

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

DEMİR III (Fe^{+3}), DEMİR II (Fe^{+2}) İYONLARI
İLE MODİFİYE EDİLMİŞ BEYDELLİT
MİNERALİ VARLIĞINDA AZO BOYA
ÇÖZELTİSİNİN HETEROJEN FOTO
FENTON OKSİDASYONU

GAYE SAĞLAR KESER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR III (Fe^{+3}), DEMİR II (Fe^{+2}) İYONLARI
İLE MODİFİYE EDİLMİŞ BEYDELLİT
MİNERALİ VARLIĞINDA AZO BOYA
ÇÖZELTİSİNİN HETEROJEN FOTO FENTON
OKSİDASYONU

GAYE SAĞLAR KESER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. H. CENGİZ YATMAZ

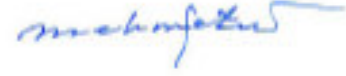
GEBZE

2009

 GERZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ	MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ JÜRİ ONAY FORMU
---	---

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Prof. Dr. Mehmet Çetin



ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Cengiz Yatmaz



ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Salim Öncel



Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/ 01/ 2009 tarih ve 2009 / 01 sayılı kararı ile yukandaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 23/ 01/ 2009 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi **Gaye SAĞLAR KESER** 'in çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..... sayılı kararıyla Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÖHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Demir III (Fe^{+3}), Demir II (Fe^{+2}) iyonları ile modifiye edilmiş Beydellit minerali varlığında azo boya çözeltisinin heterojen foto Fenton oksidasyonu.

YAZAR ADI: Gaye SAĞLAR KESER

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16) boya çözeltisinin Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları ile modifiye edilmiş beydellit minerali varlığında heterojen foto Fenton oksidasyonunda renk giderim verimleri incelenmiştir.

İki farklı UVA dalga boyunda ve karşılaştırmalı olarak UVC dalga boyunda kullanılarak Beydellit üzerine yüklü Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarının renk giderim verimleri incelenmiş ve homojen foto Fenton prosesi ile verim karşılaştırması yapılmıştır.

Yapılan çalışmalarda boya konsantrasyonu 50 mg/L, katalizör konsantrasyonu 1 g/L, hidrojen peroksit(H_2O_2) konsantrasyonu 15mmol, sıcaklık 35 °C, pH çözeltinin başlangıç pH ı olan 5.2 olarak alınmış ve Fe^{+2} yüklü beydellit'in Fe^{+3} yüklü Beydellit'e göre daha iyi renk giderim performansı gösterdiği görülmüş, homojen prosesler ile karşılaştırıldığında ise Fe^{+2} yüklü Beydellit'in homojen prosesler kadar iyi verim verdiği görülmüştür.

UVA dalga boyundaki lambaların her ikisinde benzer verim verdiği, yapay ışık dalga boyu olan UVC deki verimin yüksek olmasına rağmen, UVA'da elde edilen verimin reaksiyon süresi sonunda (120dk) benzer verimi verdiği gözlemlenmiştir.

Fe^{+3} ve Fe^{+2} beydellit minerallerinin yeniden kullanımında verimin düştüğü gözlenmiştir.

Yapılan toplam organik karbon (TOC) ölçümlerinde ise Fe^{+2} beydellit kullanıldığında mineralizasyon veriminin UVA için %55.7, UVC için ise %94.2 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Heterojen foto Fenton oksidasyonu; Fotokataliz; Azo-reaktif Boya; Demir(III) Fe^{+3} , Demir(II) Fe^{+2} , Beydellit; UVC, UVA.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Heterogeneous photo Fenton oxidation of an azo dye solution by using Beidellite as a catalyst modified by iron (III) (Fe^{+3}) and iron (II) (Fe^{+2})

AUTHOR: Gaye SAĞLAR KESER

In this study, color removal efficiency of Reactive-Mono Azo dye solution was investigated by heterogeneous photo Fenton oxidation using beidellit as a catalyst modified by iron (III), iron (II) ions.

Using two different types of UVA lamps and also UVC lamps, color removal efficiency of Fe^{+3} and Fe^{+2} ions modified beidellite was performed and efficiencies were compared against homogenous photo Fenton process.

By selecting the dye concentration 50 mg/L, the catalyst loading 1 g/L, hydrogen peroxide (H_2O_2) concentration 15 mmol, temperature 35°C and the solution pH as 5.2; it was found that Fe^{+2} modified beidellite has given better results against Fe^{+3} modified beidellite for color removal efficiency and Fe^{+2} modified beidellite has also given as good color removal efficiency as the homogenous processes.

It was also seen that the both UVA type of lamps has given almost the same efficiency. Although UVC lamp type has performed better efficiency, UVA lamp type had the same effect at the end of reaction period (120 min).

It was observed that color removal efficiency was dropped when the re-use of same Fe^{+3} and Fe^{+2} modified beidellite catalysts.

Finally after (TOC) analysis, the mineralization efficiencies were 55.7% for UVA and 94.2% for UVC lamp types when Fe^{+2} modified beidellite catalysts were used.

Keywords: Heterogeneous photo-Fenton oxidation; Photocatalysis; Azo-reactive dye; iron (III) (Fe^{+3}), iron (II) (Fe^{+2}); Beidellit; UVC, UVA.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren ve çalışmanın her aşamasında yanımda olan değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. H. Cengiz YATMAZ' a

Bilgi ve deneyimleriyle çalışmalarımnda desteğini aldığım Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL' e

Laboratuar çalışmaları sırasında benden manevi ve teknik desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Elif ŞENTÜRK ve Arş Gör Mesut TEKBAŞ 'a

Manevi desteğini esirgemeyen Ertan TUMAY'a

En zor anımda bile yanımdan ayrılmayan ve desteğini her zaman hissettiğim Eşim Muharrem KESER'e

SONSUZ TEŞEKKÜRLER

GAYE SAĞLAR KESER

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	4
2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri	4
2.2. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Atıksuların Arıtım Yöntemleri	6
2.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri	7
2.3.1. Kimyasal Oksidasyon	7
2.3.2. Ozon	8
2.3.3. H ₂ O ₂ ile Oksidasyon	8
2.3.4. Klor	9
2.3.5. Klordioksit	9
2.3.6. Kimyasal Redüksiyon	9
2.3.7. Kimyasal Koagulasyon	10
3. BOYAR MADDELER VE ÖZELLİKLERİ	12
3.1. Boyar Maddelerin Gruplandırılması	12
3.1.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	12
3.1.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler	12
3.1.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler	13
3.1.1.3. Substratta Çözünen Boyar Maddeler	13
3.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	14
3.1.2.1. Reaktif Boyar Maddeler	14
3.1.2.2. Direkt Boyar Maddeler	14
3.1.2.3. Asit Boyar Maddeler	16

3.1.2.4. Bazık (Katyonik) Boyar Maddeler	16
3.1.2.5. Sülfür Boyar Maddeler	16
3.1.2.6. Küpe Boyar Maddeler	17
3.1.2.7. Mordan Boyar Maddeler	17
3.1.2.8. Metal–Kompleks Boyar Maddeler	17
3.1.2.9. Dispers Boyar Maddeler	18
3.1.2.10. Pigment Boyar Maddeler	18
3.1.2.11. Anilin Siyahı	18
3.1.2.12. Geliştirilmiş Boyar Maddeler	19
3.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	19
3.1.3.1. Reaktif Boyar Maddeler ve Özellikleri	20
4. BEYDELLİT	
4.1. Kil Mineralleri	25
4.2. Beydellit	27
4.3. Adsorbent	28
5. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	31
5.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	34
5.1.1. Fenton Prosesleri	34
5.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri	35
5.1.3. UV/Fe ³⁺ – Oksalat/H ₂ O ₂	36
5.1.4. Ozon Su ve Ozon/UV Sistemi	37
5.1.5. Mn ²⁺ /Oksalik Asit/Ozon	38
5.1.6. H ₂ O ₂ Fotolizi	39
5.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	40
5.2.1. Yarı İletken Metal Oksitlerin Varlığında Fotokatalitik Parçalanma	40
5.2.2. Çeşitli İyon Yüklü Minerallerle Gerçekleşen Fenton ve Fenton Benzeri Heterojen Foto Oksidasyon	47
6. MATERYAL ve METOD	49
6.1. Deneysel Çalışma	49
6.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	49
6.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği	49
6.2.2. Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R	54
6.2.3 Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	55

6.2.4. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar	55
6.2.5. Katalizör	56
6.2.5.1 Fe Yüklü Beydellit Katalizörün hazırlanması	56
6.3. Deneysel Metod	58
6.4. Analiz Metodu	58
7. TARTIŞMA ve SONUÇ	61
7.1. Fe^{+3} Yüklü Heterojen Foto Fenton Oksidasyon Proseslerinin Karşılaştırılması	61
7.2. Fe^{+3} Yüklü Heterojen Foto Fenton Oksidasyon Proseslerinin Karşılaştırılması	62
7.3. Fe^{+3} –B ve Fe^{+2} –B Katalizörlerinin Heterojen Ortamda Karşılaştırılması	63
7.4. Fe^{+3} –B ve Fe^{+2} –B Katalizörlerinin İki Farklı Dalga Boyunda Karşılaştırılması	64
7.5. Fe^{+3} ve Fe^{+2} Yüklü Beydellit Katalizörlerinin Farklı Dalga Boylarında kinetiklerinin Karşılaştırılması	65
7.6. Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Katalizi Yeniden Kullanım Verimi	66
7.6.1. Fe^{+3} –B Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Katalizi Yeniden Kullanım Verimi	67
7.6.2. Fe^{+2} –B Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Katalizi Yeniden Kullanım Verimi	68
7.7. Fe^{+3} –B ve Fe^{+2} –B Yeniden Kullanımları Esnasında Çözeltiye Geçen Demir Miktarı	69
7.8. Fe^{+2} –B Katalizörünün UVA-B, UVA-W, UVC de Performanslarının Karşılaştırılması	71
7.9. Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Mineralizasyon	72
8. SONUÇLAR	73
8.1. Sonuç	73
8.2.Öneriler	74
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
ADMI	Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi	[-]
AKM	Askıda Katı Madde	[mg/L]
AOP	Advanced Oxidation Proseses (İleri Oksidasyon Prosesleri)	[-]
BOİ ₅	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük)	[mgO ₂ /L]
CB	İletkenlik Bandı	[-]
ÇKM	Çözünmüş Katı Madde	[mg/L]
C ₀	Boyanın Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C _t	Boyanın t Zamanındaki Konsantrasyonu	[mg/L]
dk	Dakika	[-]
Fe ⁺³ -B	Demir (III) yüklü Beydellit katalizi	[-]
Fe ⁺² -B	Demir (II) yüklü Beydellit katalizi	[-]
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit	[-]
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mgO ₂ /L]
M	Kullanılan Beydellit Miktarı	[g]
OH•	Hidroksil Radikali	[-]
PCD	Fotokatalitik Degradasyon	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
q _t	Yükleme Kapasitesi	[mg/g]
RGV	Renk Giderim Verimi	[%]
TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TOK	Toplam Organik Karbon	[mg C/L]
UV	Ultraviyole	[-]
UVA-B	Blue UVA Ortamı	[-]
UVA-W	White UVA Ortamı	[-]
V	Çözelti Hacmi	[L]
VIS	Görünür	[-]
B	Beydellit	[-]

