90-98	-
Biyolojik Arıtma					
Konvansiyonel Aktif Çamur ve Çöktürme	70-95	50-70	85-95	0-15	-
Uzatmalı Havalandırma ve Çöktürme	70-94	50-70	85-95	0-15	-
Havalandırmalı Lagün ve Çöktürme	60-90	45-60	85-95	0-10	-
Aerobik Lagün Damlatmalı Filtre	50-80 40-60	35-60 20-30	50-80 -	0-10 -	- -
Üçüncü Kademe Arıtma					
Kimyasal Pıhtılaştırma	0-70	40-70	30-90	90-97	0-70
Karışık Ortamlı Filtrasyon	25-40	25-40	80	-	-
Karbon Absorbsiyonu	25-40	25-60	25-40	-	80-90
Klorlama	0-5	0-5	-	0-5	0-5
Ozonlama	-	30-40	50-70	-	70-80
İleri Arıtma					
Sprey Sulama	90-95	80-90	95-98	-	-
Evaporasyon	98-99	95-98	99	-	-
Ters Osmoz	95-99	95-95	95-98	-	-

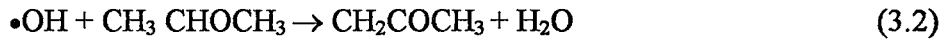
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Değişik su kaynaklarında 700'den fazla kimyasal maddenin bulunduğu ve bunlardan 300'ünün organik bileşikler olduğu saptanmıştır[61,62]. Son yıllarda su kaynaklarından bu kirleticilerin uzaklaştırılması problemi büyük ilgi çekmektedir. Atıksuların arıtılmasında genellikle biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemler dışında aktif karbon adsorpsiyonu, membran filtrasyon ve ekstraksiyon gibi fiziksel yöntemlerle de organik maddelerin giderilme olanağı vardır. Ancak bu yöntemlerde organik maddelerin bir fazdan diğer bir faza aktarılacak giderimi yapılabilir. Oysa artan çevre kirliliği nedeniyle arıtma anlayışı; organik maddeleri bir fazdan diğerine aktarmak yerine CO₂ ve H₂O'ya parçalayabilecek yeni yöntemler geliştirmek şeklinde değişmiştir. Bu nedenle son yıllarda atıksu arıtımına yönelik ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir. Bu proseslerin temeli yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanır. Tablo 3.1' de bazı yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri verilmiştir[64]. Bu tablodan görüldüğü gibi, florürden sonra en yüksek oksidasyon potansiyeline hidroksil radikali sahiptir. Hidroksil radikalının organik bileşiklerle tepkimesi, hidroksil katılması, hidrojen uzaklaştırılması ve elektron aktarımı olmak üzere üç farklı mekanizmada gerçekleşir.

Aromatik bileşikler ile karbon-karbon bağı olan organik bileşikler hidroksil katılması tepkimesini verirler[63]



Hidrojen uzaklaştırılması doymamış organik bileşiklerle gerçekleşen bir tepkimedir.



Elektron aktarımı tepkimesi genellikle hidroksil radikali ile inorganik iyonlar arasında gerçekleşir. Bu tepkimeye örnek olarak fenton tepkimesi verilebilir.



Tablo 3.1. Bazı Yükseltgenlerin Oksidasyon Potansiyelleri

<i>Yükseltgen</i>	<i>Oksidasyon potansiyeli (V)</i>
Florür	3,03
Hidroksil Radikali	2,80
Atomik Oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen Peroksit	1,78
Perhidroksil Radikal	1,70
Permanganat	1,68
Hipobromöz Asit	1,59
Klorür Dioksit	1,57
Hipokloröz Asit	1,49
Hipoiyodöz Asit	1,45
Klorür	1,36
Bromür	1,09
İyodür	0,54

AOP 'leri homojen ve heterojen olarak iki gruba ayrılır.

- Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri
 - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
 - O_3/UV
 - $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
 - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$
- Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri
 - Yarı İletkenler / UV

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde ucuz ve güneş ışığını kullanma olanağının olması nedeniyle heterojen TiO_2/UV sisteminin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir[65].

3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

H_2O_2/UV , O_3/UV , O_3/H_2O_2 ve fenton tepkimesi H_2O_2/Fe^{+2} prosesleri homojen ileri oksidasyon proseslerini oluşturmaktadır. Organik maddelerin AOP ile bozunması reaktif hidroksil radikallerinin oluşması temeline dayandığından O_3/H_2O_2 ve fenton prosesleri dışında diğer homojen proseslerde hidroksil radikali, UV ışığı varlığında H_2O_2 ya da O_3 'ün ısıt bozunması sonucu oluşmaktadır[64].

3.1.1. H_2O_2/UV Prosesi

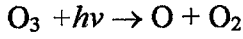
H_2O_2 280 nm' den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı ile etkileştiğinde, ısıt bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini aşağıdaki eşitliğe göre oluşturur.



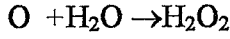
Bu tepkime pH'a bağlıdır ve alkali koşullarda H_2O_2 'in ısıt bozunması artmaktadır. Bunun nedeni peroksit anyonunun (HO_2^-) 254 nm'de molar absorpsiyon katsayısının ($240 M^{-1}cm^{-1}$) daha büyük olmasıdır. H_2O_2 'nin suda kolay çözünür olması, ısıt kararlılığı, yatırım maliyetinin düşüklüğü ve kolay işletilebilir olması bu prosesin sağladığı kolaylıklardan bazılarıdır. Buna karşın, H_2O_2 'in 254 nm'de molar absorpsiyon katsayısı ($18,6 M^{-1}cm^{-1}$) düşük olduğundan özellikle organik bileşiklerin iç filtre görevi gördükleri durumlarda zorluklarla karşılaşmaktadır[64,66,67].

3.1.2. O_3/UV Prosesi

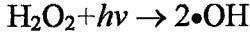
Bu proses birçok organik bileşiğin gideriminde yaygın olarak kullanılan AOP'dendir. Bunun nedeni su teknolojisi alanında ozonlama prosesinin çok iyi bilinmesidir. Fotokimyasal açıdan bakıldığında, ozonun 254 nm' de molar absorpsiyon katsayısı ($3300 M^{-1}cm^{-1}$) H_2O_2 'ye göre daha yüksek olduğundan bu proseste iç filtre etkileri daha az sorun yaratmaktadır. Ancak gaz fazındaki ozon ile sulu faz arasındaki kütle aktarımı bu proses için kısıtlayıcı bir faktördür. Bu prosesde, hidroksil radikallerinin oluşumu daha karmaşıktır. Aşağıdaki eşitliklerde hidroksil radikallerinin oluşum tepkimeleri verilmiştir[64,66,67].



(3.5)



(3.6)



(3.7)

3.1.3. O₃/ H₂O₂ Prosesi

O₃/ H₂O₂ prosesinde hidroksil radikali aşağıdaki eşitliklere göre oluşur.



Ozon kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon prosesine H₂O₂ eklenmesi, hidroksil radikalinin oluşumunu artırmakta ve böylece organik bileşiklerin giderimi daha kolay olmaktadır. O₃/ H₂O₂ prosesi UV ışını varlığında da gerçekleştirilebilir. Bu durumda hidroksil radikalinin oluşumu O₃/ H₂O₂ prosesine göre daha fazla olmaktadır[64].

3.1.4. Fenton Prosesi

H₂O₂ ve Fe²⁺ tuzları karışımının yüksek oksidasyon özelliği ilk olarak Fenton tarafından gözlenmiştir. Bu süreçte hidroksil radikalleri Fe²⁺ tuzlarına H₂O₂ eklenmesi ile oluşur.



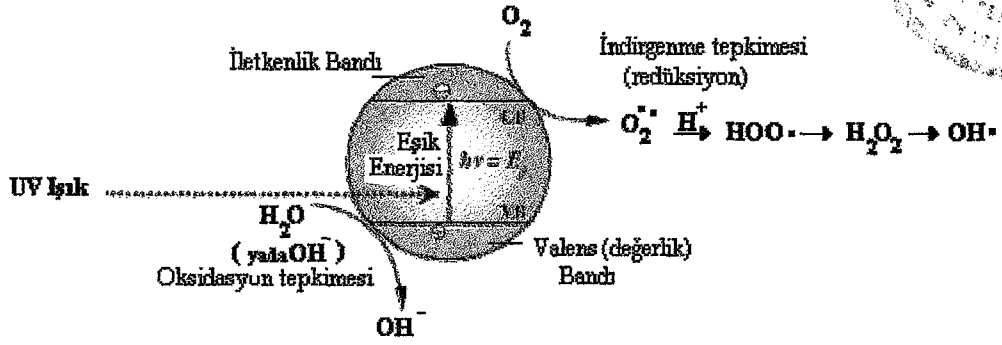
Fenton prosesi ile organik bileşiklerin oksidasyonu, $\bullet OH$ radikali eklenmesi ya da hidrojen atomu uzaklaştırılması mekanizmaları ile gerçekleşir. Bu proses kuvvetli bir şekilde çözelti pH'ına bağlıdır ve yalnızca asidik koşullarda hidroksil radikali oluşumu gözlenmektedir[63,67].

3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri (Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon)

Heterojen fotokatalitik oksidasyon yöntemi 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir[68]. Bu yöntem organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığının ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Son yıllarda ışık kaynağı olarak güneş ışığının da kullanılabileceği öne sürülmüştür. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma, güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda karbondioksit, su ve bazı moleküller ürünlerin oluşmasını sağlar. 1980'li yıllardan başlayarak laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda yarı iletkenlerin güneş ışığı ile gerçekleştirilen bu doğal arıtmayı hızlandırdıkları bulunmuştur[69]. Daha eski yıllarda, UV ışığı ile aydınlatılan ZnO'nin sulu süspansiyonlarında pek çok değişik organik bileşiğin parçalanmasına neden olduğu saptanmıştır[70]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda çeşitli kataliz türleri ve katalizin sabit bir faza(cam, fiberglas, paslanmaz çelik vb.) çeşitli yöntemlerle(sol-gel, elektroforetik kaplama, daldırma şeklinde kaplama v.b.) immobilizasyonu yapılarak süspanse olmayan fotokatalitik oksidasyon denenmektedir[74].

3.2.1. Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu süspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Şekil 3.1'de küresel bir yarı iletken partikül gösterilmiştir. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandına, (VB), ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına, (CB) sahiptir. Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı E_g ' den daha büyük olduğunda partikül içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} , çiftleri oluşur.



Şekil 3-1. Bir Küresel Yarı İletken Partikülü

Yarı iletken ışığı absorbe ettiğinde valens bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçerler. Ortamda uygun redoks çiftleri olduğunda bu e^-/h^+ çiftleri indirgenmekte;



veya yükseltgenme

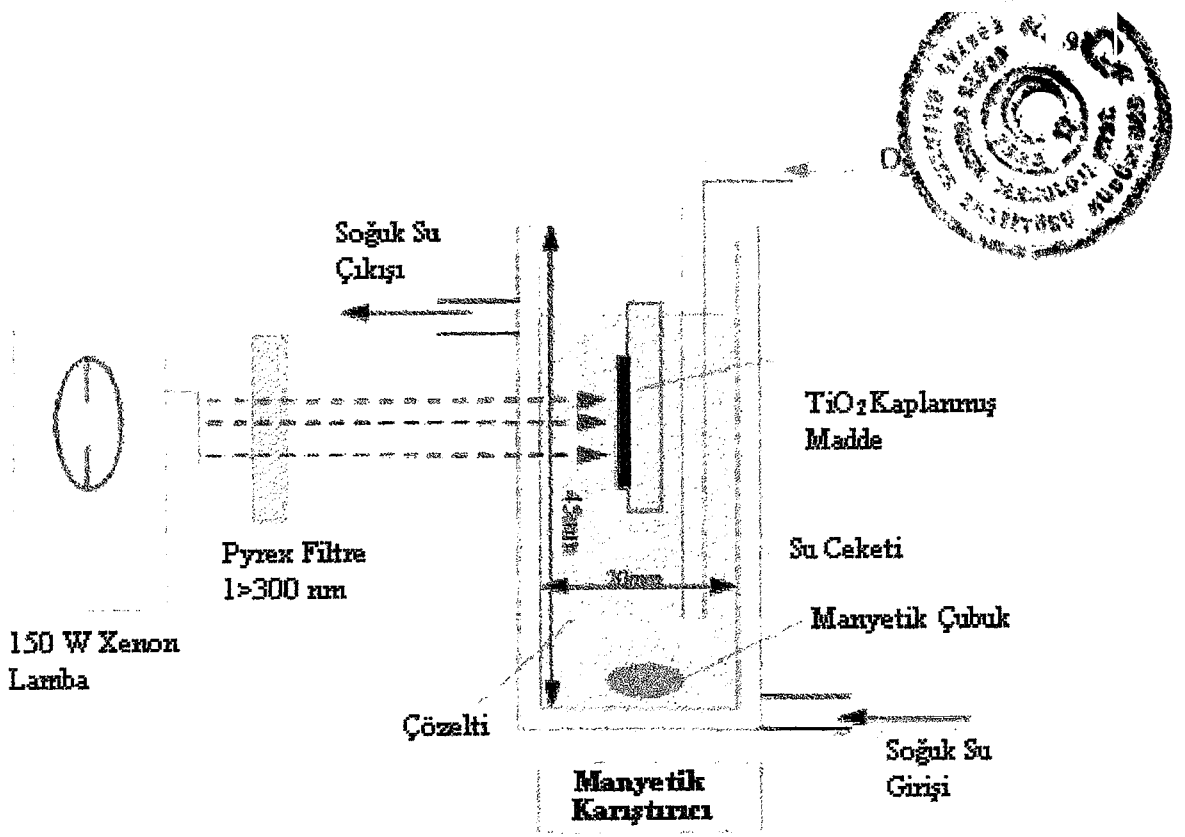


reaksiyonlarının meydana getirirler.

Degradasyon reaksiyonları için fotokatalitik sistemde oksijenin de bulunması gereklidir. Oksijen veya hava etkisini saptamak üzere azot ortamda yapılan pek çok çalışmada organik maddenin degradasyon reaksiyonu meydana getirmediği saptanmıştır[71,71,73].

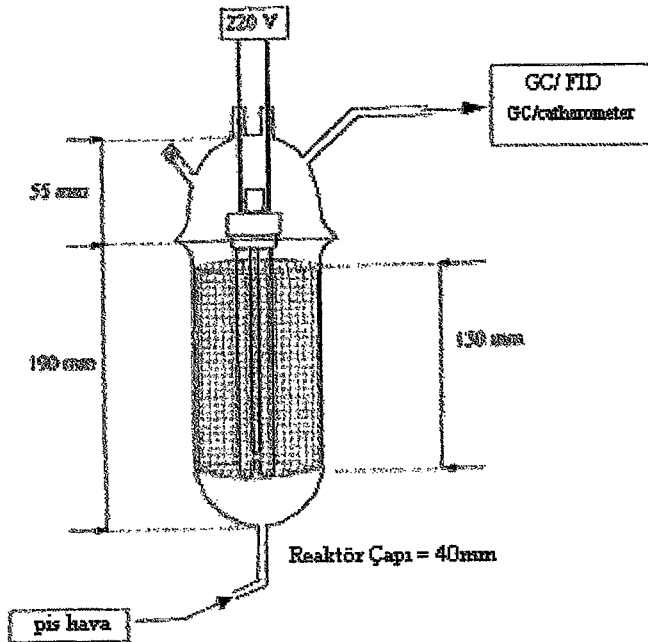
3.2.2. Çeşitli Fotokatalitik Reaktör Tipleri

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, birbirlerinden farklı şekilde tasarlanmış değişik fotoreaktörler kullanılmıştır. Bazı fotoreaktör tipleri aşağıda gösterilmiştir.



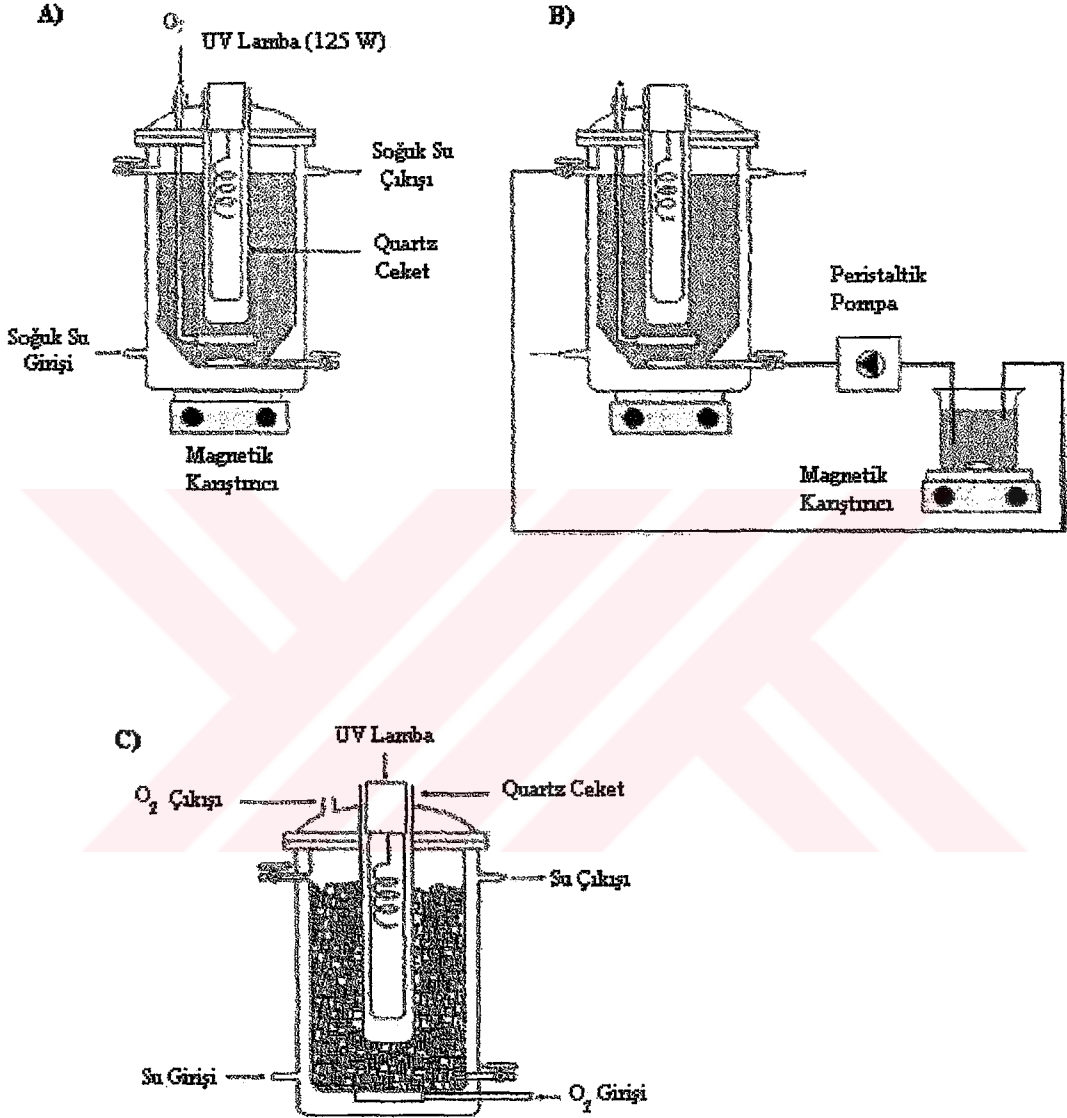
Şekil 3-2. Yandan Işıklandırılmalı Fotoreaktör [74]

Şekil 3.2’de, 150 W Xenon lamba 300 nm’den küçük dalga boyundaki ışığı süzen pyrex filtre ile beraber kullanılmaktadır TiO₂ paslanmaz çeliğe kaplanmıştır.



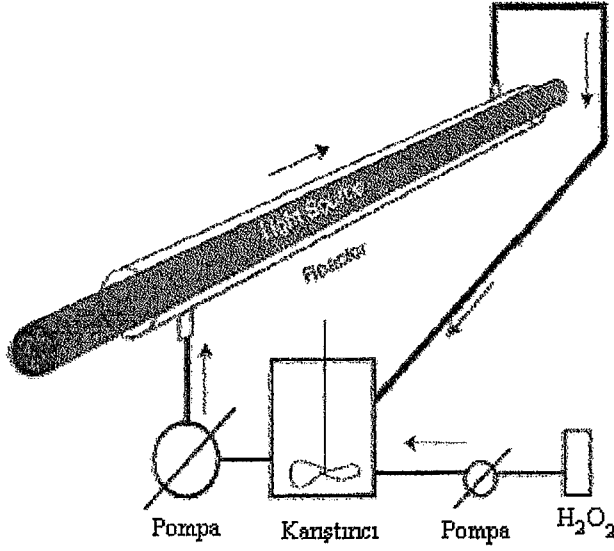
Şekil 3-3. Pis Hava Temizleyici Fotoreaktör [75]

Şekil 3.3 deki reaktör pis havayı temizlemek amacıyla kullanılmıştır. TiO_2 fiberglass bir malzemeye kaplanmıştır. Philips 2,2W UV lambalar (365 nm) kullanılmaktadır.