λ	Dalga Boyu	[nm]
$\lambda_{\max}$	Maksimum Dalga Boyu	[nm]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Kongo Kırmızısı Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı	15
4.1. Beydellitin XRD analizi	28
4.2. Beydellitin SEM görünümü	29
5.1. Yarı İletken Parçacıkta Hidroksil Radikalinin Oluşum Mekanizması	41
5.2. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler	44
5.3. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler.	46
6.1. Heterojen Foto Fenton Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	50
6.2. (A) UVC, (B) UVA-B, (C) UVA-W Dalga Boyu Dağılım Spektrumları	51
6.3. UVA-White lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği	52
6.4. UVA-Blue lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği	53
6.5. UVC lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği	54
6.6. Fe^{+2} ve Fe^{+3} ile Modifiye Edilmiş Beydellit Minerali Yükleme Resimleri	57
6.7. Boya'nın Fotometre Kalibrasyon Grafiği	59
6.8. TOK Kalibrasyon Grafiği	60
7.1. Fe^{+3} - B Heterojen ve Fe^{+3} Homojen Katalizörlerinin UVA-B ve Işıksız Ortamda Verimlerinin Karşılaştırılması	62
7.2. Fe^{+2} - B Heterojen ve Fe^{+2} Homojen Katalizörlerinin UVA-B ve Işıksız Ortamda Verimlerinin Karşılaştırılması	63
7.3. Fe^{+3} - B ve Fe^{+2} - B Katalizörlerinin heterojen olarak UVA-B ve ışıksız	

Ortamda verimlerinin karşılaştırılması	64
7.4. Fe^{+3} - B ve Fe^{+2} - B katalizörlerinin iki farklı dalga boyunda verimlerinin karşılaştırılması	65
7.5. Fe^{+3} - B ve Fe^{+2} - B katalizörlerinin iki farklı dalga boyunda verimlerinin karşılaştırılması kinetik verileri	66
7.6.1. Fe^{+3} - B katalizörünün UVA-B ortamında yeniden kullanım verimi	67
7.6.2. Fe^{+2} - B katalizörünün UVA-B ortamında yeniden kullanım verimi	68
7.7.1.1. Fe^{+3} - B katalizörünün UVA-B ortamında yeniden kullanımı	
Esnasında çözeltiye geçen demir miktarı	69
7.7.2. Fe^{+2} - B katalizörünün UVA-B ortamında yeniden kullanımı	
Esnasında çözeltiye geçen demir miktarı	70
7.8. Fe^{+2} - B katalizörünün UVA-B, UVA-W ve UVC ortamında verimleri	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Tekstil Atık Sularının Özellikleri	4
2.2. Boyama Atıksularının karakteristik Özellikleri	5
2.3.Bazı Oksidasyon Proseslerinin Avanyaj ve Dezavantajları	7
3.1. Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı Reaktif Boyar Madde Üreticileri	20
3.2. Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri	22
3.3. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları	23
3.4. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri	24
4.1. Beydellitin başlıca kimyasal bileşimi	30
5.1.İleri Oksidasyon Prosesleri	31
6.1. Reactive Orange 16 Boyasının Kimyasal Yapısı ve Öz.	55
6.2 Beydellit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe^{+3} Konsantrasyonu	57
6.3. Beydellit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe^{+2} Konsantrasyonu	57
7.1. Fe^{+2} -B Katalizörünün UVA-B ve UVC ortamında TOK Analiz Sonuçları	72

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Çevreyi global yönde etkileyen en önemli etkenler, çarpık kentleşme, hızla artan nüfus, sanayinin hızlı ve plansız gelişimidir. Bu sayılan etkenler doğal kaynakların yanlış kullanımı sonucu oluşan çevre kirliliği, alıcı ortamı kirletecek kadar etkisi fazla olan ve alıcı ortamı kirlenme tehlikesi ile karşı karşıya bırakmış çevre kirliliği açısından çok önemli etkenlerdir. Çevreyi kirlenme ile karşı karşıya bırakmış olan bu etkenleri azaltacak önlemler alınmalıdır. Bilindiği gibi su dünyada en önemeli ana madde olup yeryüzünün %70' i suyla kaplıdır. Bu rakamdan da anlaşılacağı gibi su, kullanılabilir hale getirilerek insanların hizmetine sınırsız olarak sunulmuştur. İnsan ve çevre sağlığı için suyun önemi bu şekilde anlaşılmaktadır. Buda suların önemini göz önüne koymaktadır. Atık suların oluşması önlenemeyeceği için arıtma ve tekniğine uygun bir uzaklaştırma sistemi ile çevreye zararlı etkileri azaltılabilir.

Bugün dünyada su tüketiminde, önemli bir bileşen de endüstriyel atık sulardır. Her endüstriyel proses doğal su sistemlerine zarar verebilecek atıklar içerir. Bunlardan en önemlisi ise tekstil endüstrisidir. Deşarj edilen atık suların fiziksel ve kimyasal özellikleri kirlenmenin boyutu hakkında bilgi verir ancak bunun boyutu hesaplanabilir, neticeler vermeyebilir. Bu amaçla atık suların fabrika içindeki proseslerde kontrolü ve planlanması gerekir. Geri devir, geri kazanma gibi alternatiflerin değerlendirilmesinin akabinde kalan suyun miktarı ve kalitesi, uygulanabilecek arıtma seçeneklerinin daha detaylı değerlendirilmesini sağlayacaktır.

Tekstil Endüstrisinde çevreye uyum iki şekildedir. Birincisi üretilen mamuller üzerindeki boya ve kimyevi maddelerin insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde seçilmesi, ikincisi ise üretim sonucu oluşan atık suların hava, toprak ve su ortamına deşarjını kontrol altında tutarak ekolojik dengenin korunmasını sağlamaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları, gerek üretilen mamullerin gerekse de üretim sırasında uygulanan işlemlerin ve kullanılan hammaddelerin çeşitliliği nedeni ile farklı niteliktedir. Atıksuların farklı nitelikte olması arıtımını güçleştirmektedir.

Tekstil endüstrisi atıksularının deşarj edilmeden önce arıtmaya tabi tutulması gerekmekte ve arıtma sonrası Su Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğindeki standartları sağlaması gerekmektedir. Tekstil atıksularında ve boyalı atıksularda en önemli kirlletici parametrelerden biri olan renk için bir limit söz konusu değildir. Ancak estetik açıdan ve de ekosistem açısından ciddi problemler yaratmaktadır.

Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, karmaşık yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılamayan atıksular ortaya çıkmıştır.

Çözünmüş ya da koloidal yapıdaki rengin kaynağı olan boyar maddeler çevreye zarar vermektedir. Son yıllarda bu zararı en aza indirmek ve kirliliği kontrol altına almak için renk giderimi çalışmaları önem kazanmıştır. Renk gidermede farklı teknikler kullanılabilmektedir. Ancak biyolojik ya da kimyasal metotlar kıyaslandığında biyolojik proseslerin bu tarz atıksularının giderilmesinde istenilen ölçüde renk giderimi sağlamadığı kimyasal yöntemlerin daha verimli olduğu görülmüştür.

Boyar maddeler ile su içindeki kalıntı diğer organik maddelerin ileri oksidasyon yöntemleri ile giderilmesi en son arıtım teknolojileri arasındadır. Tekstil boyama ve bitim işlemlerinden kaynaklanan atık suların içindeki kalıcı ve toksik endüstriyel kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri (Advanced Oxidation Processes (AOP's)) yirmi yıldan fazla süredir başarı ile uygulanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; boyar madde içeren atıksuların fiziksel yöntemler, biyolojik yöntemler ve kimyasal yöntemlerin yetersiz kalması nedeniyle geliştirilmiş olan Heterojen foto-Fenton yönteminin araştırılmasıdır. Çalışmada tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılan Reaktif Mono Azo Remazol Brilliant Orange3R (C.I. Reactive Orange 16), Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları ile modifiye edilmiş Beydellite minerali proste heterojen kataliz olarak kullanılmıştır. UV-A ışık kaynağı olarak iki farklı dalga boyunda UVA-Blue ve UVA-White ışınım kaynağı

seçilmiş ve boya giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Modifiye edilmiş Beydellit minerali birbirlerine göre kataliz kataliz etkileri üzerlerinde yüklü bulunan Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarına göre ayrıca karşılaştırılmıştır. Ek olarak da katalizörün tekrar kullanım ve kararlılığı test edilmiştir. Ayrıca TOK incelenerek toplam organik karbon ve toplam azot araştırılmış ve değerdendirmeler yapılmıştır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

Tekstil endüstrisi atıksularının karakterleri endüstrinin gruplandırmasına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Tekstil atıksularında temel kirletici parametrelerin sınıflandırılması Çizelge 2.1. de gösterilmiştir.

Tekstil Endüstrisi atıksularında proseste çok değişik yapıdaki boyalar kullanılmaktadır. Boyalı atıksular, yeteri kadar arıtılamazlarsa, bu tür kimyasal maddeleri içeren atıksular sadece kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil arıtma ünitelerinin performansının inhibe olmasına neden olmakla kalmaz alıcı ortamdaki sucul yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan problemlerin oluşmasına neden olurlar.

Çizelge 2.1. Tekstil atıksularının özellikleri

Fiziksel Parametreler	Kimyasal Parametreler	Biyolojik Parametreler
- Çözünmemiş bileşikler - Sıcaklık - Koku - Renk - Radyoaktivite - Köpük - Korozyon - Çözünmüş oksijen	- KOİ - pH - Asidite - Alkalinite - TOK - Sertlik - Fenol - Yağ - Hidrokarbonlar	- BOİ₅ - Bakteriler

Boyama atıksuları genelde koyu bir renge sahiptir ve pH aralığı oldukça geniştir. Genellikle yüksek sıcaklığa, yüksek KOİ'ye, yüksek toplam çözünmüş katı miktarına ve iletkenliğe sahiptir.