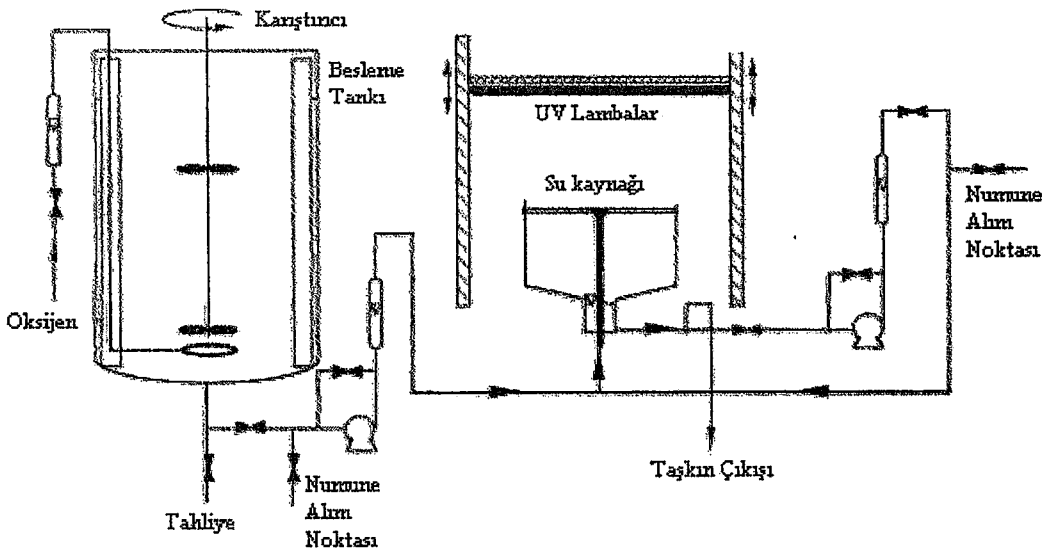
Şekil 3-4. Değişik Daldırma (immersiyon) Tipi (A,B,C) Fotoreaktörler [76]

Şekil 3.4'deki reaktörlerde, 125W Philips ($\lambda > 254$ nm) UV lambalar kullanılmaktadır. Bir cam filtre ile 350 nm altındaki ışıklar elimine edilmektedir. UV lamba daldırma şeklinde ile süspansiyon çözeltinin içine yerleştirilmiştir. Sistemde camdan yapılmış difüzörler ile dipten hava beslenmektedir. Ayrıca sistemde manyetik karıştırıcı bulunmakta ve sıcaklığı sabit tutmak için su sirkülasyonu yapılmaktadır [13].



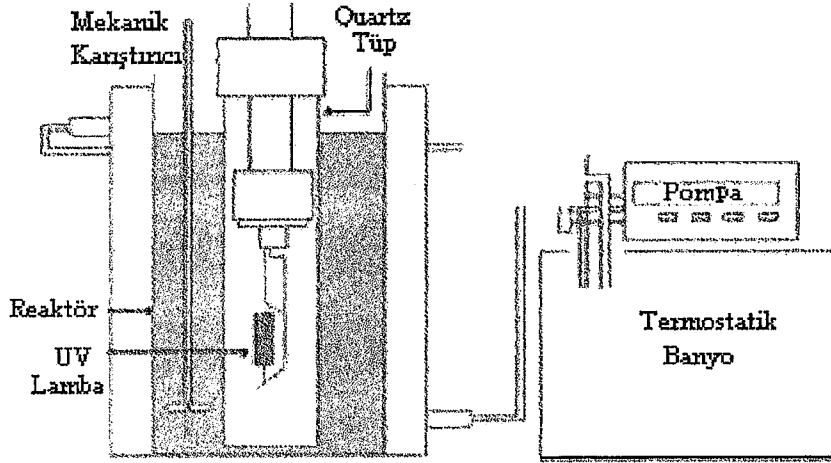
Şekil 3-5. Sürekli Akışlı Fotoreaktör [77]

Şekil 3.5'deki reaktörde, Philips 36W (1,20 m uzunluğunda 26mm çapında) blacklight lamba 635 nm dalgaboyunda ışık yaymaktadır. 2 adet peristaltik pompa bulunmaktadır. Birincisi Sisteme H_2O_2 dozlamakta ikincisi ise suyu resirkülasyon yapmaktadır. Kirleticinin sistemde daha fazla temas süresi olmasından dolayı UV verimi yüksek olan reaktörlerdir.



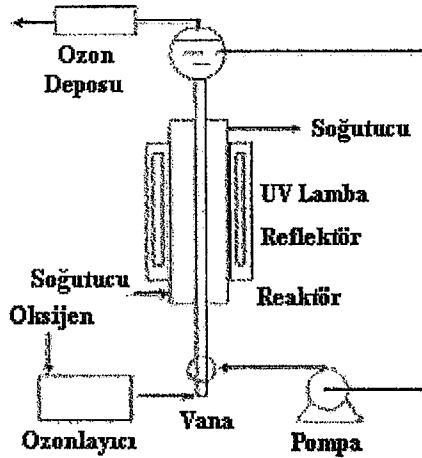
Şekil 3-6. Pilot Tesis Tipi Fotoreaktör [78]

Şekil 3.6'de gösterilen sistemde, her biri 36 W olan ($\lambda > 300$ nm) 20 adet black light UV lamba kullanılmış ve sıcaklık sabit tutulmuştur. O₂ sisteminde direkt verilmektedir.



Şekil 3-7. Sürekli Akışlı Çamur Reaktörü [79]

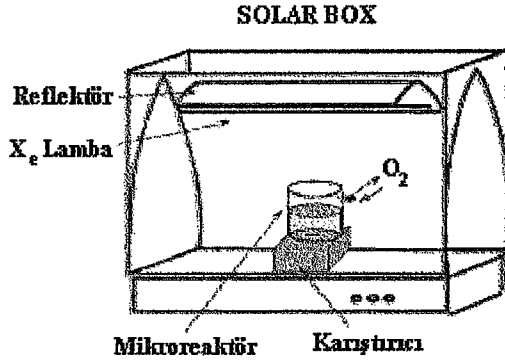
Şekil 3.7'deki çamur reaktöründe 125W ve 150W orta basınçlı cıva lambaları kullanılmıştır.



Şekil 3-8. Sürekli Akışlı Ozon Fotoreaktör [80]

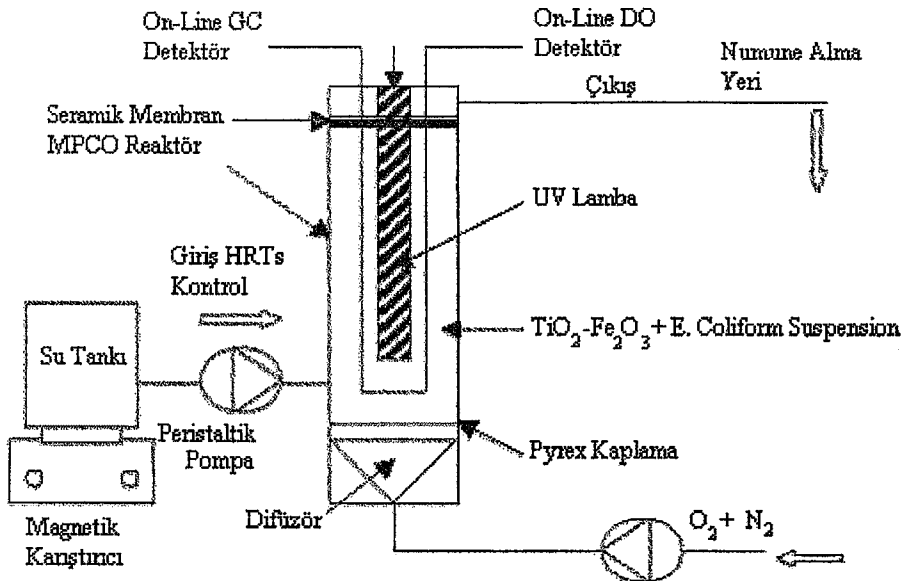
Şekil 3.8'de dıştan soğutmalı gaz faz ile sıvı faz arasında iyi bir temas sağlayan basit bir ozon fotoreaktörü gösterilmiştir. Gaz faz ile sıvı faz arasında iyi bir

karışım sağlayan vana bulunmaktadır. UV lamba 253 nm dalgaboyunda ışık yaymaktadır. UV lamba 5,4cm çapında 48 cm boyundadır. Silindirik quartz tüp ise 2,2 cm çapında, 100 cm uzunluğundadır. Küresel kap 4,54 L hacmi bulunmaktadır.



Şekil 3-9. Solar Box Tipi Fotoreaktör [80]

Solar box fotoreaktör sistemi (Şekil 3.9) ; reaktör, ışık kaynağı ve termostatik devir olmak üzere 3 kısımdan oluşmaktadır. Eşmerkezli iki tüpten oluşan soğutucu quartz ceket silindirik biçimdedir. Sistemde orta basınçlı 240 nm üzerinde ışık yayan cıva lambası ve bir yansıtıcı kullanılmaktadır.



Şekil 3-10. Sürekli Akışlı MPCO Fotoreaktör [10]

Sürekli Akışlı MPCO Fotoreaktör (membran fotokatalitik oksidasyon reaktörü) (Şekil 3.10) sisteminde seramik membran kullanılmaktadır. Analizler için on-line GC ve DO detektör bulunmaktadır. Reaktör 250 mL hacme sahiptir. Düşük basınçlı 11W'lık cıva lambası (253) nm'de UV yaymaktadır.

3.2.3.Yarı İletken Fotokatalizörler

Yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlerle, büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent katılardır[81]. Yarı iletken olarak fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, genellikle, metal oksit fotokatalizörler kullanılır. Metal oksit yarı iletkenler diğer yarı iletkenlere sahip iletkenlere kıyasla pozitif valens bandı potansiyellerine sahiptirler . Bu nedenle; metal oksit yarı iletkenler yüksek oksidasyon potansiyellerine sahip boşluklar oluştururlar ve böylece hemen hemen bütün kimyasal maddeleri oksitleyebilirler. Yarı iletken olarak metal oksitlerin kullanıldığı süspansiyonlarda, ışık etkisi ile, •OH radikallerinin oluşturduğu, suyun tek elektronlu oksidasyonu dahi mümkün olabilmektedir.



Tablo 3.2' de bazı yarı iletkenlerin sulu çözeltilerdeki değerlik ve iletkenlik band enerjileri verilmiştir [82].

Tablo 3.2. Bazı Yarı İletkenlerin pH'1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik Ve İletkenlik Band Enerjileri

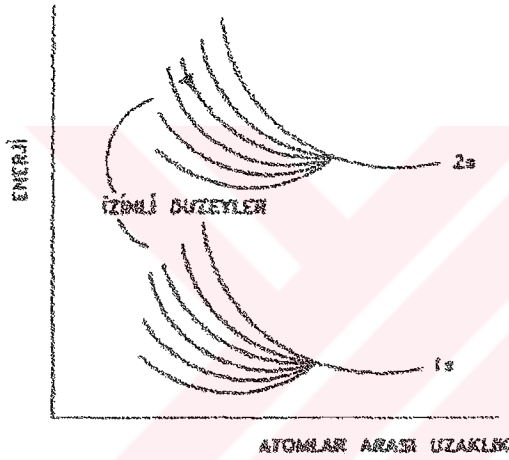
Yarı iletken	Değerlik Bandı (E^0_{vb})	İletkenlik Bandı (E^0_{cb})	Eşik Enerjisi (eV)	Dalga Boyu (nm)
TiO ₂	+3,0	-0,1	3,1	380
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,8	318
SnO			3,95	
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	390
Fe ₃ O ₄			0,2	
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	336
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	497
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	730
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	887
GaP	+1,3	-1,0	2,3	540
Fe ₂ O ₃	2,2	+0,2	2,0	
PbO			2,8	

Katı maddelerin, diğer bir deyişle, kristal yapıdaki maddelerin, makroskobik özellikleri kendilerini meydana getiren atomların özelliklerine ve kristalin elektronik yapısına bağlıdır. 1895 yılında elektronun bulunuşuna kadar metallerin kohezif enerjisinin, elektriksel ve termal iletkenliklerinin yüksek oluşunun nedeni açıklanamamıştır[83]. 1905 yılında Paul Karl Ludwing Drude ve Hendric Antoon Lorentz [84] katıların elektron yapılarına ilişkin bir model öne sürerek makroskobik özelliklerine açıklık getirmişlerdir.

3.2.3.1. Katıların Elektronik Yapıları

Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir atomda elektronların bulunabileceği belirli enerji düzeyleri vardır. Bu kristali oluşturmak üzere aynı cins pek çok sayıda atom bir araya geldiğinde ise, elektronik açıdan birbirlerine etki ederek katı maddenin elektronik enerji düzeylerinin atomdakinden farklı olmasına neden olurlar. Katıların bu farklı elektronik yapısını aydınlatmak üzere aşağıda açıklanmış olan teoriler geliştirilmiştir. Bunlar serbest elektron gazı teorisi, Fermi- Dirac dağılımı ve bant teorisidir. Bunlarda bant teorisi katıların elektronik yapılarını ve iletkenliklerini farklı katıların elektronik yapılarını en iyi şekilde açıklayan teoridir. Bu teoriye göre,

bir katı kristalin elektronik yapısı, atomdaki enerji düzeylerinden farklı olarak “Enerji Band”larından oluşmuştur. Katı kristallerin elektronik yapılarını açıklayan Band Teorisi, Hartree – Fock Modelinin bir uzantısıdır[81,85]. Buna göre; bir katı kristal, çok büyük bir molekül olarak düşünülebilir. Bu büyük molekülün, moleküler orbital dalga fonksiyonları, kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının doğrusal bir kombinasyonu olarak kabul edilir. Şekil 3.11’de altı hidrojen atomunun bir araya gelmesi sırasında meydana gelen yeni orbitalleri göstermektedir. Altı tane $1s$ dalga fonksiyonu altı yeni orbital meydana getirir. Bunlardan üçü bağ yapıcı, diğer üçü ise anti bağ orbitalleridir. Elektronlar, bu enerji seviyelerine en düşük enerji seviyesinden başlayarak, spinleri ters olmak üzere ikiye ikiye yerleştirilirler.

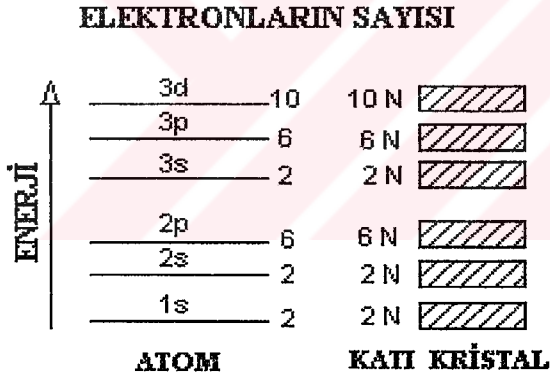


Şekil 3-11. Altı Hidrojen Atomunun Oluşturduğu Enerji Düzeyleri [81]

İki atom birbirlerine yaklaştıkça öncelikle birbirlerini çekerler. Aralarında belirli bir denge uzaklığı olduğunda sistemin enerjisi bir minimuma erişir. Sonuçta; meydana gelen molekülde her atom elektronik olarak diğerinden etkilendiği için, atomlar enerji düzeyleri izole hallerinden farklı olur. Örneğin; iki helyum atomu yan yana gelerek He_2 molekülünü oluşturdıklarında, etkileşim nedeniyle iş enerji düzeyi iki ayrı düzeye ayrılır. Pauli eksklüzyon prensibine göre her enerji düzeyi en fazla iki elektron bulundurabileceği için He_2 molekülündeki dört elektron, oluşan bu iki enerji düzeyini tamamen doldurur. Moleküldeki bu iki enerji düzeyinin ortalama enerjideki bu azalmaya “Kohezyon Enerji”si denir. Bu enerji, aynı zamanda sistemin” van der Waals Etkileşim Enerji”sidir [86].

Bir katıyı oluşturmak üzere üç atom yan yana gelecek olursa, sonuçta oluşacak sistemde enerjisi birbirine çok yakın olan üç yeni enerji düzeyi oluşur. N atomlu bir sistemde ise, atomdaki 1s enerji düzeyi birbirine çok yakın olarak dizilmiş olan N tane yeni enerji düzeyine ayrılır. Bu yeni enerji düzeyleri topluluğuna “Enerji Bandı” adı verilir.

İzole bir atomdaki enerji düzeyleri ile N atomdan meydana gelmiş olan katı bir kristaldeki enerji düzeyleri şekil 3.12’ de gösterilmiştir. Şekilde, taralı olan bölgeler katıdaki enerji bantlarını göstermektedir[87]. Bu enerji bantları katıdaki elektronlar için izinli bölgelerdir. Bandlar arasında kalan boşluklar ise yasaklanmış bölgelerdir. Bunlara, “Yasaklanmış Band” veya “Yasaklanmış Bölge” adı verilir. Katıda bulunan enerji bandı oldukça dar bir aralığa sahiptir. Bir enerji bandındaki en düşük enerji düzeyi ile en yüksek enerji düzeyi arasındaki fark çok düşüktür. Dolu olan en yüksek enerji bandına “Brillouin Bölgesi” adı verilir[84].

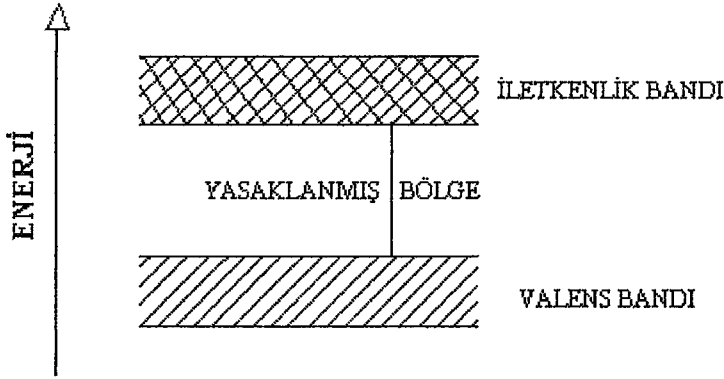


Şekil 3-12. Atomdaki Enerji Düzeyleri ile Katıdaki Enerji Bantları[84]

Katıdaki enerji bantları arasındaki yasaklanmış bölgenin genişliği, katıyı oluşturan atomlardaki elektronik enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu enerji farkı, ne kadar büyük olursa katıdaki enerji bandının genişliği de o kadar büyük olur. Bazı durumlarda özellikle yüksek enerjili bandlar birbirleri ile tamamen çakışırlar ve böylece yasaklanmış bölge ortadan kalkar. Bir katı kristalin mikroskobik özelliklerine büyük etkisi olan yüksek enerjili karakteristik bandlar ve yasaklanmış bölgeler şekil 13’de gösterilmiştir[81]. Elektronlar ile tamamen dolu olan band “Valens Bandı” olarak isimlendirilir. Bu bandaki elektronlar serbestçe



hareket edemezler, çünkü bunlar katı kristaldeki kimyasal bağları oluşturmışlardır. Boş olan veya kısmen dolu olan en düşük enerjili banda ise “İletkenlik Bandı” denir. Bu bandtaki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbestçe hareket edebilirler.



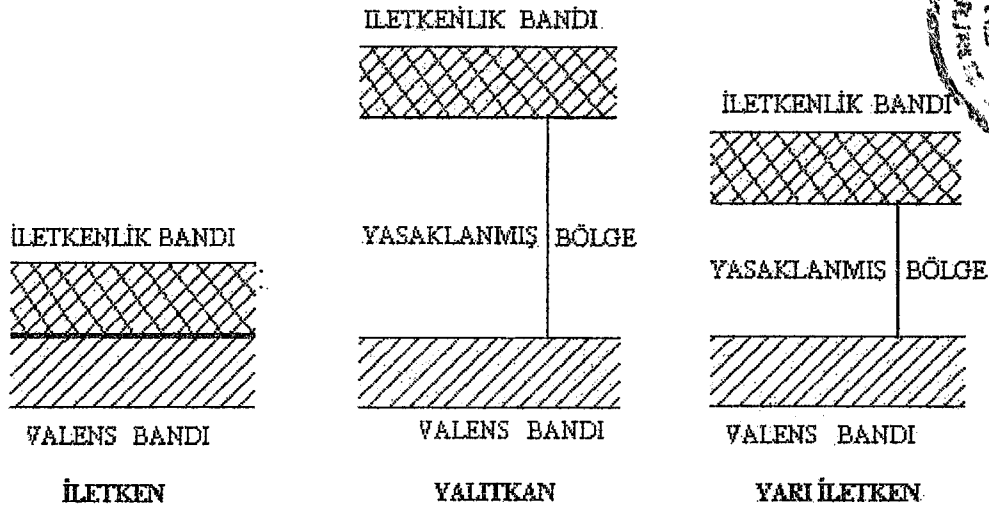
Şekil 3-13. Bir Katı Kristalin Karakteristik Enerji Bandları[81]

3.2.3.2. Katıların Sınıflandırılması

Elektronik yapılarına göre; katılar üç ayrı gruba ayrılırlar. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenler arasındaki farklılıklar, karakteristik enerji bandları ve valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir.