Tekstil boyaları ve bitirme işlemlerinin ürünleri atıksuyun büyük miktarını oluşturur. Bunlar yüksek renk ve organik madde konsantrasyonları içerirler [1]. Renkli

atıksular kullanılan doğal sulara ulaştığı zaman estetik problemler yaratır. Boyalar güneş ışığını kuvvetli emilimler yapar ve bu yüzden ekosisteme endişe verici ve suda yaşayan bitkilerin fotosentetik aktivitelerini engeller [2].

Çizelge 2.2. Boyama atıksularının karakteristik özellikleri.

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk ADMI	BOİ₅ mg/L	TOK mg/L	AKM mg/L	ÇKM mg/L	pH
Asit	Poliamid	400	240	315	14	2028	5.1
1-2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sıc.	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi.

BOİ₅: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

TOK: Toplam Organik Karbon

AKM: Askıda Katı Madde

ÇKM: Çözünmüş Katı Madde

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. Bu özelliklerinden dolayı atıksu arıtma tesislerinde bu tarz atıksular problemlere sebep vermektedir. Bu problemler renkte süreklilik ağır metalde, sıcaklıkta, pH da aşırılık ve çamurda kabarma olarak sayılabilir.

2.2.Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi, çok segmentli ve çok değişik kullanım amaçlarına göre ürün üreten bir sektör olması nedeniyle çeşitli proses akışlarına sahiptir. Tekstil kaynaklı atıksularda genel anlamda karakterize edilemezler. Her işletme kendine has proses biçimine ve doğal olarak da bu prosese özgü atık karakterine sahiptir. Bu nedenle tekstil atıksularının arıtım yöntemleri de geniş bir yelpazededir. Atık su karakterine ve bu atık suyun dönüştürülmek istendiği son bileşime göre arıtma tipi belirlenir. Tekstil atıksularının arıtımında sırasıyla biyolojik, kimyasal, mekanik, fizikokimyasal ve elektrokimyasal metodlardan biri uygulanabilir. Atık su deşarj limitlerinin sağlanabilmesi için ön ve son arıtma zinciri şeklinde bu metotlardan bir veya birkaçı kullanılarak seri arıtmalar uygulanabilir [3].

Tekstil endüstrisi ilişkili kirletici kaynakları, ham elyafın yapısından gelen safsızlıklar, yağlar, şartlandırma kimyasallarının yanında ara kademelerde kullanılan katkı ve yardımcı kimyasallar ve boyalardır. Bu türden kirleticilerin giderimi için geleneksel fiziksel teknikler (koagülasyon, aktif karbon üzerine adsorpsiyon, ters osmoz ve ultrafiltrasyon, vs. kullanılabilir [4]. Ancak bu yöntemlerle atıklar istenilen derecede bertaraf edilemezler, bir formdan bir forma dönüştürülebilirler ve son ürün de halen tehlikeli atık vasfında olabilir [5].

Optimum arıtma tesisini belirlemek için öncelikle işletme içinde oluşan farklı atık su akımlarının kirletici tipi ve yüküne göre karakterize edilmesi gerekir. Eğer uygunsa farklı atık su akımları karıştırılabilir. Bu sayede arıtma tesisine sadece tesisin baş edebileceği kirleticilerin girdiğinden emin olunur. Ayrıca bu yaklaşım geri kazanım ya da yeniden kullanım için fırsat yaratabilir. Arıtma tesisinin besleme suyu belirlendikten sonra, alıcı ortama deşarj edilecekse limitlere göre ya da arıtılmış suyun kullanılacağı yerin talebine göre çıkış suyunun karakteri ve en uygun arıtma yöntem ya da yöntemleri belirlenir. Biyolojik olarak parçalanabilirliği olmadığı bilinen maddeleri içeren atık suların ilk basamak olarak biyolojik arıtmaya sokulmasından kesinlikle kaçınılmalıdır, sistem başka amaçlarla da kullanılamaz hale gelebilir [6].

Tekstil sektörünün yeni gelen yönetmeliklere ayak uydurması için arıtma metodu belirlemede iki aşamalı bir yaklaşım yürütmesi gerekmektedir. Bu iki aşama tesis içi kontrolün uygulanarak en iyi üretim uygulamalarına geçilmesi ve ortaya çıkan atıksuyun arıtılmasıdır. Türkiye’de tekstil sektörüne bakıldığında çoğunlukla tesis içi kontrol uygulamalarının göz önünde bulundurulmadığı ve ortaya çıkan atık suyun arıtılarak tesisten uzaklaştırılması üzerinde yoğunlaştığı belirlenmiştir.

2.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

2.3.1. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; bir kimyasal oksidant yardımıyla tehlikeli bileşiklerin, tehlikesiz ya da daha az toksik bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Oksidant (yükseltgen) olarak ozon (O_3), klor (Cl_2), hidrojen peroksit (H_2O_2), potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

Çizelge 2.3. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Avantaj ve Dezavantajları [7]

Arıtım Prosesi	Avantaj	Dezavantaj
Fenton	Ekipman basit ve kolaylığı KOİ’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_2	Çamur oluşur, tuz oluşur İşletme kolaylığı ve güvenlik Kısa reaksiyon süresi KOİ azalması	Tüm boyalara uygulanmaz SS partiküllerinin 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 KOİ azaltılmaz

2.3.2. Ozon

Ozon birçok ülkede içme suyunda dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca atıklardaki kirleticilerin yükseltgenmesindeki uygulamalarda seçici yükseltgen olarak bilinir. Ozonlama ile renk giderimi de sağlanabilmektedir. Renk giderimi boyanın cinsine bağlı olarak değişiklik gösterir. Yapılan bir çalışmada ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda iyi bir renk giderimi sağlanmıştır ancak Vat boyarmaddesi içeren atıksu için %50 renk giderimi sağlanmıştır [8].

Ozonun sudaki oksidasyonuna bakıldığında ya organik maddeyle reaksiyona girer ya da doğrudan çeşitli oksijen türevleri radikallerle reaksiyona girer. Reaksiyon radikallerle başlatılır.

Yapılan bir çalışmada, tekstil atıksuyunda ozon ve ozon/UV oksidasyon tekniklerini kullanarak, ozonla oksidasyonda (3.5 saat boyunca ozon verilmiş) % 85'lere varan KOİ, ozon/UV oksidasyonunda ise (30 dakika boyunca ozon/UV uygulanmış) % 90'lara varan KOİ giderme verimleri elde etmişlerdir [9]. Ozonla oksidasyon boya içeren atıksularda giderilecek KOİ ya da çamur oluşumuna ya da toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Önemli bir avantajı gaz durumunda uygulanabiliyor olması ve atık çamur oluşmamasıdır. Ancak yarı ömrünün kısa oluşu ve maliyetli olması en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda atıksuyun pH'sı izlenmelidir.

Tekstil boyama ve bitim işlemlerinden kaynaklanan atık suların içindeki kalıcı ve toksik endüstriyel kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri "İOP" (Advanced Oxidation Processes (AOP's) yirmi yıldan fazla süredir başarı ile uygulanmaktadır [10,11]. İleri oksidasyon prosesleri (Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), Fenton-like (H_2O_2/Fe^{+3}), UV/ H_2O_2/Fe^{+2} , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV) ile homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularından renk, KOİ ve TOK gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar [12].

2.3.3. H_2O_2 İle Oksidasyon

H_2O_2 güçlü bir yükseltgendir. Toksik atıksularının oksidasyonu için feton ayırıcı tuzlarıyla aktive edilmiş H_2O_2 kullanılır. Bunun yanında KOİ giderimi renk ve toksisite azaltılması yapılabilmektedir. Bu arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon

olarak iki şekilde gerçekleşir. Bu prosesin dezavantajı flokulasyon adımı sebebiyle çamur oluşumudur [13]. Ancak metal kompleks türünde boyalarda bulunan ağır metaller demir oksitlerle birlikte çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı bu bakımdan H₂O₂ kullanılan yöntemlere göre avantajlıdır.

2.3.4 Klor

Klor hem dezenfektan hem de kuvvetli yükseltgen özelliğe sahip olması nedeniyle organik maddeleri oksitlemektedir, evsel ve endüstriyel arıtma uygulamalarında en yaygın kullanılan oksidant klordur. Ancak klor oksidasyonunun ardından THM'lar gibi daha toksik klorlu organik bileşikler meydana gelmektedir. En yaygın kullanılan oksidant klor bileşikleri Cl_{2(g)}, NaOCl, ve ClO₂'tir. Tekstil endüstrisinde renk gideriminde Cl_{2(g)}, NaOCl yaygın olarak kullanılmaktadır. NaOCl sudaki reaksiyonları aşağıdaki şekildedir [7].



Klorlama ile birçok boyar maddenin renginin giderilebilmesine rağmen rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca renk kısmen ağartılsa bile ortaya çıkan oksidasyon ürünü klorlu bileşikler alıcı ortam deşarjı için hala tehlikeli atık sınıfındadırlar [7].

2.3.5. Klordioksit (ClO₂)

Klordan daha az etkili bir yükseltgen olduğundan tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Bazı boya grupları üzerinde hiçbir etkisi bulunmamakla birlikte reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyar maddeler üzerinde oldukça etkilidir. Bir seri renk giderme prosesinin son basamağı olarak kullanılabilir [7].

2.3.6. Kimyasal Redüksiyon

Kimyasal indirgeme tekstil atıksuları için kullanılan ön arıtma yöntemlerinden biridir. Örneğin azo boyar maddeler, çift azo bağının parçalanması ile aromatik

aminlere dönüşür. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması, azo boyar maddelerin parçalanmasından daha kolaydır. Sodyum hiposüfit bu amaçla kullanılan kimyasal indirgenlerden biridir. Yaygın olarak kullanılan diğer indirgeyiciler ise; thioüre dioksit (formamidin sülfirik asit), sodyum borhidit, sodyum formaldehit sülfö oksalat ve SnCl_2 'dir [14].

2.3.7. Kimyasal Koagülasyon

Kendi kendine çökelemeyen ve atık su içinde kolloidal olarak asılı halde bulunan maddeler, koagülant adı verilen çöktürücü kimyasallar ile elektrik yükleri nötralize edilerek topaklaştırılarak çöktürülürler, bu işleme kimyasal koagülasyon adı verilir. Koagülant maddenin işlevi, kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın nötralize edilmesi 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 kararlılığı bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip çökebilecek şekilde yumaklaşması işlemidir [15]. Bu sayede başlangıç atıksuyunda bulunan bulanıklık, AKM ve KOİ değerleri düşürülebilir.