1. İletkenler

İletkenlerde, valens bandı elektron tarafından tamamıyla doldurulmuştur. Mutlak sıfır noktasında iletkenlik bandı ise tamamen boştur. Şekil 3.14’ de görüldüğü gibi iletkenlerde bu iki band arasında bir enerji boşluğu yer almaz. Mutlak sıfır noktasından daha yüksek sıcaklıklarda, valens bandındaki elektronlar termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerindeki boş olan enerji düzeylerine geçerler. Bu elektronlar iletkenlik bandında serbestçe hareket ederek katıya, elektriksel iletkenlik özelliği kazandırır[86].



Şekil 3-14. Elektronik Yapılarına Göre Katıların Sınıflandırılması[87]

2. Yalıtkanlar

Bir yalıtkanın elektronik yapısı şekil 3.14’ de gösterilmiştir. Yalıtkan olan bu maddede valens bandı elektronlar ile doldurulur. İletkenlik bandı boş olmakla birlikte iki band arasındaki enerji farkı, E_g , kT ’den çok daha büyüktür. Bu nedenle; valens bandındaki elektronlar iletkenlik bandına girmeye yetecek kadar enerji kazanamazlar. Sonuç olarak yalıtkanlar, yük taşıyıcılar olmadığından iletkenlik özelliği gösteremezler[86].

3. Yarı iletkenler

Yarı iletkenler 0 K de valens bandları tamamen dolu, iletkenlik bandları ise tamamen boş olan kovalent katılardır[81]. Şekil 3.14’ de olduğu gibi, iki band arasında bir enerji farkı, E_g , diğer bir deyişle yasaklanmış bir bölge bulunmaktadır. Ancak; bu fark yalıtkanlara kıyasla oldukça küçüktür. Oda sıcaklığında dahi elektronlar termal olarak uyarılarak valens bandından iletkenlik bandına geçer ve maddenin iletkenlik olmasına neden olurlar. Yarı iletkenler, genel olarak; Öz (intrinsik) Yarı İletkenler ve safsızlık(ekstrinsik) Yarı İletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar[86].

A. Öz yarı iletkenler

Öz yarı iletkenlerde, valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasaklanmış bölge oldukça dar bir enerji aralığına sahiptir. Valens bandında bulunan elektronlar termal enerji kazanarak, kolaylıkla iletkenlik bandına geçerler ve maddenin iletken olmasına neden olurlar. Bu elektronlar, terk ettikleri valens bandında boşluklar, h^+ , bırakırlar. Sonuç olarak, yarı iletkende yük taşıyıcı elektron/boşluk, h^+/e^- , çiftleri oluşmuş olur. İki yük taşıyıcının da maddenin iletkenliğine katkısı vardır. Sıcaklık arttıkça yarı iletkenin, elektriksel iletkenliği daha fazla sayıda elektronun iletkenlik bandına geçmesi nedeniyle artar. İletkenliklerde ise bunun tam tersi olarak, sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik azalır. Yüksek sıcaklıklarda pozitif iyonların termal titreşimlerin artması nedeniyle, elektronlar normal hareketinden büyük bir sapma gösterirler. Yarı iletkenler, foto iletkenlik özelliği de gösterirler. Bir yarı iletkeni ışık gönderildiğinde; gönderilen ışığın dalga boyu valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkına eşit veya büyük olduğu zaman; termal uyarılmada olduğu gibi elektronlar valens bandından iletkenlik bandına geçerler[86].

B. Safsızlık yarı iletkenleri

Bir grupta yer alan yarı iletkenlerin valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı öz yarı iletkenlerden biraz daha büyüktür. Bu maddelere, az miktarda başka maddeler ilave edilerek, yasaklanmış bölgede yeni enerji düzeyleri meydana getirilebilir. Safsızlık yarı iletkenlerinde yük taşıyıcılar, elektronlar veya boşluklardır. Yük taşıyıcının cinsine bağlı olarak safsızlık yarı iletkenleri n – tipi yarı iletkenler ve p – tipi yarı iletkenler olarak iki ayrı gruba ayrılırlar. n – tipi yarı iletkenlerde, yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlardır. Bunu gerçekleştirmek için yarı iletken, valens bandında, yarı iletkenin valens bandında bulunan elektronlardan daha fazla sayıda elektron içeren, farklı bir madde ilave edilir. Bu durumda madde metalik karakter gösterir. p – tipi yarı iletkenler ise germenyum kristaline, periyodik tablonun üçüncü grup elementlerinden olan bor atomları ilave edilirse; p – tipi bir yarı iletken meydana gelir. Bor atomunun bir elektronu eksik olduğu için “alıcı safsızlık” olarak isimlendirilir. Yük taşıyıcılar, pozitif yüklü boşluklar olduğu için, bu tip yarı iletkenlere p – tipi yarı iletkenler denir [86].

3.2.3.3. Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler

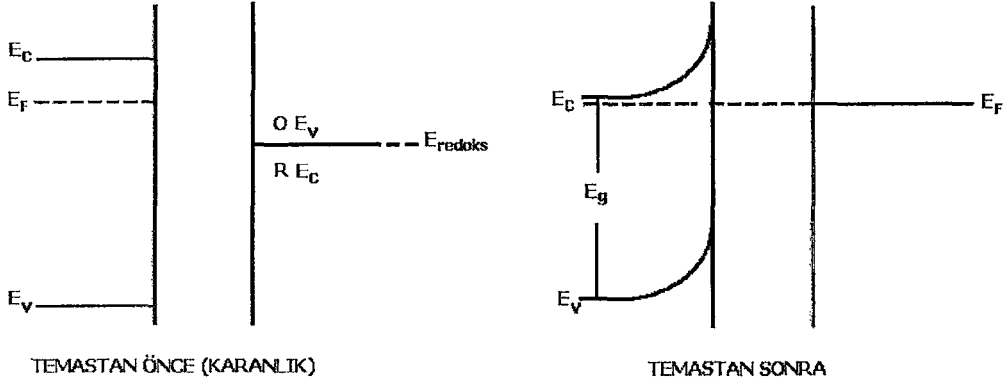
Bir yarı iletken, redoks çifti içeren sıvı haldeki bir elektrolitik çözeltiye daldırıldığında; iki fazın elektron ilgilerinin farklı olması nedeniyle, yarı iletkenin enerji bandlarında bir değişim gerçekleşir. Bu değişim, yarı iletkenin içinde meydana gelen elektron/boşluk çiftlerinin yarı iletken yüzeyinde kimyasal değişimleri meydana getirebilmeleri için gerekli olan ayrımlarına neden olur.

Sıvı içine daldırılmadan önce, bir n – tipi yarı iletkenin Fermi Enerji seviyesi, E_F , iletkenlik bandının enerjisi, E_c ’ ye çok yakındır. Bir elektrolit çözeltinin Fermi Enerji seviyesi ise içinde bulunan redoks çiftlerine bağlıdır. Bir redoks çifti, O/R, için çözeltinin Fermi Enerji Düzeyi;



yarı pil reaksiyonu ile belirlenir. Yarı iletken ile çözelti bir araya geldiklerinde, ara yüzeyde, iki fazın Fermi Enerji düzeyleri eşitleninceye kadar elektron geçişi olur. Bu geçiş aslında iki fazda elektronun elektrokimyasal potansiyelini eşitlemek amacıyla yapılır. Şekil 3.11’ de gösterilen durumda E_c , redoks çiftinin Fermi Enerji Düzeyi, E_{redoks} ’tan daha büyüktür. Bu durumda; elektronlar yarı iletkenin çözeltiye geçerler. Bu geçiş sonucunda, yarı iletken çözeltiye kıyasla pozitif yüklü olur. Bir safsızlık yarı iletkeni için bu pozitif yük $50 - 2000 \text{ A}^\circ$ genişliğindeki yüzeye yakın bir bölgede yayılır. Bu bölgeye “yük dağılım bölgesi” denir. Elektron geçişi nedeniyle meydana gelen elektrik alanı yarı iletkenindeki enerji bandlarının yüzeye yakın noktalarda yukarı doğru bükülmesine neden olur. Elektrik alanı nedeni ile, yük dağılım bölgesinde meydana gelen boşluklar yüzeye doğru, elektronlar ise yarı iletkenin içlerine doğru hareket ederler. Elektron/boşluk ayırımıya neden olan bu elektrik alanın oluşumudur. Redoks çiftinin Fermi Enerji Düzeyi, E_c ’ den çok düşük olduğu durumda elektron geçişi oldukça yavaştır. Bundan dolayı; yarı iletken – sıvı ara yüzeyde dengeye erişilmesi için oldukça uzun bir sürenin geçmesi gerekir. Şekil 3.15’de gösterildiği gibi, E_{redoks} E_c ’den düşük olduğunda elektron/boşluk ayırımı kolayca gerçekleşir. Yük taşıyıcı olan elektronlar, yarı iletken yüzeyinde sayıca az oldukları bir tabaka meydana getirirler. Eğer yarı iletkenin enerji bandlarındaki, band bükülmesi büyük olursa, iletkenlik bandına uyarılmış olan elektronlar ışık etkisi ile

meydana gelebilecek olan boşluklarla birleşmeden önce yüzeyden uzaklaşırlar. Elektron geçişinin ana etkisi, yarı iletken yüzeyindeki yük taşıyıcıların, yani elektronların sayısını azalmaktadır[88].



Şekil 3-15. Bir Yarı İletken ile Çözelti Arasındaki Etkileşim

Yarı iletkendeki enerji bandlarının yeri sıvı fazda oluşan band bükülmesinin büyüklüğünü gösterir. Bu bükülme miktarı ΔE ile ifade edilir. ΔE ; yarı iletkenin Fermi seviyesi ile elektrolitin Fermi seviyesi arasındaki farka eşittir ve eşitlik (3.18) ile gösterilir.

$$\Delta E = E_F - E_{\text{redoks}} \quad (3.18)$$

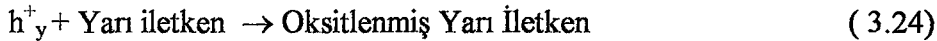
Bu eşitlikte, E_F yarı iletkenin Fermi Enerjisi, ΔE band bükülme miktarı, E_{redoks} elektrolitin Fermi Enerjisidir. Bu tür sistemlerde reaksiyonlar yarı iletkenin yüzeyinde meydana geldiği için çözeltinin Fermi Enerjisi olarak, redoks potansiyeli kullanılır.

Enerjisi, yarı iletkenin bandlar arası enerji farkı, E_g , den daha büyük olan bir ışık yarı iletken tarafından absorbe edilirse, yarı iletkende elektron/boşluk, e^-/h^+ çiftleri oluşur. yük dağılım bölgesinde meydana gelmiş olan bu e^-/h^+ çiftleri yukarıda açıklanmış olan elektrik alanı yardımıyla birbirlerinden ayrılırlar. Valens bandındaki boşluklar yarı iletkenin yüzeyine doğru, iletkenlik bandındaki elektronlar yarı iletkenin içlerine doğru hareket ederler. Yük dağılım bölgesi dışında meydana gelmiş olan e^-/h^+ çiftleri ise birleşime uğrarlar. Yüzeydeki boşluklar elektrolitik çözeltideki indirgenmiş R tanecikleri ile reaksiyona girerek, bunların oksitlenmiş O

taneciklerine dönüşmesine neden olurlar. Işık absopsiyonu sonucu yarı iletken-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



ve / veya



Yukarıdaki denklemlerde; ydb altlığı “yük dağılım bölgesini”, i, yarı iletkenin iç kısmını ve y altlığı ise yarı iletkenin yüzeyini göstermektedir.

Bu arada; yüzeyde bulunan elektron/boşluk çiftlerinin birleşmeleri nedeniyle yarı iletkenin verimliliği azalabilir. bunun nedeni, sistemde bulunabilecek olan elektron yutucu tuzaklardır.



3.2.4. Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması

Fotokatalitik oksidasyon işlemlerinde, gerek yarı iletken yüzeyinde ve gerekse çözeltide meydana gelen kimyasal reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Bu reaksiyonlar genel olarak üç gruba ayrılabilirler. Reaksiyonların birinci grubu aktif taneciklerin oluşturduğu reaksiyonlardan meydana gelir. İkinci grup organik bileşiğin parçalandığı reaksiyonları, üçüncü grup ise radikal reaksiyonları içermektedir[54,89, 90]. Reaksiyon grupları ve içerdikleri reaksiyonlar Tablo 3.3’ de sıralanmıştır.

Tablo 3.3’ den de görüldüğü gibi birinci aşamada gerçekleşen reaksiyonlar yarı iletken yüzeyinde ışık etkisi ile meydana gelmiş olan elektron ve boşlukları aktif taneciklere dönüştürme reaksiyonları içermektedir. Fotokatalitik degradasyon işleminin birincil aşaması; yarı iletken partikülü yüzeyinde e^-/h^+ çiftleri oluşturmak üzere bir foton absorpsiyonudur. İletkenlik bandındaki elektronlar, H^+ , O_2 veya H_2O_2

ile reaksiyona girer. Valens bandındaki boşluklar ise H_2O ile reaksiyona girerek $\bullet OH$ radikallerinin meydana gelmesine neden olurlar. Literatürde $\bullet OH$ radikallerin oluşumuna ait farklı mekanizmalar önerilmiştir[91]. Bu mekanizmalarda moleküler oksijenin oksitleyici olduğu düşünülmüştür. Fakat TiO_2 fotokatalizör olarak kullanıldığında Tablo 3.3’de yer alan (3.32) no’lu reaksiyonda meydana gelen süperoksit radikalının daha sonraki reaksiyonlarında oluşturduğu H_2O_2 ’nin, sistemde eser miktarda bulunduğu deneysel olarak saptanmıştır[92]. Ayrıca; H_2O_2 redüklenerek sonuçta yine $\bullet OH$ radikallerin oluşumuna neden olur. Bu nedenle; Tablo 3.3’de önerilen mekanizmanın daha gerçekçi olduğu düşünülmektedir.

İkinci grupta yer alan reaksiyonlar organik bileşiğin esas olarak CO_2 ve H_2O ’ya oksitlenmesi ile ilgilidir. Organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur. Bu radikal daha sonra tekrar oksitlenerek organik maddede bulunan karbonun CO_2 ’e, hidrojenin ise H_2O ’ya dönüşümüne neden olur. Mekanizmada örnek bileşik olarak gösterilen trikloroetilendeki klor atomu da HCl ‘i meydana getirir[62].

Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Tablo 3.3’den görüldüğü gibi bu aşamadaki reaksiyonlar, fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan $\bullet OH$ radikallerinin aktif olmayan bir başka moleküle dönüşümünü içerir. Bu reaksiyonlar sonucu $\bullet OH$ radikalleri harcanarak sistemdeki konsantrasyonları azalır. Diğer bir deyişle bu aşamadaki reaksiyonlar sistemin oksidasyon kapasitesinin azalmasına neden olurlar[93].

Ayrıca yapısında fosfor, sülfür ve halojen atomu bulunan organik bileşikler, fotokatalitik oksidasyon ile mineralizasyon sonucunda sırasıyla fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve halojenürlere (X^-) dönüşürler. Azot atomu bulunan bileşikler ise önce NH_4^+ ve daha sonra da NO_3^- iyonlarına dönüşür[94].

Tablo 3.3. Fotokatalitik Oksidasyon Mekanizması

1. Aktif Taneciklerin Üretimi;

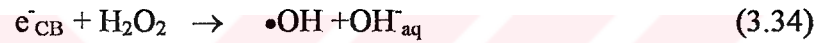
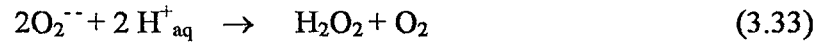
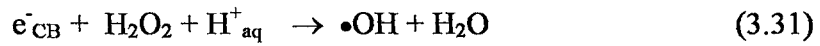
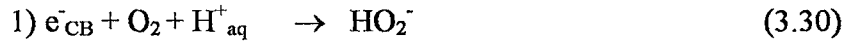
a) Elektron/Boşluk Çifti Oluşumu



b) Boşluklar yardımıyla oksitlenme reaksiyonları



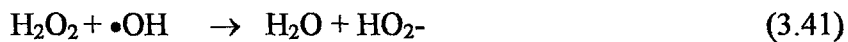
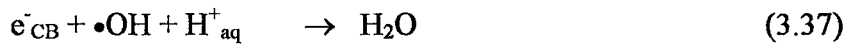
c) Elektronlar Yardımıyla Redüklenme Reaksiyonları



2. Organik Maddelerin Parçalanması;



3. Radikal Reaksiyonları



3.2.5. Fotokatalitik Oksidasyonda Kirleticilerin Giderimi

Fotokatalitik oksidasyon yönteminde biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddeler zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmektedir. Fotokatalitik

oksidasyon yöntemi kirleticilerin degradasyonu alanında hızla gelişmektedir. Poliklorürlü bifeniller(PCB), aromatik hidrokarbonlar, klorlanmış aklanlar, klorometanlar, klorlu aromatik bileşikler gibi kirleticiler çeşitli yarı iletkenler ile fotokatalitik olarak parçalanmaktadır. Tablo 3.4. Fotokatalitik proseslerde kirleticilerin oksidasyonu verilmiştir[95].

Tablo 3.4. Fotokatalitik Proseslerde Kirleticilerin Oksidasyonu

Bileşik	Açıklamalar
Alifatik hidrokarbonlar	Alkoller, aldehytler, karboksilik asitler ara ürünlerdir. CO ₂ ve H ₂ oluşmaktadır.
Aromatik hidrokarbonlar	Hidroksilli aromatikler ve mukonik asitler ara ürünlerdir. CO ₂ ve H ₂ oluşmaktadır.
Haloalifatikler	CO ₂ ve HCl'e tamamen mineralize olurlar.
Haloaromatikler(DDT, PCB, klorobenzenler)	Hidroksilli aromatik ara ürünlerdir, CO ₂ ve HCl son ürünlerdir.
Fenoller ve alkilfenoller	Dihidroksilli aromatikler ara ürünlerdir. CO ₂ 'e mineralize olmaktadır.
Halofenoller	Klorodihidroksilli aromatikler ara ürünlerdir, CO ₂ ve HCl'e mineralize olmaktadır.
Yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik, noniyonik yüzey aktif maddeler parçalanmakta CO ₂ oluşmaktadır.

3.2.6. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinin Uygulama Alanları

TiO₂ katalizörü kullanılarak fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile giderilebilen organik kirleticiler tablo 3.5' de listelenmiştir[96].

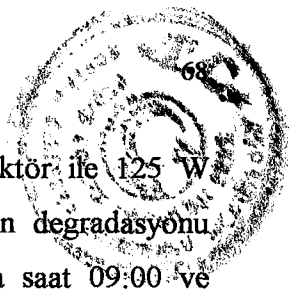
Tablo 3.5. TiO₂ Katalizörü Kullanılarak Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi İle Giderilebilen Organik Kirleticiler

Organik kirletici	Örnek
Akianlar	Metan, izobütan, pentan, izooktan, heptan, sikloheksan, parafin
Haloalkanlar	Mono-, di-, tri- ve tetra-klorometan, 1,1 ve 1,2-dikloroetan, pentakloreten, tribrometan, 1,1-diflor-1,2-dikloreten
Alifatik alkoller	Metanol, etanol, izopropil alkol, bütanol, benzil alkol, glukoz
Alifatik karboksilik asitler	Formik, etanoik, bütanoik, okzalik
Alkenler	Propen, sikloheksen
Haloalkenler	Perkloretilen, 1,1,1- ve 1,1,2-trikloretilen, 3,3,3-triflorpropen
Aromatikler	Benzen, naftalin
Haloaromatikler	Klorbenzen, brombenzen, 2-,3-, ve 4-klorbenzen, 2,4- ve 3,4-diklorofenol, 2,4,5- ve 2,4,6-triklorfenol, pentaklorfenol, 2-3-, ve 4-florfenol, 2,4- ve 3,4- diflorfenol, 2,4-dinitrofenol, 1,2-diklorbenzen, 1,2,4-triklorbenzen
Fenoller	Fenol, hidrokinon, metilhidrokinon, katekol, 4-metil katekol, 4-nitro katekol, resorsinol, 2- naftol, o-,m- ve p-kresol
Polimerler	Polietilen, PVC
Yüzey aktif maddeler	Polietilen glikol, p-nonil fenil eter, sodyum dodesil benzen sulfonat, benzil dodesil dimetil amonyum klorür, sodyum benzen sulfonat, 4-nitrofenil dietil fosfat, trimetil fosfat, tetrabütül amonyum fosfat
Pestisitler	Atrazin, simazin, prometon, benzatton DDT, parathion, lindane
Boyalar	Metilen mavisi, rodamin B, metil oranj, fluorescein, antraquinon, vb.

3.2.7. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi ile Yapılan Çalışmalar

Fotokatalitik metodun kullanım alanları olarak daha çok tekstil boyalarının oksidasyonu göze çarpmaktadır. Ancak diğer birçok organik maddeler, deterjanlar, pestisitler, vb. kirleticilerin gideriminde başarıyla uygulanmaktadır. Yapılan çalışmalarda dikkate değer olumlu sonuçlar alınmaktadır. Denemeler genellikle sabit sıcaklıkta ve hava verilerek gerçekleştirilmektedir. Yarı iletkenlerden daha çok sonuçlar TiO₂ ve ZnO kullanılmaktadır.

M. Saquib ve M. Muneer' in güneş ışığı ve UV ışığı altında antrakinin boyası olan Remazol Brilliant Blue R'nin çeşitli TiO₂'lerle ve kimyasal maddelerle O₂



varlığında degradasyonu araştırılmıştır. Deneylerinde pyrex bir reaktör ile 125 W orta basınçlı cıva lambası kullanarak 250 ml lik boya çözeltisinin degradasyonu araştırmışlardır. Güneş ışığı altında yapılan deneyler kasım ayında saat 09:00 ve 14:30' da Aligarh City 'de yapılmıştır. Degradasyon hızına $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KBrO_3 , H_2O_2 gibi kimyasal maddelerin, farklı tip TiO_2 'lerin ve pH gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. UV ışığı ve güneş ışığı altında kataliz kullanmadan yapılan deneylerde renk giderimi gözlenmemiştir. Kataliz kullanarak güneş ışığı altında %53 iken UV ışığı altında %79 kirlilik degradasyonu bulunmuştur. Her iki degradasyon için eşitlik 3.42'deki birinci dereceden kinetik modeli önerilmiştir.

$$-d[A]/dt = k[A] \quad (3.42)$$

UV ışığı ile kullanılan kimyasal maddelerden KBrO_3 ve güneş ışığıyla $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ degradasyon hızları daha yüksek bulunmuştur. Kullanılan 3 ayrı katalizörden (TiO_2 -P25 degussa, TiO_2 -UV100 hambikat ve TiO_2 -PC500 sachleben chemie GmbH) UV ışığı altında TiO_2 -P25 ve güneş ışığı altında ise TiO_2 -UV100 katalizörlerinin degradasyon hızları en büyük olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda pH 3 ve 11 aralığında sınıranan deneylerde UV ışığı altında en yüksek degradasyon hızı pH 9'da ve güneş ışığı altında en yüksek degradasyon hızı pH 3' de gerçekleşmiştir. Yine optimum şartlarda kataliz miktarı $0,5$ 'den 5 gL^{-1} 'ye kadar aralıklarda denenerek her iki degradasyonda da kataliz miktarı arttıkça degradasyon hızı da artmıştır. Güneş ışığı altında substrat konsantrasyonunun artmasıyla degradasyon hızının yavaşça azaldığı belirlenmiştir[11].

Critian Lizama, Juaniata Freer et al. yaptığı bir çalışmada ise Reactive Blue 19(RB-19) boyasının renk giderimini pH'a, kataliz tipi ve miktarına bağlı olarak araştırmışlardır. Araştırma da boya konsantrasyonu 30 – 70 ppm ve pH 7 – 10 ve kataliz miktarı $0,5 - 1,5 \text{ gL}^{-1}$ aralığında yapılmıştır. Deneylerinde 125W philips HPLN ($\lambda > 254\text{nm}$) lamba ile ve çözeltiye dakikada 300 ml hava besleyerek sabit ve geri dönüşümlü sistemlerde gerçekleştirmişlerdir. Her iki kataliz (TiO_2 ve ZnO) için çok yakın renk giderim verimleri bulmuşlardır. Yaklaşık 20 dakikada %90 renk giderimi görülmüştür. Fotokatalitik oksidasyon TiO_2 katalizi ile gerçekleştirildiğinde optimum değerler 50 ppm boya konsantrasyonu, $0,5\text{g/L}^{-1}$ TiO_2 ve başlangıç pH'ının da 11 olarak bulunmuştur. ZnO katalizi ile optimum değerleri $0,8\text{g/L}^{-1}$ ve pH 11 olarak bulunmuştur. ZnO katalizinin düşük pH'larda erimesinden dolayı kullanılamamaktadır. Geri dönüşümlü reaktörde ise önceden belirlenen optimum



şartlarda ZnO ile 15 dakikada büyük ölçüde renk giderimi ve TiO_2 ile 40 dakikada %90 renk giderimi başarılmıştır. İki farklı katalizörle tamamen renk giderimi ZnO ile 25 dakikada TiO_2 ile 50 dakikada gerçekleşmiştir. Bu her iki kataliz için benzer davranışları Orange 16 boyasında Poulius ve Aetopoulou 'da bulmuşlardır. TiO_2 ve ZnO ile yapılan deneylerde hesaplanan elektrik enerjisi tüketimi sırasıyla 22,4 kWhm^{-3} ve 7,6 kWhm^{-3} olarak bulunmuştur. Bu işlemlerde optimum reaktör dizaynı ve optimum deney şartlarında enerji maliyeti azaltılabilmektedir. Arslan ve ark. 6 farklı reaktif boyada EEO değerini hesaplamışlardır. Elde edilen değerler O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemleri için sırasıyla 0,22– 0,72 – 4,85 kWhm^{-3} olarak hesaplamışlardır. 10 dakika ışınlığında artan toksite 20 dakika sonra yarıya düşmüştür. Daha uzun bir süre ışınlığında toksite tamamen giderilmiştir. Bu sistemde belirli bir dereceye kadar TOC giderilmiştir. ZnO ile 1 saat ışıklandırmada TOC'nin %60 , TiO_2 ile 1 saat ışıklandırmada ise TOC'nin %46 azalmıştır[13].

D. Georgiou et al. UV ışığı ve H_2O_2 ile birkaç azo boyasının degradasyonunu araştırmışlardır. Levafix ve remazol grubu yaygın olarak kullanılan 5 tane boyanın 120 W (253,7nm) UV lamba ile 20 – 30 dakika ışıklanması ile toplam renk giderimi başarılmıştır. Çalışmalarında TOC'nin %80 'i ve bütün aromatik halkaları 2 saat ışıklandırma ile tamamen yok edilmiştir. KOI 'nin %70 'i 2 saat ışıklandırma ile giderilmiştir. Sistemlerinde reaktif azo boyalarının $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'i birlikte kullanarak boyanın tamamen minerilizasyonunun ve degradasyonunun gerçekleştiği ortaya çıkmıştır. $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ile alifatik asit, alkol, klorlu alifatik bileşikler, benzen, fenol ve pestisitler gibi inorganik tuzlar H_2O ve CO_2 'ye dönüşerek veya degradasyon mineralizasyon ile tamamen giderilmiştir. H_2O_2 kullanılmadan renk giderimi gözlemlenmemişlerdir. Bütün boya çözeltilerinde 10 dakikada rengin %50 giderildiğini bulmuşlardır[12].

Aşağıda tablo 3.6'da bazı kirletici bileşiklerin fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle yapılan arıtılabilirlik çalışmaları verilmiştir.

Tablo 3.6. Bazı Kirletici Bileşiklerin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları

Kirletici madde	Deney Şartları	Gözlem – Sonuç	Kaynaklar
Fenol, Klorofenol, Anthracene, Naftalin	125 W Hg UV lamba, 30 ml/dak Hava besleme, Quartz cam reaktör, ZnO katalizin ince film alanı 2*3 cm ²	Fenol ve ara ürünler dönüşür ve UV ışıkla lineer olarak azalmaktadır. Klorofenol 200 dak. ışınlama ile tamamen degrades olmaktadır. Naftalin 50-60 dak. ışınlama ile tamamen mineralize olmaktadır. Anthracene 120 dak. decompose olmaktadır. Bu ZnO ince film diğer sofistike metotlardan daha etkili olduğu görülmüştür.	[1]
Acetophenone	275 Hg UV lamba, sıcaklık 20±1, pyrex cam reaktör, ışık süzgeci kullanılmış, TiO ₂ toz kaplama 0,1g	Sudaki acetophenone' nin oksidasyonunda kaplanmış TiO ₂ süspansiyon olarak kullanılan TiO ₂ den daha yüksek aktivite göstermektedir. Bunun nedeni daha fazla yüzey alanı ve dolayısıyla adsorblama gücü veya kaplanmış TiO ₂ de rutil faz olmadığından kaynaklanmış olabileceği belirtilmektedir	[2]
Benzamide	450 W Hg UV lamba, 2 adet reaktör, resirkülasyon (8 dm ³ h ⁻¹), Çözelti hacmi 1300 ml,	Benzamide degradasyonu için kaplanmış kataliz iyi bir fotokatalitik etkiye sahiptir. Bu yöntemle aynı kataliz birkaç kez tekrar kullanılabilir. İki reaktör farklı geometri, hacim, akış, ışık kaynağı gibi nedenlerle karşılaştırılmadığı belirtilmektedir.	[3]
Cr ^{VI}	100 W UV lamba, Silindirik Pyrex Reaktör, 150 cm ³ , O ₂ 12g/dm ³	Çeşitli yarıiletkenler ile foto azaltım izlenilmiştir. Renk gideriminde aktivitesi en yüksek kataliz WO ₃ < ZnO<Degussa P25< hombikat UV100 olarak bulunmuştur. Çoğunlukla ZnO ile çalışılmıştır. TiO ₂ katalizi korozif bir yapıya sahip olduğu için pH azaldıkça degradasyon hızının arttığı bulunmuştur. Deney sonuçları birinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Diğer bir çalışmada Cr ^{VI} güneş ışığı ve CdS katalizi ile 1 saatte %99,3 'ü azaltılmıştır.	[4], [5],
Azo dye	Güneş ışığı, borosilikat fotokimyasal reaktör, 25°C – 30 °C,	Acid Brown 19 tekstil boyası tamamen degrades edilmiştir. Mineralizasyonda CO ₂ , su, nitrat, amonyak, sülfat, klor oluşmuştur. Konsantrasyon arttıkça her iki kataliz içinde hız sabiti düşmüştür. Acid Brown 19'un ZnO ile renk giderimi 120 dak. TiO ₂ ile renk giderimi 300 dak ZnO ile degradasyon 360 dak TiO ₂ ile degradasyon 420 dakikada gerçekleşmiştir. Işık şiddeti arttıkça degradasyon hızı artmıştır. Yarı iletkenlerin degradasyon hızları ZnO> TiO ₂ > αFe ₂ O ₃ > ZnO ₂ > CdS > WO ₃ > SnO ₂ olarak görülmüştür.	[6]
İmidacloprid (insecticide)	3 tip güneş fotoreaktör pyrex cam silindir, reaktörün bir tanesinde karıştırıcı olarak ultrasonik banyo kullanılmıştır.	Her reaktörde %50 TOC giderimi sağlanmıştır. Diğer başka çalışmalarda aynı katalizin sabit film olarak kullanılması süspansiyon olarak kullanılmasından daha az verimli olduğu görülmüştür. Ultrasonik banyoda kullanılan reaktörün daha yüksek giderim hızı oluşmuştur. Nedeni partikül boyutunun 2,2 kat yaklaşık %30 (550nm'den 250 nm'ye) azalmasıyla fotokatalitik verim artmıştır. Ancak arıtım sonrası daha küçük partiküllerin ayrımı ek problem yaratacağı ve reaktör veriminde alan - hacim oranı; çok önemli olduğu belirtilmiştir.	[7]
Pestisitler (Herbisit, İnsektisit)	125 W UV lamba, Silindirik pyrex cam reaktör, hava besleme, ışık süzgeci olarak su ceket (sıcaklık, IR)	Tarımdan kaynaklanan Pestisitler Herbisit-2,4 dichloro-phenoxy-asetik asit İnsektisit- tetrachlorvinphos, fenitrothion, pirimiphos-methyl, fenamiphos herbisit ve insektisitlerin kolay bir şekilde tamamen yok edildiği görülmüştür. Kolay ve uygun bir yöntem olduğu belirtilmiştir.	[8]

Tablo 3.6 Devamı. Bazı Kirlетici Bileşiklerin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları

2 klorofenol	150 W Hg UV lamba, hacim 375ml., $25 \pm 0,5$ °C, iki ayrı reaktör UV ₁ <254nm, UV ₂ > 310nm, O ₂ ve hava besleme, optik filtre Quartz cam reaktör, Degussa P25 TiO ₂	2 klorofenol gideriminde ara ürünler oluşmuştur. İki ayrı reaktörde direkt fotoliz ve heterojen fotokatalitik degradasyon ve adsorbsiyon uygulamaları teknolojisi çalışılmıştır. En yüksek oksidasyon hızı direkt fotoliz ile kısa dalga boyunda elde edilmiştir. Heterojen fotokataliz ve adsorbentlerin kombinasyonu ile makul bir şekilde giderimi gerçekleştirilmiştir. Kolay bir şekilde su arıtımı için maliyet, etki ve çevreyle dost olmasından ötürü önerilmiştir. 2 klorofenol'ün 254 nm UV ve Direkt fotoliz ile 90 dak. % 99'u 254 nm UV ve TiO ₂ fotokataliz ile 160 dak. % 99'u 310 nm UV ve Direkt fotoliz ile 7 saat % 99'u 310 nm UV ve ile TiO ₂ fotokataliz 10 saat % 45'i azaltılmıştır.	[9]
Escherichia Coliform	11 W UV lamba 254 nm, Kataliz TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ , reaktör pyrex cam, hacim 250 mL, O ₂ +N ₂ 550 mL/dak	E. Coli 10 ⁹ CFU/mL konsantrasyon ve 21,34 mg/l çözülmüş oksijenle 60 sn'de % 99 giderim sağlanmıştır. E. Colinin CO ₂ ve H ₂ O'ya minerilize olabildiği görülmüştür. Birinci dereceden kinetik modeli uygun olduğu görülmüştür. UV kullanmadan TiO ₂ ile giderme sağlanamamıştır. UV ile 60 sn'de % 80 UV +TiO ₂ ile 60 sn'de % 99 giderim gerçekleşmiştir.	[10]
Antraquinone Boyası Remazol brillant Blue R	Güneş ışığı ve UV ışıkla(125 W Hg), ışık süzgeci, çözelti hacmi 250 ml,	Fotokatalitik degradasyon için 3 çeşit kataliz kullanılmıştır. UV ışığı ile degussa P25 ve güneş ışığı ile Hombikat UV100 en yüksek degradasyon hızı belirlenmiştir. Güneş ışığı ile % 53 degradasyon UV ışığı ile % 79 degradasyon olmuştur. Birinci dereceden kinetik modeli önerilmiştir. 0,5'den 5 g/L'ye kadar kataliz arttıkça degradasyon hızı artmaktadır. UV ile KBrO ₃ Güneş ışığı ile (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ilavelerinde en yüksek degradasyon hızları bulunmuştur.	[11]
Levafix yellow E-3GA Levafix Red ERN Levafix Blue EBNA Remazol Red RR Remazol Black B	120 W 253,7 nm, 25 ± 5 °C, 250ml/dk. Hava besleme	Boya çözeltisinden rengin toplam giderimi 20-30 dak. Işıklandırma ile başarılmıştır. TOC'nin % 80 ve bütün aromatik halkalar 2 saat ışınlama ile yok edilmiştir. Tekstil atıksuları renginin 1 saat ışınlamadan daha az sürede tamamı giderilmişken aromatik halkanın % 90'ı ve 2 saat ışınlamadan sonra COD'nin % 70' i giderilmiştir.	[12]
Antraquinone Boyası Reactive Blue 19	125 W UV lamba $\lambda > 254$ nm, ışık süzgeci olarak cam filtre, 300ml hava besleme, 25 ± 2 °C	Reactive Blue 19 boyasının 20 dakikada renginin %90'ı giderilmiştir. ZnO ile optimum şartlarda (0,8g/L pH:11'de) 15 dakikada önemli bir renk giderimi ve tamamı 25 dakikada gerçekleştirilmiştir. TiO ₂ ile optimum şartlarda(0,5g/L pH:11'de) 40 dakikada %90 renk giderimi ve tamamı 50 dakikada başarılmıştır. Toksikite de uzun bir süre çalışılarak tamamı giderilmiştir.	[13]

Günümüze dek incelenmiş bulunan fotokatalitik degradasyon reaksiyonları çok çeşitli fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin

bazılarında fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 , ZnO gibi yarıiletkenler ince film şeklinde kullanılarak hareketsiz faz haline getirilmiştir[91,97]. Bazılarında ise, sisteme partikül madde halinde ilave edilerek süspansiyonlarda çalışılmıştır. Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan süspansiyonlarda yapılan denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır. Son yıllarda; degradasyon reaksiyonlarının hızını artırmak amacıyla fotokatalitik sistemlere H_2O_2 'nin ve geçiş metali iyonlarının ilavesi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Fotokatalitik degradasyona ilişkin yapılan bu çalışmalar yöntemin organik maddelerin uzaklaştırılması için uygulanabilir bir yöntem olduğunu ortaya çıkarmıştır. Fakat yapılan bu çalışmalar da belirgin bir fotoreaktör sistemi saptanamamıştır. Aynı zamanda yapılan her çalışma farklı bir fotoreaktörde gerçekleştirildiğinden değişik maddelerin degradasyon hızları birbirleri ile kıyaslanamamakta ve aralarındaki farklılığın nedeni tam olarak açıklanamamaktadır.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Deneysel Çalışma

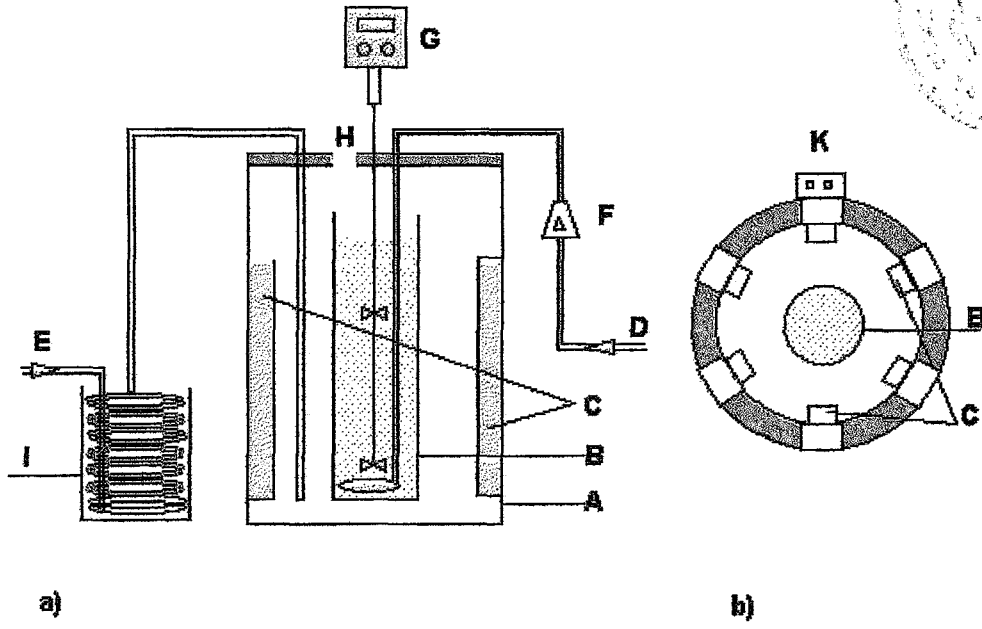
Bu çalışmada, öncelikle değişik fotokatalizörler kullanılarak bir tekstil boyası olan Remazol Red RR boya çözeltisinin UV lamba ile ışıklandırarak renk giderilmesi incelenmiştir. En uygun katalizörün seçiminden sonra, proses değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır.

4.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler

Bu kısımda, fotoreaktör, fotokatalizörler, Remazol Red RR ticari tekstil boyası, aktinometrik çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çeşitli amaçlarla kullanılan diğer cihazlar açıklanmaktadır.