En çok kullanılan koagülant ve flokülant yardımcı kimyasallar arasında, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeSO_4 ve kireç sayılabilir.

Sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olduklarından renk giderim verimleri de yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon – flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur [16].

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

- 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

[17]

3. BOYAR MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

Boyar maddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi renkli olan maddelerdir. Boyarmaddelerin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli ilk 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 ($-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$), hidroksil ($-\text{OH}$), metoksil ($-\text{OCH}_3$), sülfonik ($-\text{SO}_3\text{H}$) ve karboksil (COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda melokülün elyafa karşı affinite sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlar. Kromofor grupları; nitro (R.NO_2), nitrozo (N_2O), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), karbonil ($\text{C}=\text{O}$), etilenik çifte bağ ($-\text{C}=\text{C}-$), tiyokarbonil ($-\text{C}=\text{S}-$) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur [18,19].

3.1. Boyar Maddelerin Gruplandırılması

3.1.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Çözünür özellikleri dikkate alınarak suda çözünen, suda çözünmeyen ve substratta çözünen boyar maddeler olarak üç gruba ayrılır. Bu sınıflandırma aşağıda sunulmaktadır:

3.1.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Suda çözünen boyalar iyonik yapılarına göre üçe ayrılır:

Suda Çözülen Anyonik Boyar Maddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik ($\text{COO}-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir.

Suda Çözünen Katyonik Boyar Maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır.

Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranırlar.

3.1.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Tekstil endüstrisinde ve diğer endüstri kollarında kullanılan bu tip boyar maddeler çeşitli alt gruplarda sınıflandırılabilir.

3.1.1.3. Substratta Çözünen Boyar Maddeler

Bu tip boyalar çözünürlük yapılarına ve çözündüğü ortama veya oluşturulduğu yere göre sınıflandırılır. Bunlar şu şekilde verilebilir:

Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler: Bu sınıfa giren boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeler de denilen bu boyar maddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler: 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 boyar maddelerinin uygulanması bu prensibe göredir.

Polikondensasyon Boyar Maddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

Elyaf İçinde Oluşturulan Boyar Maddeler: Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyeninler bu sınıfa girer.

Pigmentler: Boyar maddelerden farklı yapıda, elyafa veya diğerk substratlara karşı affinitesi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonlar halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

3.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyalar kimyasal özelliklerine ve suda çözünürlük özelliklerinden ayrı olarak boyama özelliklerine bakılarak sınıflandırılabilir. Buradan hareketle boyaların boyama özelliklerine göre sınıflandırılması řu şekilde verilebilir:

3.1.2.1. Reaktif Boyar Maddeler

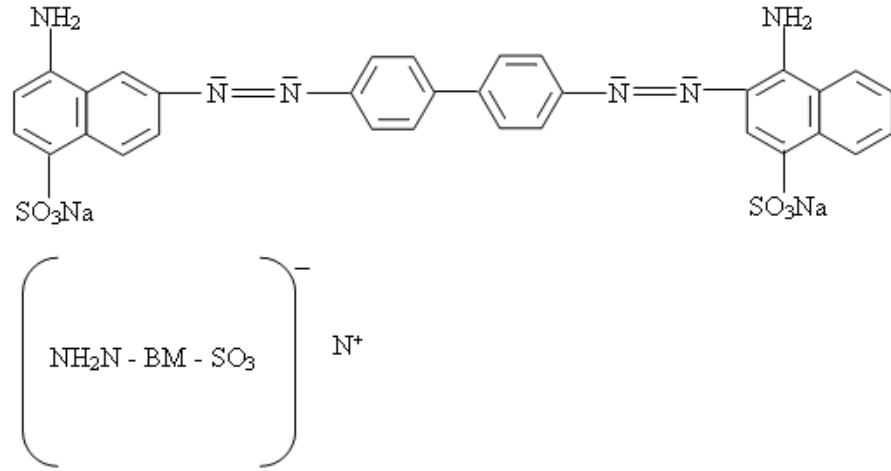
Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan bu boyar maddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturduklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkler çok parlaktır. Boyama soğukta bekletmeyle yapıldığı için enerji tasarrufu sağlanır. Reaktif boyar maddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyar maddeler ile yapılan yün boyama, nötr pH değerknde zayıf asit banyolarında yapılır [20].

3.1.2.2. Direkt Boyar Maddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindeyir. Yapı bakımından pek oğru azo boyar maddeler grubuna girer ve $(\text{boya}.\text{SO}_3)^-\text{NA}^+$ genel formülüyle ifade edilir. Direkt boyar maddelerin selülozik elyafa bağlanmasında, boyar maddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlarında konsantrasyonların çok büyük olması gerekir. Bu ancak boyar madde

kümelerinin oluşması ile mümkündür. Boyar madde molekülleri Van der Waals ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyar maddeler elyafı çok küçük olan kanallara difüzlenir. Boyar madde konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu yerlerden, düşük olduğu yerlere doğru hareket edebilirler. Kaynatma ile hareketlenen boyar maddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılırlar ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler [20]. Direkt boyar maddeleri 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 [7].

Böttger tarafından 1884 yılında keşfedilen Kongo Kırmızısı (C.I. Direkt Red 28, 22120) bu sınıfın ilk üyesidir.



Şekil 3.1. Kongo Kırmızısı Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı

Kongo kırmızısı ve bu sınıfın diğer üyeleri selülozik lifleri ön mordanlamasız boyarlar. Doğrudan doğruya boyadıkları içinde bunlara direkt boyarmaddeler denir. Bu sınıf boyarmaddeler keşfedilmeden önce bilinen boyarmaddelerin hepsi selülozik materyali alüminyum veya demir tuzları ya da bunların karışımıyla mordanlandıktan sonra boyarlardı. Direkt boyarmaddelerde mordanlamaya gerek duyulmamasının

sebebi bunların liflere karşı “substantivite”lerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle bu sınıfa substantif boyarmaddeler de denir. Substantivite, boyarmaddelerin lifler tarafından absorblanma yeteneği ve absorblanan boyarmaddenin liflerden ayrılması için gösterilen direnç olarak tanımlanabilir.

3.1.2.3. Asit Boyar Maddeler

Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) veya karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu içerirler. Asit boyar maddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Öncelikle yün, ipek, poliamid (nylon) katyonik modifiye akrilik elyafı ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyar maddeler, $60 - 80^\circ\text{C}$ 'de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır [20].

3.1.2.4. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden sulu çözeltilerde bulunan boyar madde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf boyar madde tuzunu oluştururlar. Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Günümüzde, bazik boyar maddeler pamuk boyamada pek kullanılmazlar, çünkü reaktif boyar maddelerle pamuk üzerinde çok parlak renkler elde edilebilmektedir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklıları iyi olduğundan “orlon” boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve $80 - 90^\circ\text{C}$ 'de boyama yapılır [20].

3.1.2.5. Sülfür Boyar Maddeler

Sülfür boyar maddeler amino ve nitro gurupları 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 [20].

3.1.2.6. Küpe Boyar Maddeler

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 boyar maddeler karbonil gurubu 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 dayanıklıdırlar [20].

3.1.2.7. Mordan Boyar Maddeler

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel guruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyar madde 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 kromu 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 boyama işlemidir [20].

3.1.2.8. Metal – Kompleks Boyar Maddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdıkları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [7].

3.1.2.9. Dispers Boyar Maddeler

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksik grupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir. Dispers boyar maddelerin elyaf içine difüzyonu oldukça yavaştır. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değillerdir. Dispers boyar maddeler poliestere, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır [7].

3.1.2.10. Pigment Boyar Maddeler

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Çoğunlukla organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon 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 bozulur. 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 edilmemesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır [7].

3.1.2.11. Anilin Siyahı

Anilin siyahı, anilin oksitlenmesi ile elde edilir ve çözünmez bir pigmenttir. Pamuk ve poliamid elyafın boyanmasında, parlaklık şiddeti yüksek olduğu için tercih edilir. Boyama sırasında sıcaklığın düşük olması için anilin hidroklorit, sodyum klorit ve bakır sülfat içeren çözeltiden geçirilir. Daha sonra malzeme, pigmentin gelişmesi için klorit buhar akımına verilir [20].

3.1.2.12. Geliştirilmiş Boyar Maddeler

Bu boyalar pamuk ve poliamid elyafların boyanmasında kullanılır. Işığa dayanıklılıkları azdır ama boyanan elyafın çabuk yıkanmasından dolayı tercih edilirler. Önce boya maddesi içeren kimyasal, elyaf üzerine adsorbe edilir, daha sonra ikinci bir kimyasal geliştirici uygulanır ve kumaş yıkanır. Kullanılan bu kimyasallardan ilki elyafın boyamaya olan yatkınlığını arttırmak, ikincisi daha iyi renk sağlamak içindir. Geliştirilmiş boyaların kullanılması durumunda pH ayarı yapılması gerekir. pH'a bağlı olarak değişik tampon çözeltiler kullanılır (pH 4–5'de CH_3COOH , pH 5–5.7'de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{COOH})$, pH 6–6.8'de Na_2PO_4 veya NaPO_4 , pH 7'de krom asetat/ NaHCO_3). Boyama sırasında sıcaklık mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Bunun için sodyum klorür kullanılır. Bu boyar maddeler yün boyamada kullanılmazlar [20].

3.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyalar kimyasal özellikleri bakımından farklı ve çeşitli bileşiklerden oluşur. Bu bileşikler göz önünde bulundurularak kimyasal yapıları açısından boyar maddeler şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Azo boyar maddeleri
- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Polimetin boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri

Boyar maddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakınon, ftalosiyanın, kloro ve dikloro – riazinil ve remazol olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilmektedir [18].

3.1.3.1. Reaktif Boyar Maddeler ve Özellikleri

Reaktif boyaların başlangıç tarihi 1950 yılları olmasına karşın, geniş şekilde tüketimi 1970’lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyalar, difüzyon sistemine göre çalışan direkt boyarın aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Işık ve yıkama haslıkları bakımından küp boyar maddelerden daha düşük, direkt boyalardan daha üstündür. Küp boyar maddelerin renk gamı dar ve tonları mat, boyaması zor ve fiyatları yüksek olduğundan, reaktif boyar maddelerin tüketimi devamlı artmaktadır. Boyar maddenin kromofor gövdesini, selüloza bağlayan aktif gruba reaktif grup denir [21].