4.2.1. Fotoreaktör ve Deney düzeneği

Denemelerde, kendi tasarımı olan süresiz tip bir fotoreaktör sistem kullanılmıştır. Şekil 4.1' de görülen sistemin dış kısmı parlak krom çelikten yapılmış olup , yüksekliği 30 cm, çapı 10 cm olan bir silindir şeklindedir. Silindirin iç yüzeyine eşit aralıklarla, ayrı ayrı kontrol edilebilen, 6 adet UV lamba yerleştirilmiştir. Karıştırma işlemi reaktörün üst kısmından gerçekleştirilmiştir. Deneylerde oksidasyon hızını arttırmak için reaktör tabanına yerleştirilmiş bir difüzör vasıtasıyla hava beslenmektedir. Sistemde beslenen havayı kontrol etmek amacıyla bir debimetre bulunmaktadır. Reaktörde lambalardan kaynaklanan sıcaklık artışı önlemek için, fotoreaktör ile metal kap arasındaki boşluğa soğuk hava verilerek çözelti sıcaklığı 25 ± 1 °C'de sabit tutulmaktadır. Fotoreaktör kuartz (veya Pyrex) camdan yapılmış olup yüksekliği 25 cm, çapı 4,5 cm , toplam hacmi 400 cm³ dir. Fotoreaktör içine, sistemin sıcaklığını ölçebilmek için bir termometre yerleştirilmiştir.



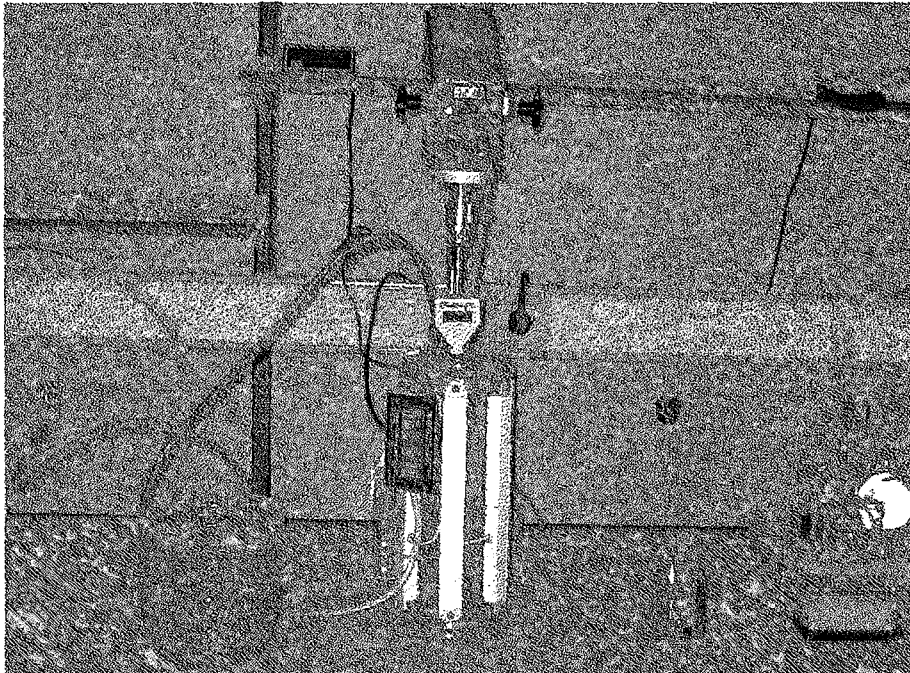
a.) Önden görünüş

- A. Reaktör düzeneği
- B. Quartz cam reaktör
- C. UV lambalar
- D,E. Hava
- F. Debimetre

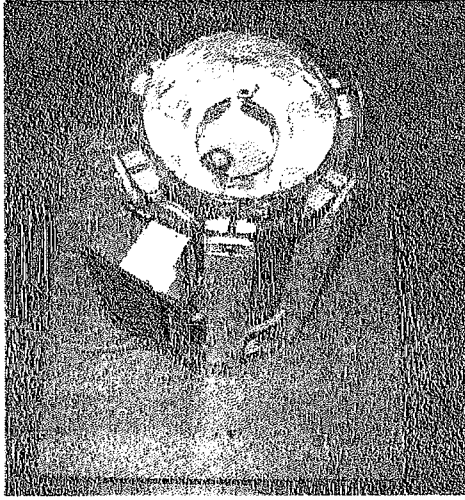
b.) Üstten görünüş

- G. Karıştırıcı
- H. Numune alma noktası
- I. Buz Banyosu
- K. Açma kapatma butonları

Şekil 4-1. Fotokatalitik Oksidasyon Deney Düzeneği

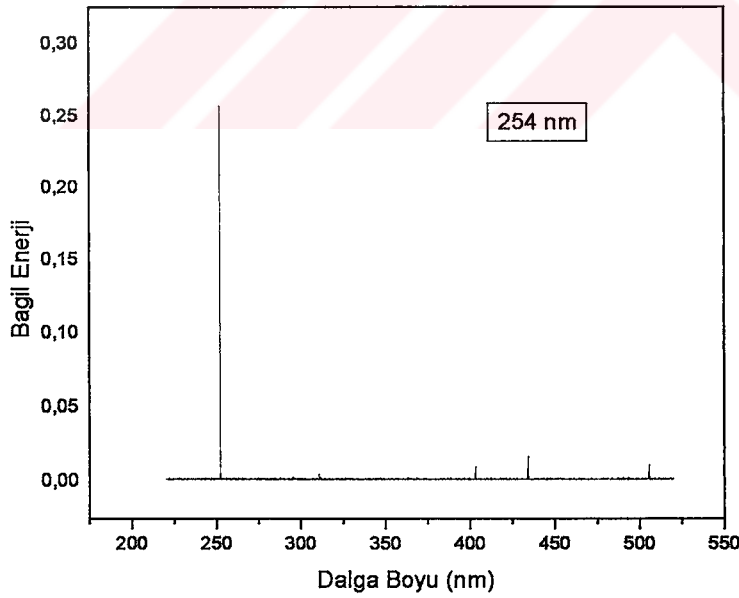


Şekil 4-2. Fotokatalitik Oksidasyon Deney düzeneği

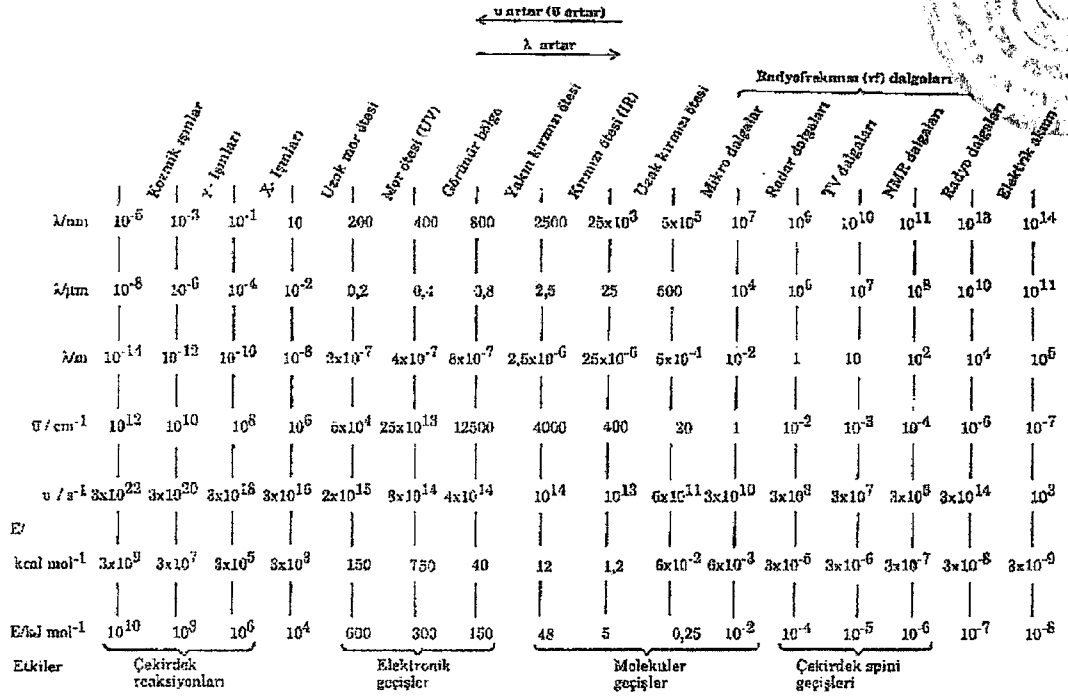


Şekil 4-3. Fotoreaktör Yakından Görünüş

Fotoreaktör sisteminde ışık kaynağı olarak, uzunlukları 21.2 cm olan 6 adet 6 W'lık Philips TUV 6W. G6T5 UV lambalar kullanılmıştır. Philips UV lambalar 251nm dalga boyunda ışık yayarlar. Şekil 4.4'te UV lambanın emisyon spektrumu, şekil 4.5'te de elektromagnetik spektrum gösterilmiştir.



Şekil 4-4. Philips TUV 6W. G6T5 UV Lambanın Emisyon Spektrumu



Şekil 4-5. Elektromagnetik Spektrum[98]

4.2.2. Fotokatalizör Olarak Kullanılan Yarı İletkenler

Bu çalışmada fotokatalizör olarak iki ayrı çinko oksit Merck (BET 2,8895 m²/g) ve Riedel-de Haen (2,8882 m²/g), titanyum dioksit Degussa (P-25) 21nm, yüzey alanı BET 50±15 m²/g, kalay oksit Riedel-de Haen (BET 0,160 m²/g), kalay dioksit Merck (BET 7,38 m²/g) ve demir III oksit(Fe₃O₄) (BET 1,67 m²/g) Aldrich firmalarından alındığı gibi kullanılmıştır.

4.2.3. Remazol Red RR

Bu çalışmada bir tekstil boyası olan Remazol Red RR boyasının renk giderimi çalışılmıştır. Kullanılan azo reaktif Remazol Red RR boyası, monoazo tipinde, vinilsülfon(VS)-monohalogenotriazin(MHT) grupları taşımakta olup Dystar firması tarafından üretilmektedir[12].

Diğer Kimyasal Maddeler

Denemeler sırasında sistemde pH ayarı, reaksiyon hızını artırmak gibi değişik amaçlarla ilave edilen kimyasal maddeler aşağıda sıralanmıştır.

Madde Adı	Kimyasal Formül
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄



Sodyum Hidroksit

NaOH

Demir(III) Klorür

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Aktinometrik çalışmada kullanılan kimyasal maddeler aşağıda sıralanmıştır.

<i>Madde Adı</i>	<i>Kimyasal Formül</i>
Potasyum Oksalat	$(\text{COOK})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Demir(III) Klorür	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1,10 - Fenantrolin	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sülfürik Asit	H_2SO_4
Sodyum Asetat	NaCH_3COO

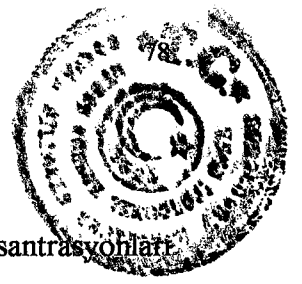
4.2.4. Kullanılan Diğer Cihazlar

- Spektrofotometre(Shimadzu UV 2101 PC)
- Debimetre (Dwyer RMA-11-SSV)
- Santrifüj(Nüve CN 090)
- pH metre(WTW)
- Karıştırıcı(Heidolph RZR 2021)
- Hassas Terazi(Sartorius)

4.3. Deneyin Yapılışı

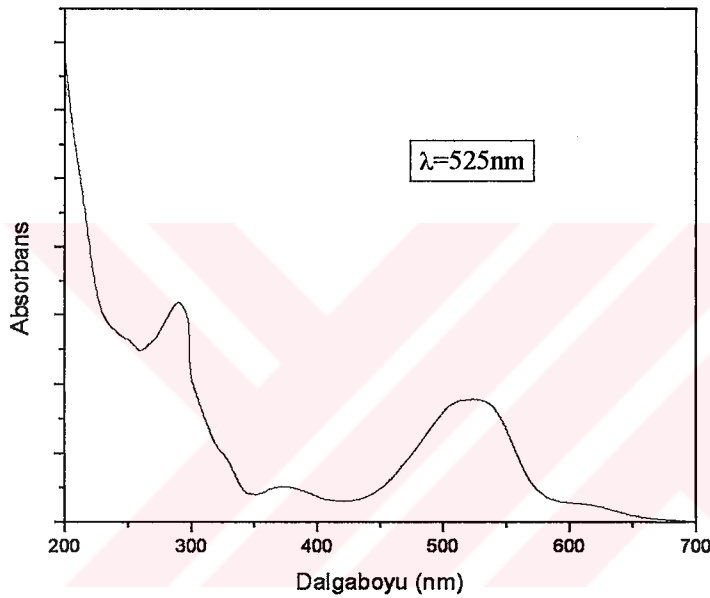
Bu çalışmanın deneysel aşamasında fotokatalitik degradasyona uğratılacak Rem Rot RR boyasından 150 ppm' lik 18 litrelik stok boya çözelti hazırlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

Deneylerde; 300mL boya çözeltisi ve gerekli miktar fotokatalizör quartz reaktör içine konulduktan sonra, süspansiyon karanlıkta 30 dakika kadar 600 rpm de karıştırılarak katalizör yüzeyi/sıvı faz arasında fiziksel adsorbsiyon dengesinin oluşması için yeterli bir süre tanındı ve hemen 5 ml ilk numune alındıktan sonra, ışıklandırılmayla birlikte reaksiyon başlatıldı. Belirli aralıklarla alınan 5 ml lik süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için 3500 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi, ayrılan çözelti ışıktan yalıtılmış deney tüplerinde analize kadar karanlıkta saklandı.



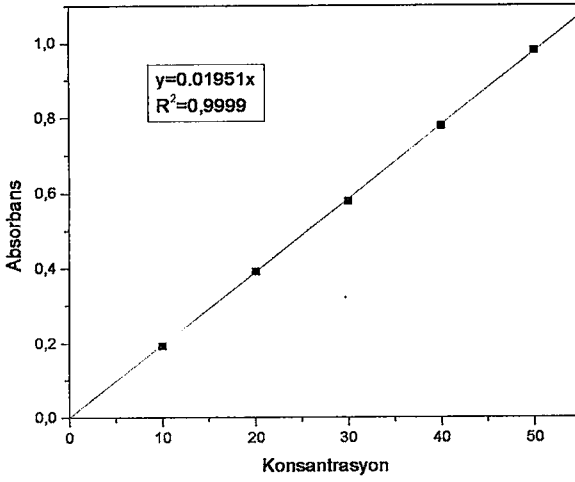
4.4. Analiz Yöntemi

Deneylerde alınan numunelerdeki boyarmadde konsantrasyonları spektrofotometrik olarak tayin edildi. Öncelikle UV spektrofotometrede 50 mg/L - 100 mg/L boyanın maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 200nm ile 700nm arasında araştırılıp $\lambda_{\max}=525$ nm olarak tespit edildi. Absorbans spektrumu Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4-6. Boyanın 200-700 nm Arası Absorbans Değerleri

Boya çözeltisinin bilinen konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanarak 525 nm de absorbans değeri okunmuştur. Konsantrasyon ile absorbans arasında kalibrasyon grafiği çizilmiş ve bu grafik yardımıyla numunelerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Şekil 4.7' de kalibrasyon grafiği verilmiştir.



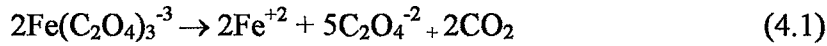
Şekil 4-7. Kalibrasyon Grafiği

4.5. Aktinometrik Ölçüm

Aktinometrik ölçüm potasyum ferriokzalat ile gerçekleştirilmiştir. Potasyumferriokzalat aktinometrisi, fotokimyasal araştırmalarda kullanılan en iyi sıvı faz aktinometrisidir. Bu sistemin duyarlılığı, çok geniş bir dalga boyu aralığını kapsar ve kullanımı oldukça kolaydır. Potasyumferriokzalat, $K_3Fe(C_2O_4)_3$ 'ın sülfürik asit ile asitlendirilmiş sulu çözeltileri dalgaboyu 254 – 577 nm aralığında olan ışık ile aydınlatıldığında, okzalat iyonu oksitlenir, Fe^{+3} ise Fe^{+2} 'ye indirgenir. Potasyumferriokzalat sistemi için Fe^{+2} oluşumunun kuantum verileri kesin olarak bilinmektedir. Ayrıca sistemin 480-253,7 nm aralığındaki ışık absorpsiyonu da oldukça yüksektir. Fotoliz sonucunda ürün olarak meydana gelen Fe^{+2} iyonu ve Fe^{+2} 'nin okzalat kompleksi çözeltiliye gelen ışığı absorbe edemezler. Fakat, fotolizden sonra Fe^{+2} iyonları kırmızı renkli 1,10 - fenantrolindemir (II) kompleksine dönüştürülerek ışığı çok iyi absorplayıcı hale getirilebilir ve bu şekilde de analizler yapılabilir. Kuantum verimleri reaktif ve ürün konsantrasyonlarına, çözeltiliye gelen ışığın şiddetine ve sistemin sıcaklığına çok az bağlıdır. Bu da potasyumferriokzalat aktinometrisinin fotokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılmasının ayrı bir nedenidir[99].

$K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ çözeltisi sülfürik asit içerdiğinden Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} iyonlarına indirgenmesi ışık etkisi ile gerçekleşir. Bu arada, okzalat iyonlarının

oksidasyonu meydana gelir. Reaksiyon mekanizması oldukça karmaşıktır. Bu karmaşık mekanizma Eşitlik (4.1) ile kısaca özetlenebilir(Edward, Boschmann,1981)



Fotoliz sırasında meydana gelen Fe^{+2} iyonlarının sayısı,

$$n_{\text{Fe}^{+2}} = \frac{6,023 \times 10^{20} V.A}{l.\epsilon} \quad (4.2)$$

eşitliği ile hesaplanır. Bu eşitlikte;

- $n_{\text{Fe}^{+2}}$: Fotoliz sırasında meydana gelen Fe^{+2} iyonlarının sayısı
 V : Işıklandırılmış aktinometrik çözelti hacmi(cm^3)
 A : $\log_{10}(\text{I}_0/\text{I})$ 510 nm’de çözeltinin optik yoğunluğu (absorbansı)
 l : Spektrofotometre küvetinin boyutu(1cm)
 ϵ : Fe^{+2} kompleksinin molar ekstinksiyon katsayısı ’dır.

Tablo 4.1. Potasyumferrioksalat Aktinometrisinde Fe^{+2} ’nin Kuantum

Verimleri(22°C)

Dalga boyu(nm)	Potasyumferrioksalat konsantrasyonu (mol/l)	Absorblanmış Işık Kesri (I=15mm)	Kuantum Verimi ($\Phi_{\text{Fe}^{+2}}$)
577	0,15	0,118	0,013
579			
546	0,15	0,061	0,15
509	0,15	0,132	0,86
480	0,15	0,578	0,94
468	0,15	0,850	0,93
436	0,15	0,997	1,01
	0,006	0,615	1,11
405	0,006	0,962	1,14
366	0,006	1,00	1,21
	0,15	1,00	1,15
334	0,006	1,00	1,23
313	0,006	1,00	1,24
297	0,006	1,00	1,24
302			
253,7	0,006	1,00	1,25

Eşitlik (4.2) ile hesaplanmış olan $n_{\text{Fe}^{+2}}$, kullanılan dalga boyuna karşı gelen tablo 4.1’deki[99] kuantum verimi $\Phi_{\text{Fe}^{+2}}$, ışıklandırma süresi ve absorbe edilen ışık miktarı göz önünde bulundurularak, gelen ışığın şiddeti;

$$I_0 = \frac{n^{\text{Fe}+2}}{\Phi \cdot I(1 - 10^{-\epsilon[A]})} \text{ (foton/s)} \quad (4.3)$$

eşitliği ile bulunabilir. Bu eşitlikte; t ışınlandırma süresini, $[A]$ ise ışınlandırılan çözeltinin absorbansını göstermektedir.

Aktinometrik çalışmada çözeltilerin hazırlama ve uygulama çalışmaları karanlık odada, kırmızı fotoğraf ışığı kullanılarak yapılmıştır. Yeşil renkli $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ kristalleri 300ml 1.5 M potasyum okzalat, $K_2C_2O_4$ çözeltisi ile 100 ml 1.5 M demir(III) klorür, $FeCl_3$, çözeltisinin kuvvetlice karıştırılması ile hazırlanmıştır. Elde edilen yeşil renkli kristaller üç kez ılık suda çözülerek yeniden kristallenmiş ve kristaller $45^\circ C$ da kurutulmuştur. Katı kristaller, karanlıkta hiçbir değişime uğramadan uzun süre saklanabilmekte, fakat UV ışığı ile karşılaştığında kristal bozunmaktadır. Bozunmuş olan kristallerde yeşil renklerinden belirgin bir sarımsı kahverengiye dönüş gözlemlenir[99].

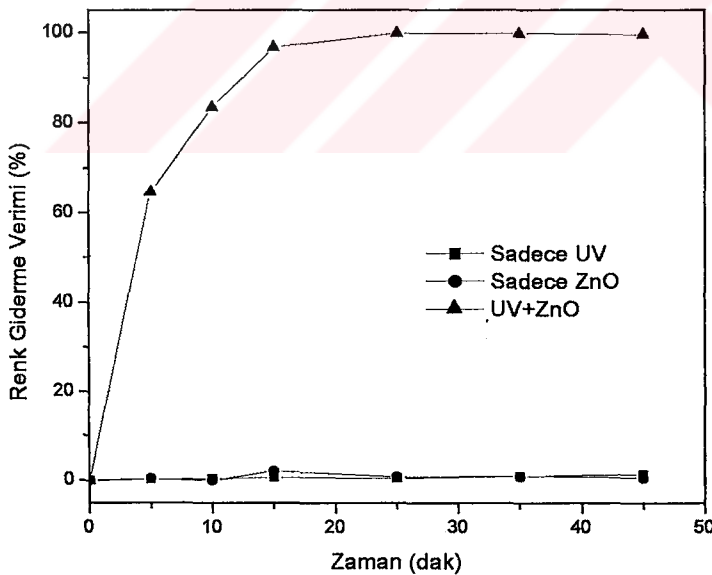
Potasyumferriokzalatın 0.006 M'lık çözeltisini hazırlamak için 2.947 g $K_3Fe(C_2O_4)_3$ kristali 800 mL saf suda çözülmüş, üzerine 100 mL N H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Tampon çözelti için 60 mL 1 N sodyum asetat, $NaCH_3COO$, çözeltisine 36 mL 1 N H_2SO_4 çözeltisi ilave edilmiş ve saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Fenantrolin çözeltisi; ağırlıkça % 0,1 'lik 1,10 – fenantrolin monohidratın sudaki çözeltisidir.

Aktinometrik ölçümde 300 mL'lik (V_1) 0,006 M $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ çözeltisi ışıklandırılmak üzere fotoreaktöre yerleştirilir. Çözelti burada 5 dakika süre (t) ile ışıklandırılmıştır. 5 mL'lik (V_2) numune 100 mL'lik (V_3) bir balon jojeye aktarılmış ve üzerine 2 mL 1,10-fenantrolin çözeltisi ile 5 mL tampon çözeltisi ilave edilmiş ve çözelti 100 mL'ye seyreltilmiştir. Aynı şekilde fakat karanlıkta şahit olarak kullanılmak üzere bir örnek daha hazırlanmıştır. Her iki çözelti renk gelişimini tamamlamak için yaklaşık 1 saat süre ile karanlıkta saklanmış ve daha sonra spektrofotometrede ölçülmüştür. Okunan değerler eşitlik (4.2)ve (4.3)'de yerine konularak lambaların verdiği toplam ışık şiddeti $2,884 \times 10^{17}$ foton/s ($9,07 \times 10^{14}$ foton/s.cm², $1,506 \times 10^{-9}$ Einstein/ s.cm²) olarak bulunmuştur.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Remazol Red RR boya çözeltisinin fotokatalitik degradasyon gideriminin incelendiği bu çalışmada; reaktör malzemesi (pyrex cam veya kuartz) , kataliz türü, kataliz tane boyutu, katalizör miktarı, sisteme beslenen hava debisi, yardımcı katalizör ilavesi, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve ışık gücünün renk giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında, prosesin kinetik modeli çıkarılmış, proses parametreleri ile reaksiyon hız sabiti arasındaki korelasyonlar bulunmuştur.

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi fotokatalitik oksidasyon deneylerinde sadece UV ışığı ile (katalizörsüz) yapılan çalışmada ve sadece katalizör ile karanlıkta yapılan çalışmada, ihmal edilebilir seviyede bir renk giderme gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre, yüksek bir oksidasyon hızı ve verimi için ortamda katalizör ve UV ışık bulunması gerekir.



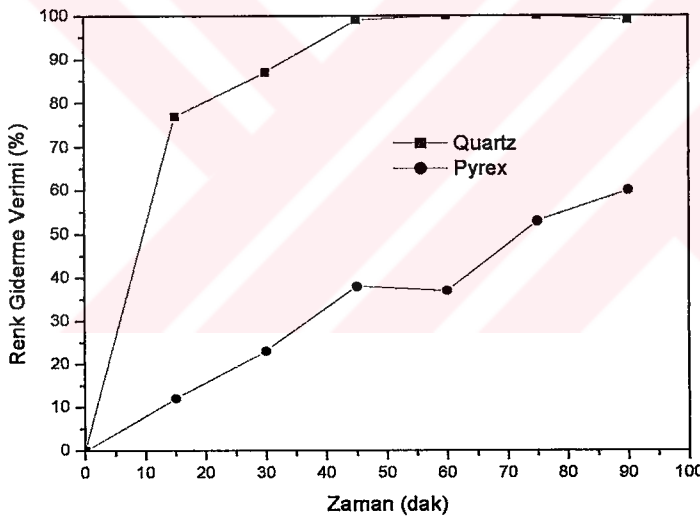
Şekil 5-1. Katalizörsüz UV Işıktaki , Katalizörlü Karanlıkta , ve Fotokatalitik Renk Giderme Verimleri

Grafikler zamana karşı renk giderme verimini göstermektedir. C_0 , boya başlangıç konsantrasyonunu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur.

$$\text{Renk Giderme Verimi (RGV)} = 100 * (C_0 - C) / C_0 \quad (5.1)$$

5.1. Reaktörün Malzemesinin Proses verimliliğine Etkisi

Çalışmada öncelikle, reaktör cam malzemesinin fotokatalitik oksidasyona etkisini belirlemek amacıyla pyrex ve quartz reaktörler ile, aynı deney şartlarında ($\text{ZnO}; 1\text{g/L}$, konsantrasyon; 50 mg/L) paralel çalışmalar yapılmıştır. Deney sonuçları şekil 5.2’de verilmiştir. Pyrex camın kuartz’a nazaran UV ışınlarını çok daha fazla absorbladığı bilinmektedir. Dolayısıyla, deney sonuçlarında da görüldüğü gibi, pyrex reaktörle renk giderme verimi daha düşüktür. Takip eden denemeler quartz cam reaktör ile yapılmıştır.

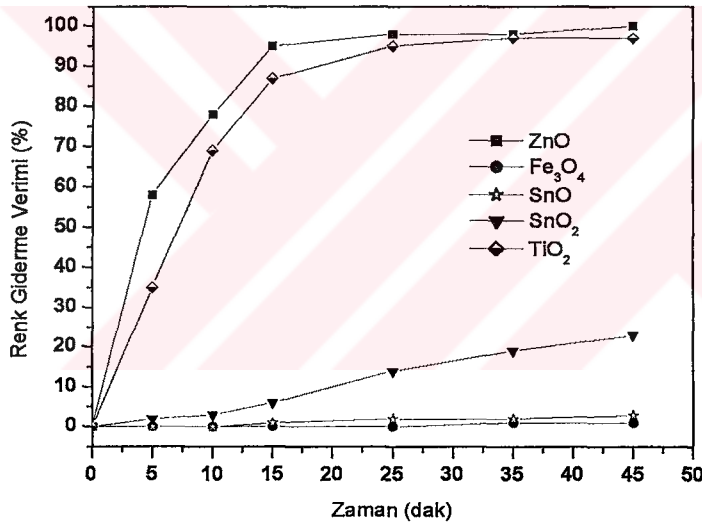


Şekil 5-2. Fotokatalitik Oksidasyona Cam Reaktörün Cinsinin Etkisi

5.2. Katalizör Türü

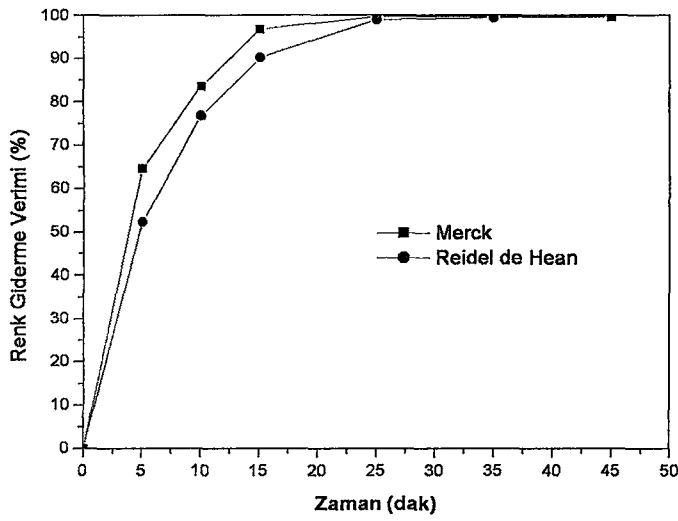
Önceki bölümlerde belirtildiği gibi, bu çalışmada kullandığımız ZnO katalizörü dışında, TiO_2 , SnO , SnO_2 gibi yarı iletkenlerin de fotokatalitik oksidasyon proseslerinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir. Çeşitli katalizlerin 50 ppm boya konsantrasyonu ve 1g/L katalizör miktarı ile fotokimyasal aktiviteleri incelenmiştir. Şekil 5.3’ de katalizör türünün fotokatalitik degradasyona etkisi

gösterilmiştir. ZnO ve TiO₂ dışındaki katalizörlerin renk giderme verimlerinin oldukça düşük olduğu görülmüştür. ZnO'nun en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu açık bir şekilde görülmüştür. Fe₃O₄ bir yarı iletken çok "ferrimagnet" tir. Fotokatalitik aktiviteyle uyarılma için fotokatalitik aktivite için temel sınır değerinden oldukça düşük eşik enerjisine sahiptir. Ve bu nedenle çok düşük fotokatalitik aktivite göstermiştir. Tablo 3.2'de eşik enerjileri verilmiştir. SnO ve SnO₂ ışık enerjisiyle uyarılma için geniş eşik enerjileri nedeniyle düşük fotokatalitik aktivite göstermiştir. Aynı zamanda katalizlerin fotokatalitik aktivitesine katalizlerin kristal yapısı ve taşıyıcı yüklerinin de etkisi olmaktadır. Takip eden denemelerde ZnO'nun daha ekonomik olması, TiO₂ daha korozif olması ve TiO₂ ile daha fazla çalışma yapılması nedeniyle optimum katalizör olarak ZnO belirlenmiştir.



Şekil 5-3. Fotokatalitik Oksidasyona Katalizör Türünün Etkisi

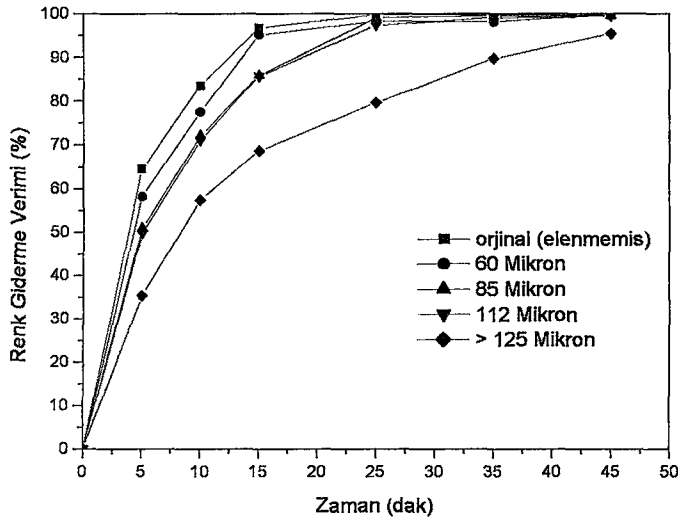
En uygun katalizör olarak ZnO belirlendikten sonra deneylerde, Merck – Reidel de-Hean' den alına iki ayrı ZnO örneği ile aynı şartlarda bir çalışma yapılmıştır. Şekil 5.4' den de görüleceği gibi Merck'e ait ZnO'nun Reidel de Hean'e ait ZnO'ten renk giderme verimi yaklaşık % 5-10 daha yüksek olduğu görülmüştür. Takip eden denemeler Merck marka ZnO ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5-4. İki Ayrı ZnO Örneği ile Renk Giderme Verimleri

5.3. Kataliz Tane Boyutu

Yapılan çalışmada orijinal katalizin ve çeşitli fraksiyonlarda elenen kataliz tane boyutunun 50mg/L konsantrasyon ve 1g/L ZnO kullanılmasıyla fotokatalitik oksidasyona etkileri incelenmiştir. Şekil 5.5’de görüldüğü gibi kataliz tane boyutu arttıkça renk giderme verimi azalmaktadır. Diğer yandan, orijinal (elenmemiş) katalizör ile yapılan denemenin renk giderme veriminin ise daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, katalizörü değişik fraksiyonlarda eleme aktivitesi üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığı ve katalizörün orijinal haliyle kullanılmasının daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 5-5. Fotokatalitik Oksidasyona Kataliz Tane Boyutunun Etkisi

5.4. Katalizör Miktarı

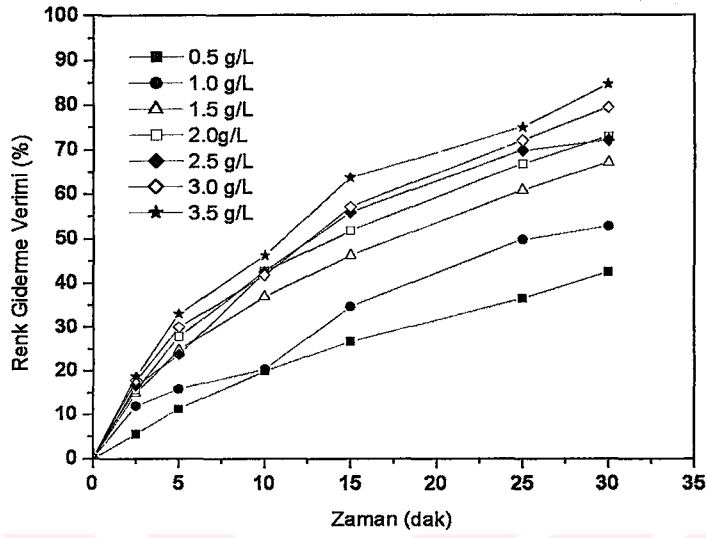
ZnO miktarının 0,5 g/L' den 3,5 g/L' ye kadar değişik aralıklarda ve 150mg/L boya konsantrasyonunda fotokatalitik oksidasyona etkisini incelemek üzere denemeler yapılmıştır. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi, kataliz miktarı arttıkça renk giderme verimi artmaktadır; ZnO miktarı ile doğru orantılı bir şekilde aktif merkezlerin sayısının artmasıyla kataliz yüzeyinde ışık absorpsiyonu ve dolayısıyla $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşumu hızlanmakta ve böylece reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Ancak katalizör miktarının daha fazla artmasıyla, sisteme gelen UV ışığının penetrasyonunun azalacağı ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşerek sıvı/katı temas yüzeyinin küçülmesi sonucu oksidasyon hızının azalacağı düşünülmektedir.

Diğer yandan, değişik katalizör miktarları ile, 1. mertebe hız modelinin deneysel verilere uyumu Şekil 5.7'de, kataliz miktarı ile hız sabiti k (min^{-1}) arasındaki bağıntı ise şekil 5.8'de gösterilmiştir. Bu arada kataliz miktarının belirli bir miktarından sonra yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, bu bağıntının non-lineer olduğu bilinmektedir[101]. Galindo et al.[102] ve Sauer et al.[79] TiO_2 kataliz miktarıyla hız sabiti arasında $r_0 \propto [\text{TiO}_2]^n[\text{boya}]$ şeklinde ampirik bir eşitlik belirlemişler ve bu eşitlikte farklı boyalarda düşük TiO_2 'nin konsantrasyonlarında sırasıyla $n = 0.67$ ve $n = 0.93$ bulmuşlardır. Bu çalışmada da,

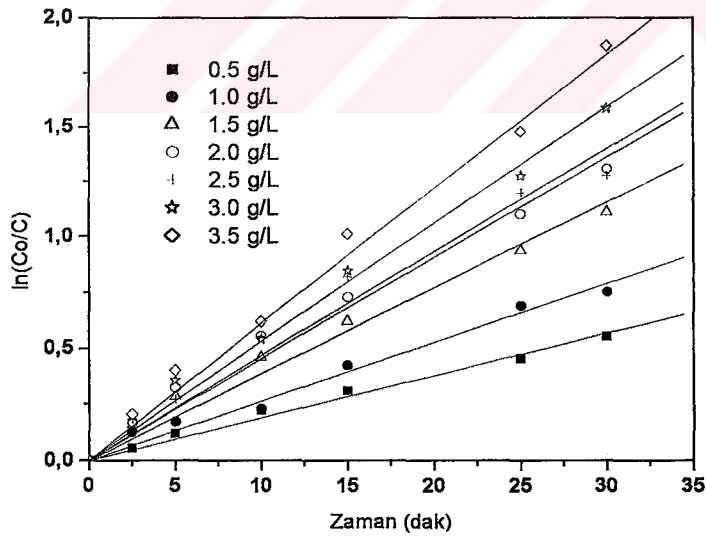


ZnO kataliz miktarıyla hız sabiti arasında $k \propto [\text{ZnO}]^{0.6}$ şeklinde bir ilişki bulunmuştur.

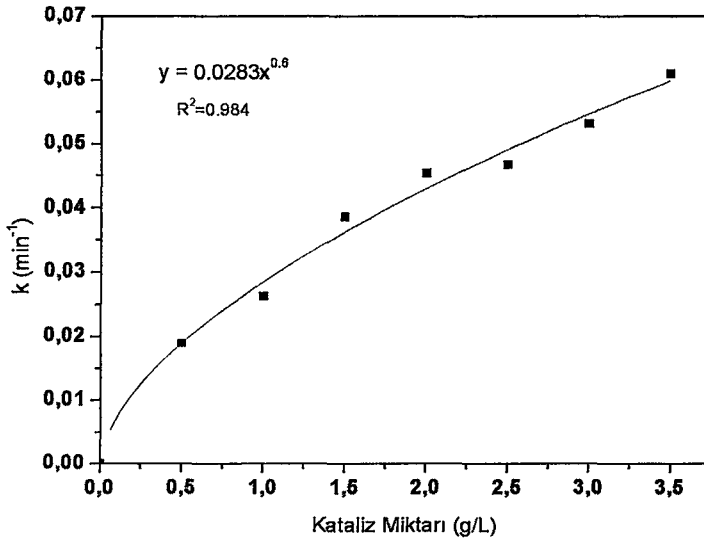
şeklinde bir matematiksel



Şekil 5-6. Fotokatalitik Oksidasyona Katalizör Miktarının Etkisi (RGV-t)



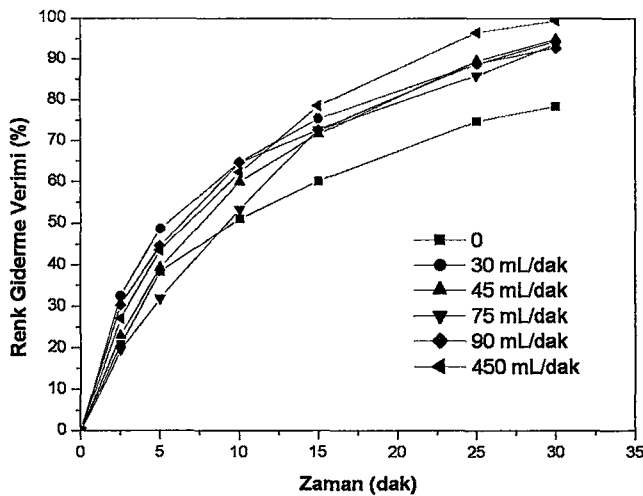
Şekil 5-7. Değişik Katalizör Miktarları ile 1.Mertebe Hız Denkleminin Sınanması



Şekil 5-8. Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizör Miktarının Hız Sabitine Etkisi

5.5. Hava Debisi

Sisteme beslenen havadaki oksijenin fotokatalitik aktiviteye katkısını görmek için, 1 g/L ZnO ve 50mg/L boya konsantrasyonunda, çeşitli hava debilerinde deneyler yürütülmüştür. Beslenen hava miktarının artmasıyla hidroksil radikallerinin oluşumu artmakta dolayısıyla oksidasyon artmakta ve şekil 5.9'da görüldüğü gibi renk giderme verimi de artmaktadır.