İlımlı koşullarda çalışabilme ve parlak bir renk sağlama gibi avantajlarına bağlı olarak reaktif boyalar kullanımı en yaygın olan boyalardır. Reaktif boyalarda pek çoğu uygulama sırasında hidrolize uğradığından (örneğin selüloz ipliklerine), reaktif boyar maddelerden bazıları hidroliz reaksiyonu ile yarışarak inaktif duruma getirilirler. Bu sonuçlar sudaki sabit olmayan hidrolize boyar maddelerde geçerlidir ve fabrika çıkış atıksularındaki zengin kabul edilemeyen seviyelerini üretir (başlangıç boyanın %10–50’si). Aynı zamanda, reaktif boyalar kimyasal olarak kararludur ve bu yüzden geleneksel arıtma işlemleri ile arıtma yetersiz kalır [22].

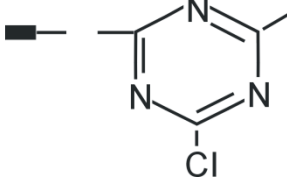
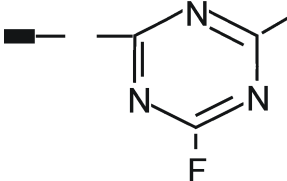
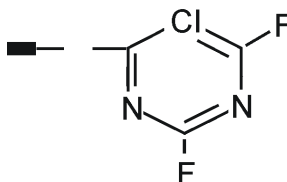
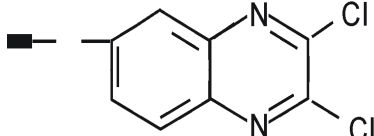
Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyalar reaktif gruplarına göre sınıflandırılırlar. Belli başlı reaktif gruplar ve üreticileri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı Reaktif Boyar Madde Üreticileri [21]

BOYA REAKTİF GRUPLARI	TİCARİ İSMİ	BOYA ÜRETİCİLERİ
DICHLOROTRIAZINE (DCT)	PROCION MX BASILEN M	BASF BASF
MONOCHLOROTRIAZINE (MCT)	CIBACRON CIBACRON E PROCION H,HE,SP BASILEN E,P DRIMAREN P SUMUFIX H	CIBA-GEIGY CIBA-GEIGY BASF BASF CLARIANT SUMITOMO
SULFATOETHYL SULFANE (VS)	REMAZOL SUMUFIX RIFAZOL KIMSOLINE	DYSTAR SUMITOMO ITOCHU KISC&KISCO
TRICHLOROPYRIMIDINE (TCP)	CIBACRON T-E DRIMAREN X	CIBA-GEIGY CLARIANT
DICHLOROQUINOXALINE (DCQ)	LEVAFIX E	DYSTAR
DIFLUOROCHLOROPYRIMIDI NE (DFCP)	LEVAFIX E-A DRIMAREN K	DYSTAR CLARIANT
MONOFLOTOTRIAZINE(MFT)	CIBACRON F LEVAFIX E-N	CIBA-GEIGY DYSTAR
FLOROCHLOROMETHYL PYRIMIDINE	LEVAFIX PN	DYSTAR
MONOCHLOROTRIAZINE/b- SULFATOETHYL SULFONE (SUPRA)	SUMUFIX SUPRA REMAZOL SN RIFAFIX KIMSOLINE	SUMITOMO DYSTAR ITOCHU KISC&KISCO

Reaktif tekstil boyaları boyama işlemlerinde çok fazla ve yaygın bir şekilde kullanılan boyalardır. Bu boyalar genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden ibarettir [21]. Bu özellikler Çizelge 3.2’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.2. Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri [21]

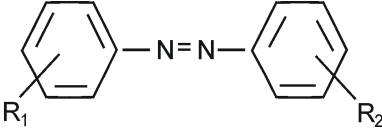
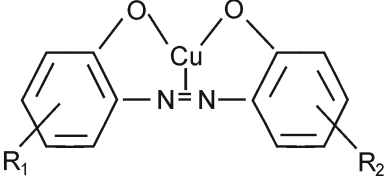
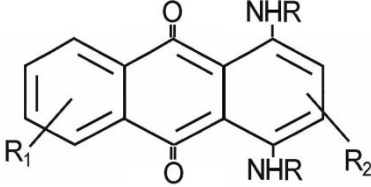
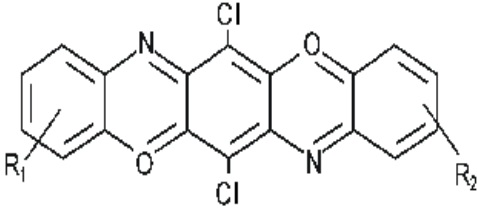
Anchor Grup	Açıklama	Özellik
Monorklortriazin (MCT) Monochlortriazine		Düşük reaktivite Serbest AOX
Monoflortriazin (MFT) Monoflortriazine		Orta–yüksek reaktivite Serbest AOX
Diflorklorprimidin (FCP) Diflorklorprimidin		Yüksek reaktivite Hidroliz olmayan AOX(Cl)
Diklorckinokzalat (DCC) Dichlorchinoxaline		Yüksek reaktivite Hidroliz olmayan AOX(Cl)
Vinilfülfon (VS) Vinylsulfone	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	Orta derecede reaktivite Serbest AOX
Kromofor Grup;  Köprü;  Boya molekülünün geri kalan kısmı		

Reaktif tekstil boyalarında en fazla kullanılanı Remazol tekstil boyaları olarak piyasada bulunan DYSTAR firması tarafından üretilen boyalardır. Bu boyalar; kovalent bağ, parlak renk tonları, yüksek düzeyde renk kalıcılığı, boyama prosesinin basitliği, selülozik veya lifli maddelere boyanmasında çok yaygın bir şekilde kullanımı gibi özelliklere sahiptir [21]. Çeşitli Remazol tekstil boyaları ve özellikleri sırasıyla Çizelge 3.3 ve 3.4’de [21] gösterilmektedir.

Çizelge 3.3.Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları [21]

Marka Adı	CI Index	Anchor Grup	Kromofor Grup
Remazol Black A	-	VS+DCT	-
Remazol Black B 133	Black 5	VS+VS	Diazo
Remazol Black RL	Black 31	VS	Azo Cu complex
Remazol Black GF	-	VS+VS	-
Remazol Black NF	-	VS+VS	-
Remazol Deep Black N150	-	VS	-
Remazol Turquoise Blue G133	Blue 21	VS	Phthalocyanine/Cu compl.
Remazol Navy Blue GG	-	VS+VS	-
Remazol Navy Blue RGB	-	VS+VS	-
Remazol Brilliant Blue R	Blue 19	VS	-
Remazol Brilliant Blue RN	-	VS	-
Remazol Brilliant Blue BB	Blue 220	VS	Formazan Cu compl.
Remazol Brilliant Violet 5R	-	VS	-
Remazol Blue CA	-	MFT+VS	-
Remazol Red 3B	-	VS	-
Remazol Red GWF	-	VS	Azo
Remazol Red	Red 23		-
Remazol Red RB 133	Red 198	MCT+VS	-
Remazol Rot 3B (Red 3B)	-	VS	-
Remazol Brilliant Red F3B	Red 180	VS	-
Remazol Brilliant Red 3BS	-	MCT+VS	-
Remazol Red RR	-	MCT+VS	-
Remazol Red FLM	-	VS	-
Remazol Orange RR gran	-	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Orange 3R	Orange 16	VS	Azo
Remazol Orange BN	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow GL	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow 4GL	Yellow 160	VS	Azo
Remazol Golden Yellow RNL	Orange 107	VS	Azo
Remazol Yellow GR	Yellow 15	VS	-
Remazol Yellow GN	-	VS+VS	-
Remazol Yellow 3RS	Yellow 176	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Green GB	-	VS	-

Çizelge 3.4. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri [21]

Anchor Grup	Açıklama	Özellik
Azo, Disazo		Sarı, turuncu, kırmızı, mavi ve koyu tonlar
Metal-Azo Kompleksi		Sarı, kahverengi, mavi, menekşe, koyu yeşil, siyah tonlar Yüksek ışık kalıcılığı Metal kompleksleri
Anthrakinon		Mavi, menekşe renkleri, parlak tonlar Yüksek ışık kalıcılığı
Cu-(Ni) Formazin		Kırmızımsı, yeşilimsi ve mavi tonlar Yüksek ışık kalıcılığı Cu, Ni metal kompleks
Triphendioxazine		Mavi, kırmızı, menekşe renkleri, parlak tonlar Yüksek ışık kalıcılığı Organik bağlı AOX
Cu ve Ni Phthalocyanine		Parlak turkuaz ve yeşil tonlar Yüksek ışık kalıcılığı Kararlı metal kompleks