Şekil 5-9. Fotokatalitik Oksidasyona Sisteme Verilen Hava Debisinin Etkisi

5.6. Yardımcı Katalizör

Fotokatalitik sisteme geçiş metali iyonlarının ilavesinin organik maddelerin oksidasyon hızını artırdığı ileri sürülmektedir[71,89,103,104]. Üzerinde en çok çalışılan geçiş metali iyonları Fe^{+3} , Cu^{+2} ve Mn^{+2} 'dir. Geçiş metali iyonları fotokatalitik sistemde “elektron yutucu” görevi yaparlar. Eşitlik(5.2) ile gösterilen reaksiyona girerek ışık etkisi ile katalizde meydana gelen e^-/h^+



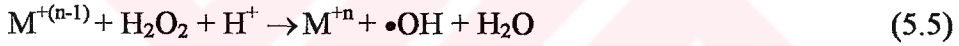
çiftlerinin birleşmesini engeller ve böylece;



veya

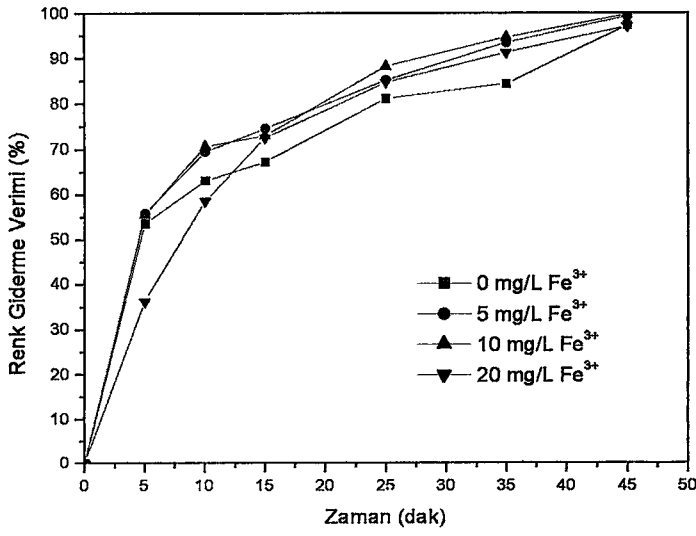


reaksiyonları ile $\bullet\text{OH}$ radikallerinin üretimi kolaylaştırılır. Bu nedenle de organik maddelerin $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile oksitlenerek parçalanma reaksiyonunu hızlandırırlar. Geçiş metalleri aynı zamanda fotokatalitik sistemde fenton tipi bir reaksiyona da girebilirler ve bunun sonucu

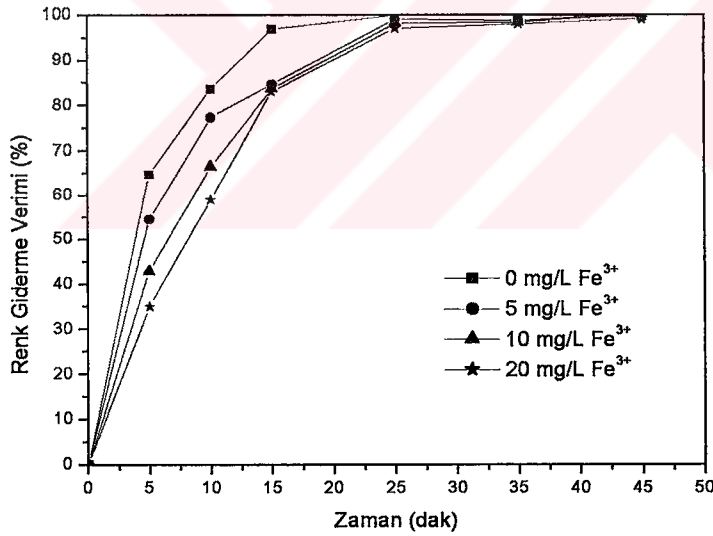


olarak sistemde yine $\bullet\text{OH}$ radikallerinin konsantrasyonunun artmasına neden olurlar. Açıklanmış olan bu iki nedenden dolayı geçiş metali iyonlarının organik maddelerin fotokatalitik oksidasyon mekanizmalarını hızlandırdıkları düşünülmektedir.

Bu çalışmada oksidasyon hızını artırmak amacı sisteme hava beslenmeden ve beslenerek farklı konsantrasyonlarda yardımcı katalizör olarak Demir(III) Klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Hava verilmeyen sistemde Fe^{3+} 'ün düşük konsantrasyonlarda ilave edilmesiyle degradasyon hızını çok az artırdığı bulunmuştur (şekil 5.10). Ancak hava verilerek yapılan deneyde Fe^{3+} ilavesi degradasyon hızını azaltmıştır (şekil 5.11) .



Şekil 5-10. Sisteme Hava Verilmeden Fe³⁺ İlavesinin Renk Giderme Verimine Etkisi



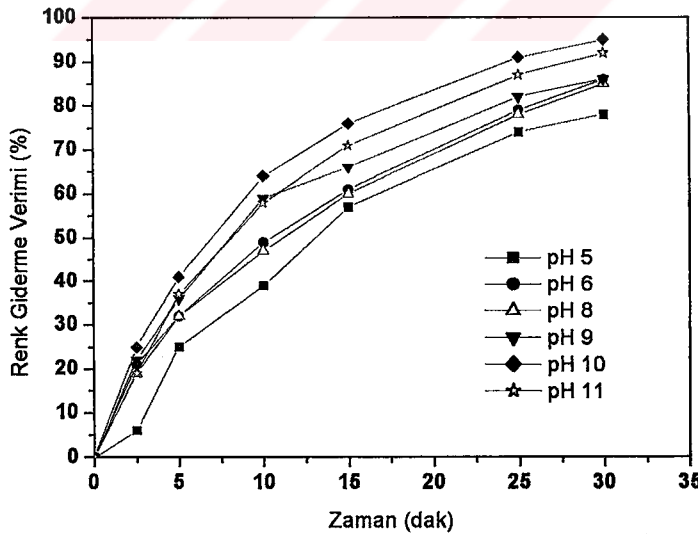
Şekil 5-11. Sisteme Hava Verilerek Fe³⁺ İlavesinin Renk Giderme Verimine Etkisi

5.7. Ortam pH' ısı

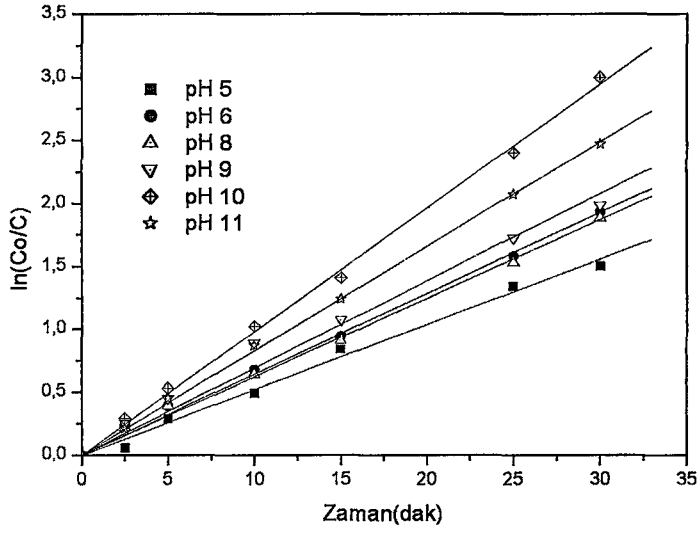
Fotokatalitik Oksidasyona pH'ın etkisini belirlemek için pH 5-11 arasında (katalizör miktarı: 1,5 g/L, boya konsantrasyonu: 100 g/L) denemeler gerçekleştirilmiştir. Işınlanmadan önce pH ayarlanarak denemelere başlanılmıştır.

Denemeler sonunda pH önemsiz sayılabilecek miktarda, 0.5 pH birimi kadar, azalmaktadır. Dolayısıyla, deneme boyunca pH nin sabit kaldığı kabul edilebilir. Şekil 5.12'den de görüleceği gibi pH arttıkça renk giderme verimi artmaktadır ve pH 10'da maksimum giderme verimi sergilemektedir. ZnO ile benzer bir etkiyi Sakthivel et al. [6] acid brown 14 adlı bir azo boyasında gözlemlemişlerdir. ZnO'nun izoelektrik noktası 9.0 olup, 9 un üstündeki pH' larda ZnO yüzeyi OH⁻ iyonlarını adsorblaması nedeniyle negatif yüklüdür. Dolayısıyla ZnO yüzeyinde çok miktarda OH⁻ iyonlarının olması ve reaksiyon sırasında oluşan OH• radikallerinin etkisiyle oksidasyon artmaktadır. Bu nedenle renk giderme prosesinin önemli derecede arttığı kabul edilmektedir.

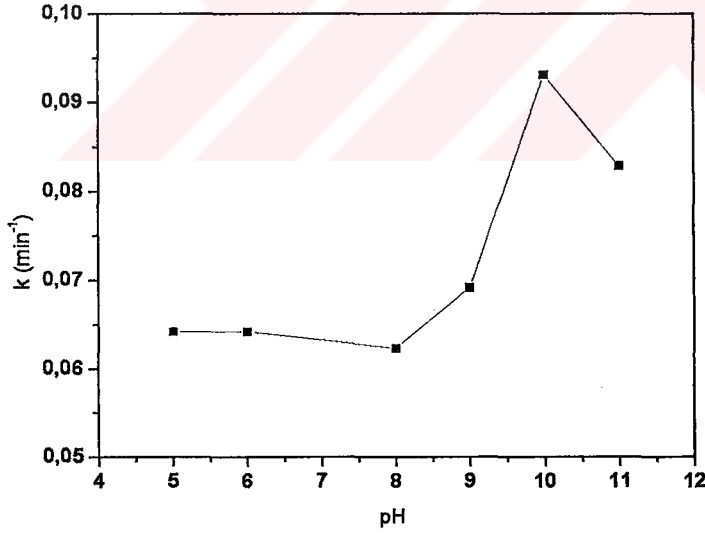
Şekil 5.14'de pH'a bağlı hız sabiti zaman grafiğinde, pH arttıkça hız sabitinin arttığı, pH 8 ve üzerinde ise aniden yükseldiği görülüyor. Bu durum, yukarıda bahsedildiği gibi, ZnO'nun izoelektrik noktası ve yüzey yüklerinin bir sonucudur. pH 10 üzerinde ise, amfoter olan ZnO in kuvvetli alkali bir ortamda kısmen çözünmesi sonucu ortamdaki katalizör miktarı azalmakta , dolayısıyla katalizör miktarı ile ilişkili olan hız sabitinde bir düşüş görülmektedir.



Şekil 5-12. Renk Giderme Verimine pH'ın Etkisi



Şekil 5-13. Değişik pH' larda 1. Mertebe Hız Doğruları

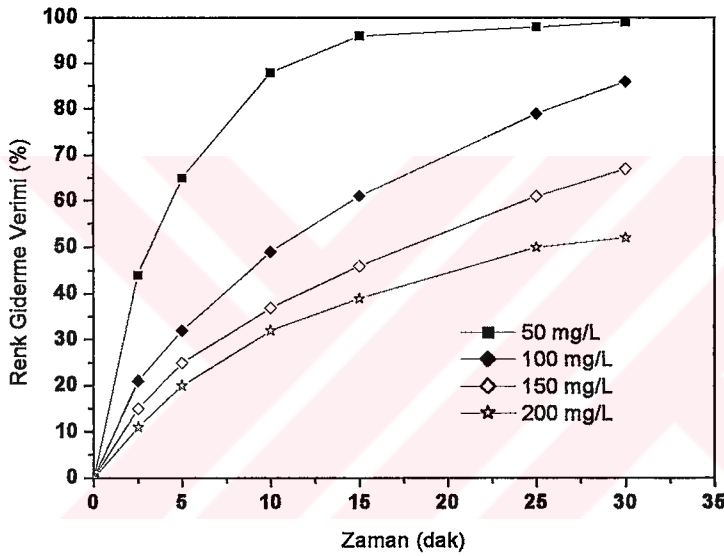


Şekil 5-14. pH' ın Hız Sabitine Etkisi

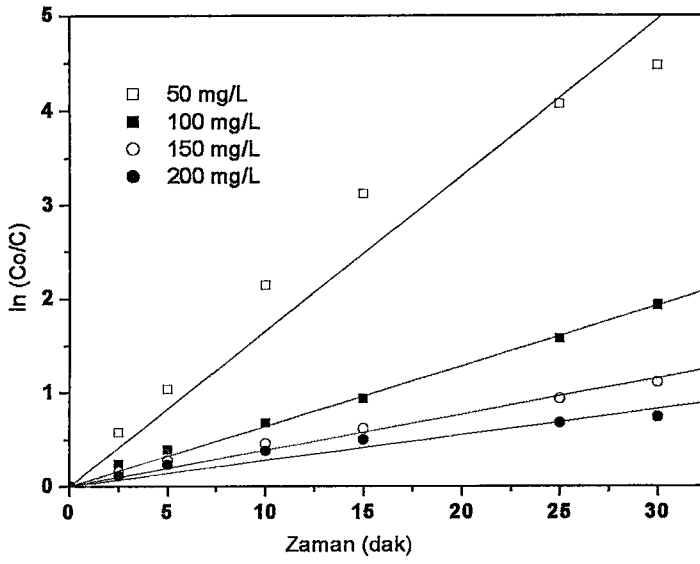
5.8. Başlangıç Boya Konsantrasyonu

Çeşitli başlangıç boya konsantrasyonlarında 50-200 mg/L'de ve sabit 1.5g/L kataliz miktarıyla renk giderme verimine etkileri için denemeler yapılmıştır. Şekil

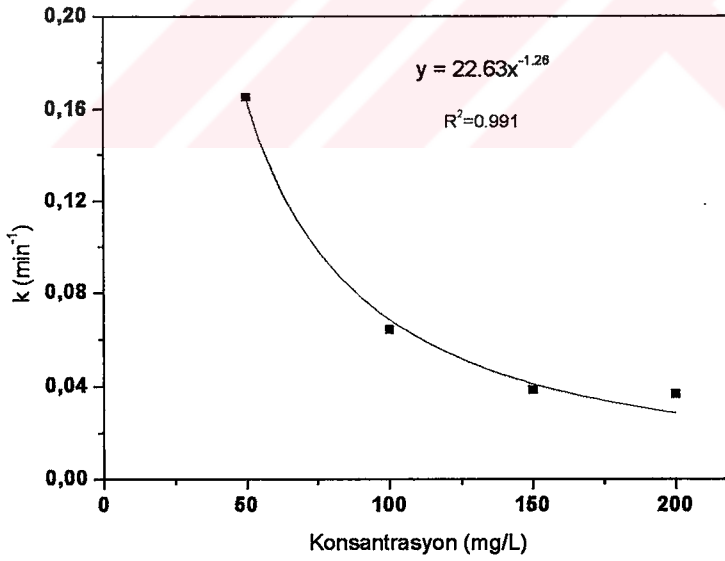
5.15’de görüldüğü gibi renk giderme verimi boya konsantrasyonunun artmasıyla ters orantılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Boya konsantrasyonunun artmasıyla kataliz yüzeyindeki boya adsorbsiyonu artmakta ve dolayısıyla kataliz yüzeyindeki OH⁻ adsorbsiyonu engellenmektedir. Böylece •OH oluşum hızı azalmakta ve daha düşük renk giderme verimi gerçekleşmektedir. Ayrıca Lambert-Beer kanununa göre başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla çözeltiye foton girişini azaltmakta ve kataliz yüzeyinde daha az foton adsorbsiyonu gerçekleşmektedir. Sonuç olarak daha düşük reaksiyon hızı olmaktadır. Yapılan kinetik çalışmalarda da bu açıkça görülmektedir(şekil 5.16-17).



Şekil 5-15. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Boya Giderme Verimine Etkisi



Şekil 5-16. Değişik Boya Konsantrasyonlarında, 1. Mertebe Hız Doğruları

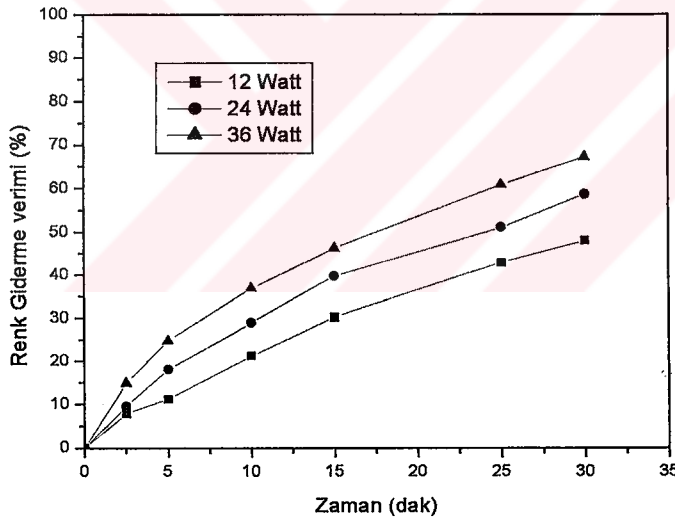


Şekil 5-17. Başlangıç Boya konsantrasyonunun Hız Sabitine Etkisi

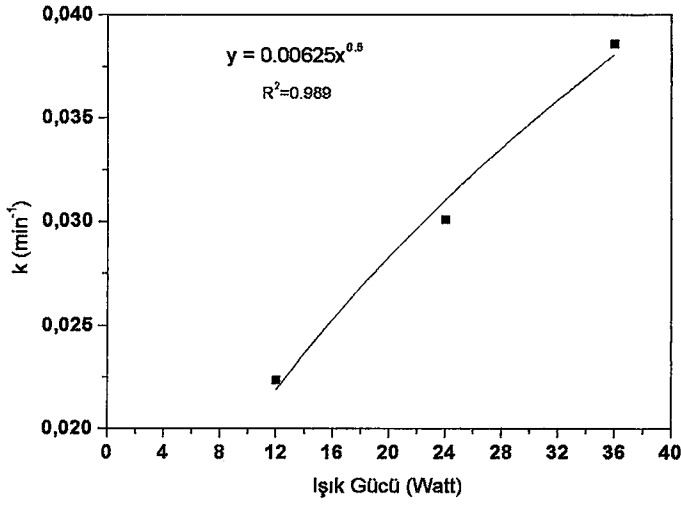
5.9. Işık Gücü

Organik maddelerin heterojen fotokatalitik oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için ışık/yarı iletken ikilisinin bir arada sistemde bulunması gereklidir. Boya degradasyonunda ışık gücünün (12W-24W-36W) etkisini belirlemek için sabit boya konsantrasyonu (150mg/L) ve kataliz miktarı (1.5 g/L) kullanılarak ışık gücü araştırılmıştır. Şekil 5.18'de görüldüğü gibi renk giderme veriminin direkt ışık gücüne bağlı olduğu ve reaksiyon ışıksız bir ortamda gerçekleşmeyeceği açıkça görülmektedir.

Yapılan kinetik(şekil 5.19) çalışmalarda da fotokatalitik oksidasyon verimi ışık gücünün kara köküyle orantılı olduğu tespit edilmiştir.



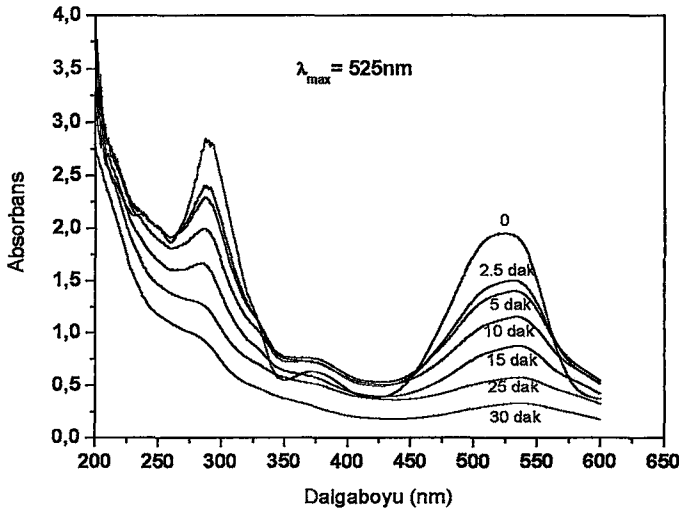
Şekil 5-18. Işık Gücünün Renk Giderme Verimine Etkisi



Şekil 5-19. Işık Gücü'nün Hız Sabitine Etkisi

5.10. Fotokatalitik Renk Gidermede Ara Ürünler Takibi

100 mg/l boya konsantrasyonu ve 1.5g/L katalizör miktarı ile yapılan deneylerde, boya çözeltisinin absorbans spektrumunun deney boyunca değişimi araştırılmıştır. Şekil 5.20'de sadece $\lambda_{max} = 525$ nm renk giderimi değil aynı zamanda özellikle 300 nm' nin altındaki ara ürünlerinde absorbansının yaklaşık % 75' inin giderildiği görülmektedir. Buradan ara ürünlerinde fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle gideriminin yüksek olduğu belirtilebilir. Bu sonuçların doğrulanması için, çözelti COD' nin ve TOC' unun da izlenmesi gerekmektedir.



Şekil 5-20. Boya Oksidasyonunun Absorbans Spektrumu

Fotokatalitik Reaksiyon Mekanizması

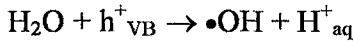
UV ışığı ile katalizin birlikte kullanılarak gerçekleştirilen çalışma da kullanılan ışık ZnO' nun valens bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçmesine yetecek kadar enerjiye sahiptir. Bu durumda, fotoreaktör ışıklandırıldığında ışık etkisi ile ZnO partiküllerinde elektron/boşluk, e^-/h^+ çiftleri



oluşmakta ve bu yük taşıyıcılar sistemde oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarını başlatarak boyar maddenin parçalanmasına neden olmaktadır. ZnO partikülleri çözeltide bulundukları için meydana gelen boşluklar partikülün yüzeyine doğru, elektronlar da partikülün iç kısımlarına doğru ilerler. Bu nedenle, iki yük taşıyıcının



aktivitelerini yitirme olasılığı ortadan kalkmış olur. Oksidasyon reaksiyonlarında yarı iletken gerçek bir kataliz gibi davranır. Oksidasyonu gerçekleştirir, fakat reaksiyon boyunca kendisi değişmeden kalır. Oksidasyon reaksiyonları doğrudan boşluklar tarafından meydana getirilemezler. Bu reaksiyonlar sistemde oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleri tarafından meydana getirilirler[54]. ZnO süspansiyonlarında $\bullet\text{OH}$ radikallerinin en etkili olduğu reaksiyon;



(5.8)

budur[71]. Ayrıca bazı araştırmacılar bu radikallerin sulu süspansiyonlarında bulunan OH^- iyonlarının oksidasyonu sonucu meydana geldiklerini önermişlerdir [100]. Bu öneriye göre sulu süspansiyonlarda ZnO partiküllerinin yüzeyinde adsorbe edilmiş olan OH^- iyonları oksitlenerek $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturmakta, adsorbe edilmiş



Olan bu radikaller, yüzeyde boyar madde ile reaksiyona girerek parçalanmasına neden olmaktadır[100]. İki durumda da süspansiyonda meydana gelen $\bullet\text{OH}$



radikalleri, çözünmüş haldeki organik bileşikleri oksitleyerek, CO_2 ve H_2O 'ya dönüşmelerini sağlar.

Oksidasyon reaksiyonlarının ZnO süspansiyonlarında devam edebilmesi için, aynı zamanda partiküllerin yüzeyinde biriken elektronların harcadığı redüksiyon reaksiyonlarının da olması gerekir. Fotokatalitik oksidasyon sisteminde e^- alabilecek tek madde O_2 'dir ve meydana gelen en önemli redüksiyon reaksiyonu da ortadaki O_2 'nin elektronlar tarafından indirgenmesidir[89].

O_2 'nin indirgenme reaksiyonu iki değişik modelle açıklanmaktadır. Birinci modelde değişik reaksiyonlar sonucu O_2 indirgenerek O_2^- süperoksit iyonları oluşturur[89];



Süperoksit iyonları, dayanıksız iyonlardır ve suda; $\text{HO}_2\bullet$ radikallerini oluştururlar;



$\text{HO}_2\bullet$ radikalleri daha sonra ;



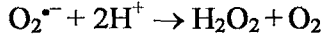
veya



reaksiyonu ile H_2O_2 'ye dönüşürler. İkinci modelde ise, O_2 indirgenerek $\text{O}_2^{\bullet-}$, süperoksit radikallerini oluşturmakta;



$\text{O}_2^{\bullet-}$ radikalleri de birinci modelde olduğu gibi H_2O_2 'ye dönüşmektedirler[70].



İki modelde de, O_2 'nin valens elektronları tarafından indirgenmesi sonucu oluşan H_2O_2 , sistemdeki aktif oksitleyici olan $\bullet\text{OH}$ radikallerini oluşturmaktadır. Ancak, bu reaksiyonda



oluşan $\bullet\text{OH}$ radikalleri eşitlik (5.3) ve eşitlik (5.4)'de boşluklar tarafından meydana getirilmiş olan $\bullet\text{OH}$ radikallerinin miktarına kıyasla çok azdır[71].



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Bu çalışmada reaktif azo boyası Remazol Red RR' nin renk giderme verimi çeşitli yarıiletken metal oksit katalizler kullanılarak araştırılmıştır. Kullanılan TiO_2 , SnO , SnO_2 , Fe_3O_4 ve ZnO katalizleri içerisinde ZnO en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak deneyler ZnO ile yürütülmüştür. ZnO ile yapılan araştırmalarda ZnO miktarının artmasıyla renk giderme verimi artmaktadır. Ancak katalizör miktarının aşırısı, UV ışığını yansıttığı ve çözeltinin ışık geçirgenliğini azalttığı düşünülmektedir. Dolayısıyla katalizörün belirli bir miktarından sonra renk giderme verimi azalmaktadır. Ayrıca bu çalışmada değişik katalizör miktarları ile, 1. mertebe hız modelinin deneysel verilere uyumu görülmüştür. Bu çalışmada, ZnO kataliz miktarıyla hız sabiti arasında $k \propto [\text{ZnO}]^{0.6}$ şeklinde bir matematiksel ilişki bulunmuştur.

- Boya çözeltisinde pH'ın artmasıyla renk giderme verimi artmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde maksimum reaksiyon hızı pH 10'da görülmüştür; bu ZnO 'nun izoelektrik noktası (pH 9) ve yüzey yüklerinin bir sonucudur. pH 9'un üstünde, ZnO yüzeyi adsorblanan OH^- iyonları nedeniyle negatif yüklüdür. Yüzeydeki OH^- 'larından bol miktarda oluşan $\cdot\text{OH}$ radikali boyarmadde degradasyonunu sağlamaktadır. pH 10 üzerinde ise, amfoter olan ZnO 'nun kuvvetli alkali bir ortamda kısmen çözünmesi sonucu ortamdaki katalizör miktarı azalmakta, dolayısıyla katalizör miktarı ile ilişkili olan hız sabitinde bir düşüş görülmektedir. Değişik pH değerlerinde kinetik modelin 1. mertebe hız modelinin deneysel verilere uyumu görülmüştür.

- Renk giderme verimi boya konsantrasyonuyla ters orantılı olduğu görülmüştür. Boya konsantrasyonunun artmasıyla katalizör yüzeyinde adsorplanmış boya miktarı artmakta ve dolayısıyla OH^- adsorbsiyonu engellenmektedir. Ayrıca Lambert-Beer kanununa göre boya konsantrasyonun artmasıyla kataliz parçacıklarında daha düşük foton absorpsiyonu gerçekleşmekte ve renk giderme verimi azalmaktadır. Yapılan kinetik modeli ise yalancı 1. mertebe modeline uygun olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, başlangıç boya konsantrasyonuyla hız sabiti arasında $k \propto [\text{Co}]^{-1.26}$ şeklinde bir matematiksel ilişki bulunmuştur.

- Işık gücü arttıkça fotokatalitik oksidasyon metoduyla renk giderme verimi artmaktadır. Verimin artması daha fazla foton gönderimiyle ve dolayısıyla daha fazla

•OH radikallerinin oluşmasıyla ilişkilidir. Yapılan kinetik çalışmalarda da fotokatalitik oksidasyon verimi ışık gücünün kara köküyle orantılı olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada, başlangıç boya konsantrasyonu ile hız sabiti arasında $k \propto [I]^{0.5}$ şeklinde bir matematiksel ilişki bulunmuştur.

• Sonuç olarak 50 mg/L Rem Red RR boya çözeltisinin optimum şartlarda 30 dakikada %99'u, 100 mg/L Rem Red RR boya çözeltisinin optimum şartlarda 30 dakikada rengin %86'ı giderilmektedir

Öneriler

• UV A (320nm – 400 nm) sınıfı lambalar kullanılarak fotokatalitik oksidasyonun incelenmesi ve dalga boyunun verim, kinetik üzerindeki etkilerinin ortaya konulması.

• Farklı türdeki boyalar ve farklı özellikteki tekstil atıksuların fotokatalitik oksidasyonunun incelenerek farkların ortaya konulması.

• Değişik tipte sürekli akışlı fotoreaktörler geliştirilerek online ölçümler alınması ve çalışma modunun proses üzerindeki etkilerinin incelenmesi

• Işık kaynağı olarak güneş ışığı kullanılarak fotokatalitik oksidasyon araştırılması.

• Boyar maddenin tam parçalanma (mineralizasyon) işlemi KOI, TOK ile takip edilmesi.

• Fotokatalitik oksidasyon metodu diğer ileri oksidasyon metodlarından sonokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon metodlarıyla birlikte kullanılarak sinerjetik etkilerin araştırılması.

KAYNAKLAR

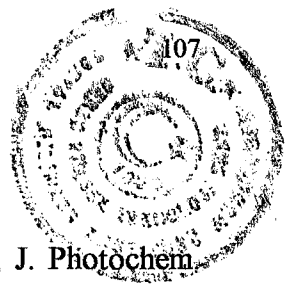
- [1] Bonamali Pal, Maheshwar Sharon, *Materials Chemistry and Physics* 76 82–87, (2002)
- [2] Yiming Xu, Wei Zheng, Weiping Liu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 122 57-60, (1999)
- [3] D. Robert , A. Piscopo, O. Heintz, J.V. Weber, *Catalysis Today* 54 291–296,(1999)
- [4] L.B. Khalil, W.E. Mourad, M.W. Rophael, *Applied Catalysis B: Environmental* 17 267-273, (1998)
- [5] S. Wang, Z.Wang and Q. Zhuang, *Applied Catalysis B: Environmental* 257-270, (1992)
- [6] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 65–82, (2003)
- [7] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, F.J. de las Nieves, *Catalysis Today* 54 195–204, (1999)
- [8] Jean- Marie Hermann, Chantal Guillard, *C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIC, Chimie/Chemistry* 3 (23) 417 -422
- [9] Istvan Ilisz, Andras Dombi, Karoly Mogyorosi, Andras Farkas, Imbre Dekany, *Applied Catalysis B: Environmental* 39247-256, (2002)
- [10] Darren Delai Sun, Joo Hwa Tay, Koh Min Tan, *Water Research* 37 3452–3462, (2003)
- [11] M. Saquip, M. Muneer, *Dyes and Pigments*, 53 ,237-249,(2002)
- [12] D. Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis, K. Gimouhopoulos, *Dyes and Pigments* 52 69, (2002)
- [13] Cristian Lizama, Juanita Freer, Jaime Baeza, Héctor D. Mansilla, *Catalysis Today* 76 235–246, (2002)
- [14] Arıcı, Y., Yük. Lis. Tezi, İTÜ Çevre Müh. A.B.D., İstanbul, (2000)
- [15] Gezerger Asma, S., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (1998)
- [16] Lin SH, Peng CF., *Water Res.*, 28:277-82, (1994)
- [17] Buckley, C.A., *Water Sci. and Tech.*, V.25, n.10.(1992)
- [18] Tünay, O., *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul*,(1996)

- [19] Dikmen, F., İTÜ. Lisans Tezi, İstanbul, (1998)
- [20] Selçuk, H., İ.Ü., Yük. Lis. Tezi, İstanbul, (1997)
- [21] Türk Çevre Mevzuatı, Türkiye Çevre Vakfı Yayınları, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 775-832, (1988)
- [22] EPA, Technical Report, (1978)
- [23] İSKİ Atıksularının Kanalizasyon şebekesine Deşarj Yönetmeliği, (1997)
- [24] Tchobanoglous G., Burton F.L., Mewtcalfe & Eddy Inc., McGraw Hill Inc., Third Ed., 68-129 Singapore, (1991)
- [25] Başbüyük, M., Yüceer A. ve Yılmaz, T., Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, 82-86, (1998)
- [26] Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P., Bioresource Technology, 77, 247-255, (2001)
- [27] Machenbach, I., Membrane Technology, 96, 7-11, (1998)
- [28] Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Laizidoy, M., Karlis, P.K. and Zorpas, A.A., Waste Manag., 20, 569-574, (2000)
- [29] Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M., Water Science and Technology, 40(4-5), 409-416, (1999)
- [30] İnce O., İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, S. 109-118, İstanbul, (1990)
- [31] American Chemical Society, Cleaning Our Environment, the Chemical Basis For Action, A Report by the Subcommittee on Environmental Improvement, Committee on Chemistry and Public, 99-123, Washington, (1969).
- [32] Weber W.J., John Sons Inc., 413-454, Newyork, (1972)
- [33] Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G., Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, 38-41, (1998)
- [34] Nigam, P., Banat, I. M., Singh, D. and Marchant, R., Diazo and Reactive Dyes, Process Biochemistry, 31(5), 435-442, (1996)
- [35] Oneill, C., Hawkswes, F. R., Hawkws, D. L., Esteves, S. and Wilcox, S. J., Water Research, 34(8), 2355-2361, (2000)
- [36] Coughlin, M. F. Kinkle, B. K. Tepper, A. and Bishop, P. L., Water Science and Technology, 36(1), 215-220, (1997)
- [37] C. Moreira, M.T. Mielgo, I. Feijoo, G. and Lema, J. M., Water Science and Technology, 40(8), 131-136, (1999)

- [38] Kapdan, I.A. ve Kargi, F., İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 1-7, (2000)
- [39] Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M. and Panswad, T., Water Research, 34(8), 2223-2232, (2000)
- [40] Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H., İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 19-34, (2000)
- [41] Oneill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D.L. and Wilcox, S., Applied Microbiology and Biotechnology, 53, 249-254, (2000)
- [42] Socha, K., Textile Month, 12, 52-56, (1991)
- [43] A. Majcen-Le Marechal, Y. M. Slokar & T. Taufer, Dyes and Pigments, Vol. 33, No. 4, pp. 281-298, 1997
- [44] Kang, S.F. and Chang, H.M., Water Science and Technology, 36(12), 215-222, (1997)
- [45] Sewekow, U., Melli and Textilberichte, 74, 153-156, (1993)
- [46] Külünk, A., Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (2000)
- [47] Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G. A, Textile Chemist and Colorist, 28(1), 31-37, (1995)
- [48] Wu, J. and Wang, T., Water Research, 35(4), 1093-1099, (2001)
- [49] Ölmez, T., Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (1999)
- [50] Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L., Dyes and Pigments, 37(4), 335-356, (1998)
- [51] Pelegrini, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Duran, N., Applied Catalysis B: Environmental, 22, 83-90, (1999)
- [52] Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F., Water Science and Technology, 34(11), 17-24, (1996)
- [53] Unkroth, A Wagner, V. and Sauerbrey, R., Water Science and Technology, 35(4), 181-188, (1997)
- [54] Al- Sayyed, G. Doliveira, J.C. Pichat, P., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Vol.56, 99-114, (1991)
- [55] Ollis D.F., Kluwer Academic, Dortrecht, 663, (1988)
- [56] Miller R.M., Singer G.M., Rosen J.D., Bartha R., Environ. Sci. Technol., Vol. 83 257-263, (1988)
- [57] Schiavello M., Sclafani A., Serpone N. And Pelizetti E.(ed) Wiley, 160-166, (1989)

- [58] Suri R.P.S., Liu J., Hand D.W., Crittenden, J.C., Water Environ. Res. Vol. 65, 665-673, (1993)
- [59] Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları Sayı No:35, Erzurum, (1994)
- [60] Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G. ve Orhon, D., Water Science and Technology, 34(11), 9-16, (1996)
- [61] Cutruvo, J.A., Wu, C., J. Amer. Water Works Assoc., Vol.70, 590-594, (1978)
- [62] Blake, D.M., Webb, J., Turchi C., and Magrini, K., Solar Energy Materials, Vol. 24, 584-593, (1991)
- [63] Huang C.P., Dong C., and Tang Z, Waste Manegement, 13, 361-377, (1993)
- [64] Legrini O., Oliveros E, and Braun A.M, Chem. Rev., 93, 671-698, (1993)
- [65] Kartal Ö.E., Yük. Lis. Tezi, A.Ü. Fen Bil. Ens. Ankara, (1999)
- [66] Rajeshwar K, Chemistry & Industry, 454-458, (1996)
- [67] Andreozzi R, Caprio V., Insola A., Marotta R., Catalysis Today, 53, 51-59, (1999)
- [68] Ollis D.F., Environ Sci. Technol., Vol.19(6), 480-484, (1985)
- [69] Matthews, R.W., Elsevier Science Publishers, 121-138, (1993)
- [70] Bahnemann D.W., Solar Energy Materials, Vol. 24, 564-583, (1991).
- [71] Wei T.Y., Wang Y.Y., Wan C.C., J. Photochem. Photobiol. A.Chem., Vol. 55, 115-126, (1990)
- [72] Hidaka H., Nakamura T., Ishizaka A., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Vol.64, 255-258, (1992)
- [73] Glaze R.D., Kenneke J.F., Ferry J.L., Environ. Sci. Technol., Vol.27, 177-184, (1993)
- [74] J.A. Byrne, B.R. Eggins, N.M.D. Brown, B. McKinney, M. Rouse, Applied Catalysis B: Environmental 17, 25-36, (1998)
- [75] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, Catalysis Today, 63, 363-369, (2000)
- [76] M. Cristina Yeber , Jaime Rodríguez , Juanita Freer , Nelson Duran , Hector D. Mansilla, Chemosphere, 41, 1193-1197, (2000)
- [77] F. Herrera , A. Lopez, J. Kiwi, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 135, 45-51, (2000)

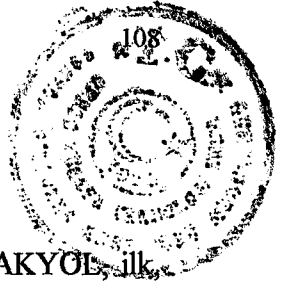
- [78] Gianluca Li Puma, Po Lock Yue, *Chemical Engineering Science*, 56, 2733-2744, (2001)
- [79] Sauer T.; Neto G. C.; Jose H. J.; Moreira R.F.P.M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 149, 147, (2002)
- [80] Santiago Esplugas, Jaime Gimenez, Sandra Contreras, Esther Pascual, Miguel Rodriguez, *Water Research* 36 (2002) 1034-1042
- [81] Alberty R.A., Silbey R.J., *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., First Ed., 813-817, Canada, (1992)
- [82] Robertson P.K., *J. Cleaner Prod.*, 4(3-4), 203-212, (1996)
- [83] Moore W.J., Prentice Hall Inc., U.S.A. 648-670, (1983)
- [84] Laidler K.J., Meiser J.H., The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., California, 725, (1982)
- [85] Levine I.N., *Physical Chemistry*, McGraw Hill Book Company, Third Ed., 881-883, Singapore, (1988)
- [86] San N., Y.T.Ü. İstanbul, (1997)
- [87] Castellan G.W., *Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Third Ed., U.S.A., 709-719, (1983)
- [88] Bolts J.M., Wrington M.S., *J. Phys. Chem.*, Vol.80, 2641-2645, (1976)
- [89] Sclafani A., Mozzanega, M.N., Pichat, P., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol.59, 180-189, (1991)
- [90] Kormann C., Bahnemenn D.W., and Hoffmann M.R., *Environ. Sci. Technol.*, Vol.25, 494-500, (1991)
- [91] Al-Ekabi H., Serpone N., *J. Phys. Chem.*, Vol.92, 5726-5731, (1988)
- [92] C. Bahnemenn D.W., and Hoffmann M.R., *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, 798, (1988)
- [93] Peterson M.W., Nozik A.J., and Turner J.A., *J. Phys. Chem.*, Vol.95, 221-235, (1991)
- [94] Pelizzetti E, Minero C. and Pramauro E, De lasa H.I., Doğu G., and Ravella A., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 577-608, (1992)
- [95] Pelizzetti E, Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E, Zerbini O., Tosato M., *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, 1559-1565, (1990)
- [96] Mills A, Davies R.H., and Worsley D., *Water Purification by Semiconductor Photocatalysis Chemical Society Reviews*, 417-425, (1993)
- [97] Matthews, R.W., *J. Phys. Chem.* Vol.91, 3328-3333, (1987)



- [98] Erdik E, A.Ü.Fen Fakültesi, Ankara,(1993)
- [99] Calvert J.G.,Pitts J.N., John Wiley Sons Inc., (1966)
- [100] Brezova V., Vodny S., Vesely M,Ceptan M., and Lapcik L, J. Photochem. Photobiol A: Chem., Vol.56,125-134, (1991)
- [100] Schinder K.M., Kunst M., J. Phys. Chem., Vol.94,8222-8226, (1990)
- [101] Mehrotra K.; Yablonsky G. S.; Ray A. K., Ind. Eng. Chem. Res., 42, (2273) 2003,
- [102] Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A. Chemosphere, 45, 997, (2001)
- [103] Wei T.Y., Wan C.C., J. Photochem. Photobiol. A.Chem., Vol. 69, 241-249, (1992)
- [104] Foster N.S., Noble R.D., Koval, C.A., Environ. Sci. Technol., Vol. 27,350-356, (1993)



ÖZGEÇMİŞ



1977 yılında Konya'nın Beyşehir ilçesinde doğan Abdurrahman AKYOL, ilk orta ve lise öğrenimini Beyşehir'de tamamladı. 1999 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı ve aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı.