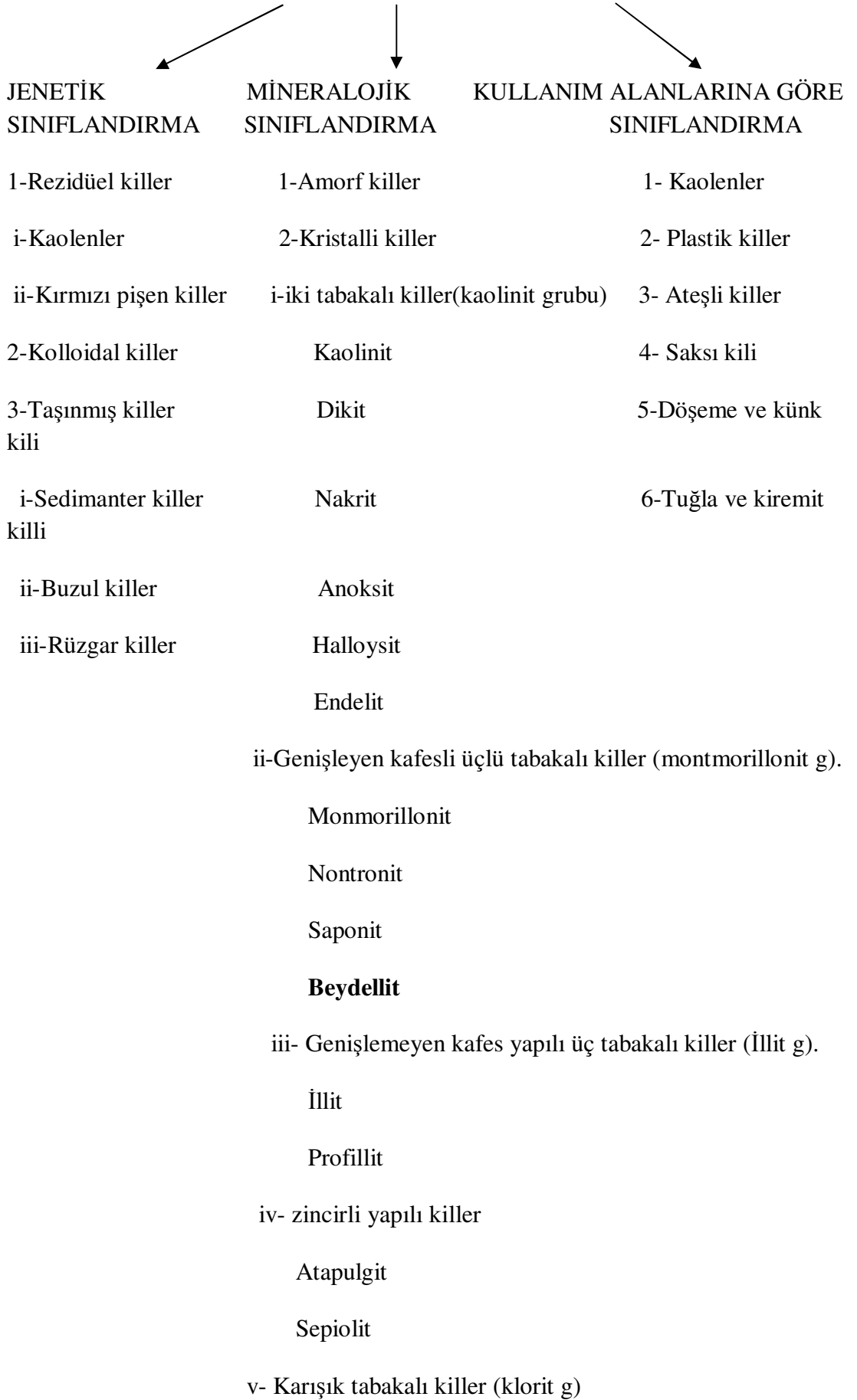
4. KİL MİNERALLERİ

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel ismidir. Kil genel olarak tane boyu ölçüsü, petrografik ve mineralojik bakımdan üçe farklı anlam taşımaktadır. Tane boyu 2 ile 0.2 mikron boyutundaki partiküller, petrografik olarak kohezif, kohezyonlu malzeme veya çok ince taneli sedimanter kayaçlar, mineralojik olarak da bir Al silikat mineral grubu anlamlarında kullanılmaktadır [23].

Tabakalı ve kil içeren kayaçlar (kıltaşı, çamurtaşı, silttaşı, şeyl v.b) stratigrafik kolonun üçte ikisini ve toplam kara alanlarının üçte birini oluşturmaktadır. Ayrıca kil içeren kayaçlar yer kabuğunun %35'ten daha fazlasını kapsamaktadır. Bu durum, yapılacak atıksu arıtım çalışmalarında killi kayaçlar ya da bozuşma sonucu killeşmiş kayaçlarda çalışmanın ekonomik ve lokal olarak erişilebilen malzemelerin kullanımı kolaylığı açısından önemli olacaktır [28].

Kil minerallerinin değişik özellikleri esas alınarak pek çok sınıflandırma yapılmıştır. Bunlardan en çok kullanılanları jenetik, mineralojik ve kullanma alanlarına göre yapılan sınıflandırmalardır [23].

KİLLERİN SINIFLANDIRMASI



4.1. Beydellit

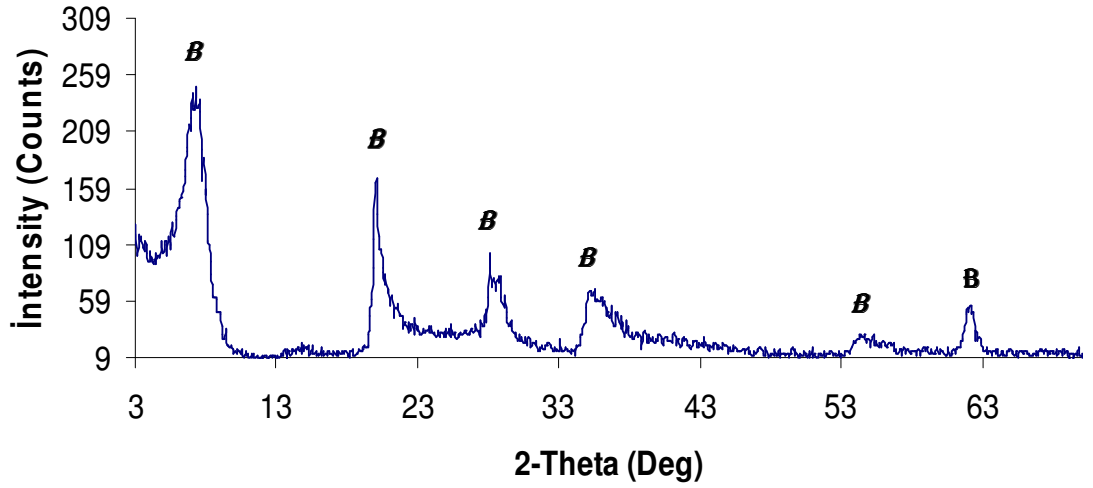
Beydellit, oktahedral katmanında esas olarak alüminyum içeren bir dioktaedral smektit mineralidir. Beydellit ilk kez 1925 yılında Larsen ve Wherry tarafından Beidell (Colorado) bölgesinde tanımlanmıştır (Weir ve Greene-Kelly, 1962). Daha sonra, Nagelschmidt (1938), Grim ve Rowlands (1942), Greene-Kelly (1957), Weir ve Greene-Kelly (1962) tarafından beydellitin değişik özellikleri (optik, DTA, XRD, SEM vb.) incelenmiş ve oluşumu üzerinde çalışılmıştır. Bentonit yatakları içindeki beydellit oluşumu ile ilgili araştırmalar ise, Anderson ve Reynolds (1966), Nadeau ve diğ. (1985), Post (1995) ve Post ve diğ. (1997) gibi araştırmacılar tarafından yapılmıştır [24].

Ülkemizde miyosen yaşlı volkanik kayalar içinde bulunan Ayvacık (Çanakkale) bentonit yataklarında beydellit oluşumu daha önce yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Bu çalışmalara göre bölgedeki volkanik kayalar başlıca bol kırıklı andezit, trakiandezit ve çok gözenekli türlerden meydana geldiği gözlenmiştir. Bölgede; hidrotermal sıvılar kırık sistemleri boyunca yükselerek volkanik kayaları bentonitleştirmiştir. Beydellit minerali, bentonitleşme arasında özellikle andezitik kayalardaki plajioklasların ve camsı türlerin alterasyon ürünü olarak meydana geldiği saptanmıştır [25]. Beydellit mineralinin özellikleri [26,27];

Kimyasal formülü :	$\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Molekül Ağırlığı :	389.27gmol^{-1}
Yoğunluk :	2-2.3 (ortalama:2.15) gcm^{-3}
Eksen oran :	a:b:c = 0.576 : 1 : 1.959
Kristal Sistem :	Monoklinik
Hücre boyutları :	$a = 5.17\text{\AA}$, $b = 8.97\text{\AA}$, $c = 17.57\text{\AA}$ $\beta = 90^\circ$
Sertlik :	1-2 (talk ile jibs arasında)
Parlaklık :	Mat
Renk :	Beyaz, gri, açık sarı, kahverengimsi, kırmızımsı
Çizgi rengi :	Beyaz

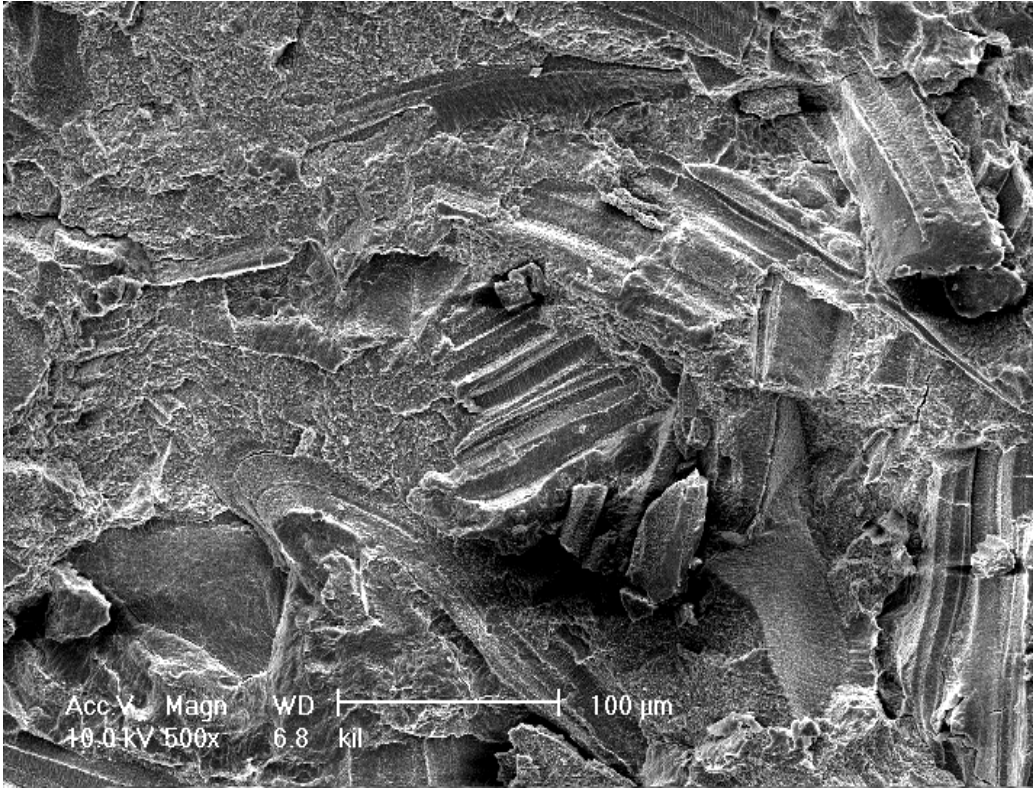
4.2. Adsorbent

Deneysel çalışmalarda kullanılan beydellite minerali Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan kil yataklarından temin edilmiştir. Beydellitin minerolojik özelliklerini ve beraberinde bulunan gang mineralleri tespit için XRD analizi yapılmıştır (Şekil 4.1). XRD den elde edilen sonuçlara göre örneğimiz beydellit mineralinden oluştuğu gözlenmiştir. Öncel 2007, tarafından bahsedildiği gibi Beydellit üzerinde son derece uygun absorpsiyon alanları mevcuttur ve metal iyonlarının tutunması için idealdir [29].

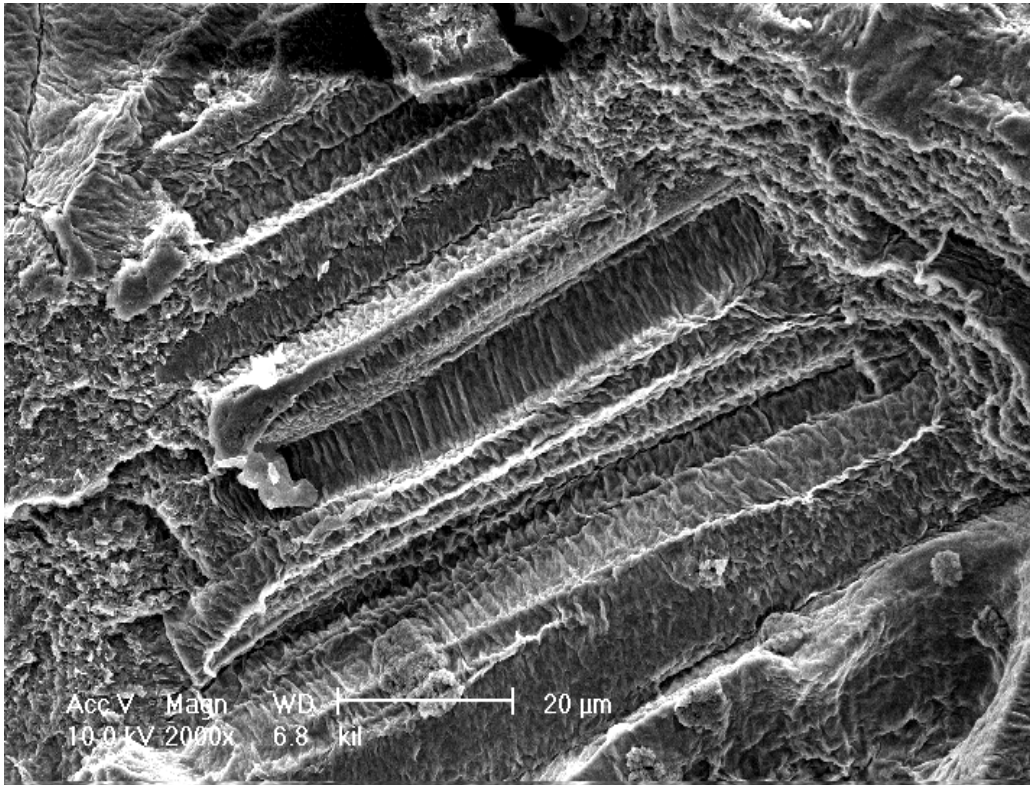


Şekil 4.1 Beydellitin XRD analizi

SEM fotoğrafları beydellitin tabakalı yapısını ve yüzey şeklini göstermektedir. Bu tipik kil morfolojisi killerin adsorpsiyon kapasitelerini doğrudan etkilemektedir (Şekil 4.2). Tablo 4.1 de beydellitin XRF analizi sonucunda elde edilen majör kimyasal bileşimi verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.2 Beydellitin SEM görünümü (a) X500, (b): X2000 [29]

Tablo 4.1 Beydellitin başlıca kimyasal bileşimi. [29]

Başlıca Oksitler	Bileşenler (%)
SiO ₂	58.08
Al ₂ O ₃	29.92
MgO	5.48
Fe ₂ O ₃	2.96
Na ₂ O	1.85
As ₂ O ₃	0.003
BaO	0.129
Br	0.002
CaO	0.633
Cl	0.044
K ₂ O	0.225
MnO ₂	0.008
P ₂ O ₅	0.109
PbO	0.002
Rb	0.001
SO ₃	0.09
SrO	0.045
TiO ₂	0.224
Y ₂ O ₃	0.002
ZnO	0.157
ZrO ₂	0.035

5. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İleri oksidasyon prosesleri yaklaşık 20 yıldır, tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların içindeki parçalanmayan ve toksik olan kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadır [30,31].

İleri oksidasyon yöntemleri (İOP) suda mevcut kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan çeşitli yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır. Bu yöntemlere ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, O_3 ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon, UV ışınının birlikte kullanımıyla oksidasyon örnek olarak verilebilir [32].

Kirletici maddenin doğrudan fotolizi ya da oluşturulan geçici radikaller (süperperoksit, hidroksil, karbonat radikalleri) ile reaksiyonu şeklinde olabilmektedir. $OH^\bullet$ radikali gibi oldukça reaktif ara ürünlerin oluşturulduğu için biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme ve bu bileşikleri CO_2 ve H_2O ya mineralize etme özelliğine sahip seçici olmayan bir radikaldir [33].

Çizelge 5.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

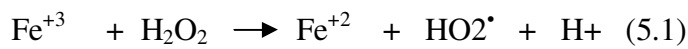
Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
H_2O_2/Fe^{2+}	Fenton
H_2O_2/Fe^{3+}	Fenton – benzeri
$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$	Foto Yardımcı Fenton
H_2O_2/Fe^{3+} – oksalat	
Mn^{2+} /Oksalik Asit/Ozon	
$TiO_2/h\nu/O_2$	Fotokataliz
O_3/H_2O_2	
O_3/UV	
H_2O_2/UV	

İleri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularında renk, KOİ ve TOK gideriminde kullanılmıştır. Bunlardan bazıları; (Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$), Fenton-benzeri ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ile homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri uygulamalarıdır [34, 35, 36].

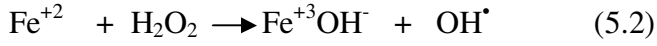
İleri oksidasyon prosesleri, serbest radikaller oluşturan (HO_2 , OH) ve atıksu arıtımında uygulanan etkili yöntemlerdendir [37]. Hidroksil radikali ($\text{OH}^\bullet$) oldukça agresif ve reaktif bir yapıya sahip olduğu, sulu ortamda reaksiyona girdiği organik ve inorganik maddelere karşı güçlü bir oksidanttır [38, 39]. Bu radikaller UV radyasyonunun ozon ve H_2O_2 ile olan kombinasyonu ve foto kataliz reaksiyonları ile kompakt bir formda oluşmaktadır [40].

Fotokatalitik oksidasyon; İOP proseslerinden olan proses şu şekilde açıklanabilir: Fotonlar katalitik reaksiyonda karıştırıldığı zaman, sistem fotokatalitiklerden birisi haline gelir. Katalizör hem zeminin substratı hem uyarılmış durum veya ilk foto ürün ile birbirini etkileyerek foto reaksiyonu hızlandırabilir. Henüz ticari olarak geçerli olmamasına rağmen, fotokatalitik proses akarsudaki atıklarda çözünmüş organikler ve bakteriyel cisimlerin yıkımı geleneksel su arıtma metodlarına alternatif sağlar. Proses ultraviyole ışık ve oksidant çalıştırarak homojen veya hava yarı iletken partiküller (fotokatalizör) ve ultraviyole radyasyon kullanarak heterojen olabilir [41].

Organik maddenin oksidasyonu için $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ (fenton reaktanı) ve $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton-benzeri reaktan) proseslerinden yararlanabileceği ispatlanmıştır [42]. Bununla birlikte Fe^{+3} 'ün H_2O_2 karşı reaksiyon ilgisinin düşük olduğundan, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanı ile organik maddenin ilk bozunma hızının, $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ göre çok yavaş olduğu bulunmuştur. Işıksız ve sudan başka kompleks oluşturan ligandların bulunmadığı ortamda H_2O_2 ayrışması sonucu $\text{HO}_2^\bullet$ (hidroperoksil) ve $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluşur [43].



$$k = 0.002 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2$ reaktanları organik kirleticilerin bozunmasında [etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlamaz.

Kullanılan H_2O_2 miktarına göre % 40- 60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir [42].

Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir. H_2O_2 ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir [44].

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton) ve $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton–benzeri) reaktanları ile organik kirleticilerin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli derecede arttırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir[45]. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle 5.3 no'lu reaksiyonda görüldüğü üzere daha fazla $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'ye yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır [46].



Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden başlıca faktörler; atıksuyunun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{+2} , Fe^{+3} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır.

İleri oksidasyon prosesleri kullanılan katalizör tipine göre homojen ve heterojen fotokataliz olmak üzere iki bölümde incelenir .

5.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Atıksudan organik kirleticilerin giderilmesi için ozon veya hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyicilerin kullanıldığı ve çözünmüş karbonlu bileşiklerin yakıldığı oksidasyon prosesleri gerekir [47]. O_3 , H_2O_2 , TiO_2 veya diğerleri gibi bir yükseltgen ve benzer ışık çiftleri organik karbonlu bileşiklerin CO_2 'e mineralizasyonuna izin verir [48,49].

O_3 /UV ışık enerjisini kullanmada H_2O_2 /UV'den daha etkili olmasına ve miktar olarak aynı H_2O_2 'yi vermesine rağmen sadece fotolizleşmiş ozonun %5'i $OH^\bullet$ radikallerine dönüşür. UV ışığını soğuracak organik maddelerin bulunduğu çözeltide çok fazla miktar kullanmadıkça H_2O_2 verimsiz olur. O_3/HO_2^- için $OH^\bullet$ oluşumu ise alkali ortamda asidik ortamdaki daha etkilidir. $pH_s > 7$ 'de $OH^\bullet$ radikalleri üretimi konusunda O_3/H_2O_2 /karanlık'a göre O_3 /UV kullanımının avantajları yoktur. Alkali sulu çözeltilerde sık sık tekrarlanan dezavantajı pH'a bağlı olarak CO_3^{2-} ve/veya HCO_3^- 'ün aynı zamanda her yerde bulunmasıdır [38]. Dolayısıyla çözelti pH değerlerinin 6'nın altında olması tercih edilir. Burada $CO_3^{\bullet-}$ ve $\bullet OH$ radikalleri birlikte çalışır, daha sonra radikal yükseltgen türler için baskındır.

Homojen fazda üretilen $OH^\bullet$ radikallerinin daha etkili sistemi kuantum veriminin ϕ_{254} , 0.50 olduğu H_2O_2 /UV'dir. H_2O_2 /UV'den $OH^\bullet$ radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH'a ve atıksu içindeki karbonatların miktarına bağlıdır [47].

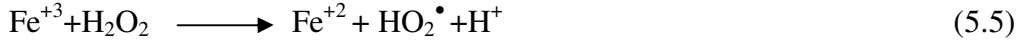
5.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton prosesi biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem asidik koşullarda $FeSO_4$ ve H_2O_2 'nin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır [50].

Fenton reaktifi ile $OH^\bullet$ radikallerinin üretimi Fe^{2+} tuzlarına H_2O_2 'nin eklenmesiyle meydana gelir [51].



$\text{OH}^\bullet$ radikalleri üretiminin çok basit bir yöntemidir. Atık sularda demirin bol olduğu düşünülürse atıksu arıtımı için bu reaktif oldukça cazip bir oksidasyon sistemidir. Toksik olmayan elementin ve hidrojen peroksitin eldesi kolay ve çevre açısından güvenlidir. Sistem davranışı ancak bir reaksiyon zinciri modeli ile bütünüyle açıklanabilir [52].

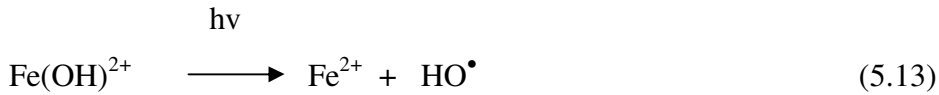


Hidroksil radikali $\text{OH}^\bullet$, organik bileşiklerle etkileşir ve bileşiği kimyasal olarak parçalar. Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyon yöntemlerinin bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. Reaksiyon boyunca Fe^{3+} iyonu oluşturulur ve bu serbest demir iyonu atıksudaki boya moleküllerini koagüle ederek çöktürür [52].

Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı etkin çalışma pH aralığının sınırlı olması ve kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılması gerekliliği ve buna bağlı olarak arıtım maliyetinin artması gibi nedenlerden dolayı tek başına uygulanmaz [47].

5.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri

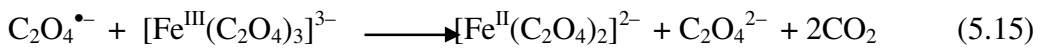
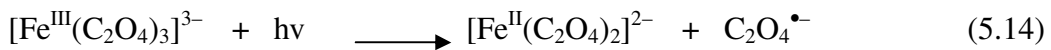
Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, 300nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV–VIS ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu şartlarda Fe^{3+} komplekslerinin fotolizi ile Fe^{2+} iyonları yeniden üretilir ve



H_2O_2 'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri meydana gelir. Foto-fenton proseslerine dair laboratuvar ölçekli pek çok çalışma yapılmasına rağmen büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları hakkındaki veriler çok kısıtlıdır. Fenton proseslerinin etkin pH aralığının dar olması nedeniyle dikkatli pH izlemesi gerektirir ve arıtma çamurunun bertarafı halen problemdir [51].

5.1.3. UV/ Fe^{3+} – Oksalat/ H_2O_2

UV–VIS/Demiroksalat/ H_2O_2 sisteminin organik kirletici degradasyon veriminin Foto-fenton proseslerinden daha yüksek olduğu ispatlanmıştır [51]. Bu reaksiyon zinciri aşağıdaki şekilde gerçekleşir:

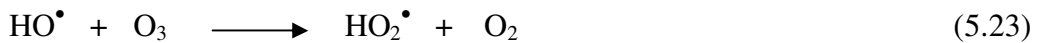
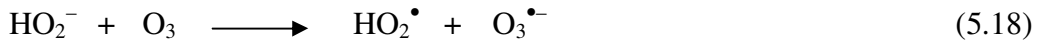
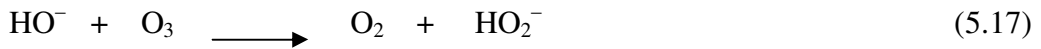


Demiroksalat, Fe^{3+} – polikarboksilat komplekslerinin en eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması ile karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe^{2+} veya sürekli Fenton reaktifi sağlayan H_2O_2 'li bileşik içindeki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Bu prosesin diğer proseslere göre veriminin yüksek olması şu verilerle açıklanabilir:

- Demiroksalat, UV–VIS ışımalarını daha etkili bir şekilde kullanırken geniş dalga boyu (200 – 400nm) aralığı üzerinde absorbe eder.
- Işıma alanı üzerinde Fe^{2+} oluşumunun kuantum verimi 1.0 – 1.2 iken foto – Fenton prosesi ile Fe^{2+} 'nin ışınması 313nm'de 0.14'den 360nm'de 0.017'ye kadar azalır [53].
- Verimler arasındaki belirgin fark H_2O_2 gibi aynı UV aralığında kuvvetli bir şekilde absorbe edildiği birinci oksidasyon safhasında hidroksi türevlerini üreten aromatik kirleticileri ve esas moleküllerin çok yavaş oranda yok edilmesine yol açan Fe^{3+} içeren atıksularda görülmektedir [51].

5.1.4. Ozon Su ve Ozon/UV Sistemi

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ve O_3/UV proseslerinin mekanizmasının kimyasal olarak açıklanabilmesi için sulu alkali çözeltiler içinde ozon davranışının ortaya konması gerekmektedir. Ozonun kararsız kimyasal yapısı ve kısa ömürlü olması Hoigné ve arkadaşları tarafından test edildi [54]. Hoigne 1998, sulu çözeltideki ozon ayrışmasının $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşumundan dolayı geliştiğini gösterdi. Reaksiyon mekanizmasındaki OH^- iyonu başlatıcı (initiator) rolüne sahiptir [51].



Sulu çözelti içinde ozon ayrışması gerçekleştiği sürece H_2O_2 sarfiyatı vardır. Bu nedenle ozonlu sulu çözeltiye hidrojen peroksit eklenmesiyle reaksiyon dengesi sağa kayarak $OH^\bullet$ radikalleri oluşumunu ve dolayısıyla O_3 parçalanma oranını artıracaktır. Ozonun ayrışma mekanizmasında aktif türler konsantrasyonun pH'a kesin olarak bağlı olduğu bileşik baz HO_2^- olduğu için pH'ın etkisi de bellidir. pH artışı ve sulu ozonlu çözeltiye H_2O_2 'nin eklenmesi bu şekilde $OH^\bullet$ radikalleri üretiminin daha yüksek oranları ile ve radikal zincir ayrışma prosesinde $OH^\bullet$ radikallerinin daha yüksek kararlı hal konsantrasyonlarının elde edilmesi ile sonuçlanabilir [51].

Bu sisteme H_2O_2 dozaj sistemi eklenmesi gerektiğinden bir tek O_3 kullanılmasını kabul eden H_2O_2/O_3 prosesinin kullanılmasının önemli değişiklikler içermeyeceği söylenmelidir [51].

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, $OH^\bullet$ oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H_2O_2 oluşturmaktadır [55].

O_3/UV prosesi etkili oksidasyon ve su içinde toksik ve ateşe dayanıklı organiklerin yok edilmesi için ileri su arıtım metodudur. Aslında böyle heterojen ortam için uygun bir reaktör içinde ozonla doymuş sulu sistemler 254nm' de UV ışığı ile ışık yayılır. 254nm' de O_3 'ün söndürme katsayısı H_2O_2 ' den $3600 M^{-1} cm^{-1}$ çok daha yüksektir. $^\bullet OH$ radikalleri farklı reaksiyon yollarından geçerek üretildiğinden O_3/UV oksidasyon prosesi diğerlerinden daha komplekstir [56].

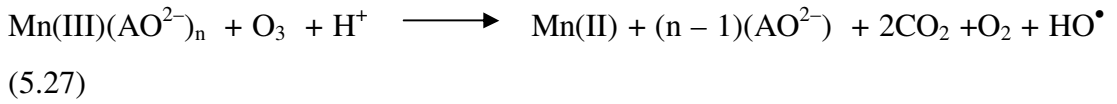


Bu şartlar altında sistemin hem O_3/H_2O_2 hem de H_2O_2/UV sistemlerinin kimyasal davranışına sahip olduğu aşıkardır. Fotokimyasal bakış açısından ozonun absorpsiyon spektrumu H_2O_2 'den çok daha yüksek bir absorpsiyon kesiti

sağlamaktadır ve örneğin aromatikler daha şüpheli olmasından iç filtre etkileri sağlamaktadır [56].

5.1.5. Mn²⁺/Oksalik Asit/Ozon

HO[•] üretecek ozonun ayrışmasını artırmak için bir diğer metoda Mn²⁺/oksalik asit sistemi olabilir. Oksalik asitten katalizleşmiş Mn²⁺ ozonlama pH>4.0'da Mn(III) – dioksalat ve Mn(III) – trioksalatın oluştuğu radikal mekanizmaya göre geliştiği gösterildi. Bu şartlar altında muhtemel oksidasyon reaksiyonu şu şekildedir:



Manganes kompleksleri ve ozon arasında reaksiyonun bir sonucu olarak OH[•] radikallerinin oluşumundan dolayı devam eder. Sistemin priazin ve pridin gibi ateşe dayanıklı kirleticilerin azaltımı için etkili olduğu kanıtlandı [51].

5.1.6. H₂O₂ Fotolizi

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır [57]. Hidrojen peroksit UV ışınlaması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH[•] oluşturmaktadır [58].

Bu yöntem , 280nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H₂O₂ içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu etkileşim H₂O₂'nin homolitik ayrılmasına neden olur [51].



Sulu çözeltide, su moleküllerinin kafes etkisi birinci kuantum verimi 0.5'te azaltılır. H_2O_2 'nin kendisi $\text{OH}^\bullet$ radikallerinden etkilendiği için



kuantum verimi 1 olur [58].

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254nm'de $18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan H_2O_2 'nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu H_2O_2 'nin fotoliz oranı pH'a bağlı olarak ve daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman artacağı bulundu. Bu, aslında 254nm'de $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan HO_2^- peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [51].

5.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

5.2.1 Yarı İletken Metal Oksitlerin Varlığında Fotokatalitik Parçalanma

UV ışığı ve yarı iletken metal oksitlerin varlığında kirleticilerin degradasyonu (fotokatalitik degradasyon), bir çok organik kirletici ve toksik madde gideriminde etkin bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemin en aktif yükseltgenleridir [59].

Heterojen fotokataliz prosesleri, hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, $\text{O}_2^{18} - \text{O}_2^{16}$ ve döteryum – alkan izotopik değişimi, metal birikimi, su toksisitesini giderme, gaz fazındaki kirletici giderimi vs. reaksiyonların büyük değişikliğini içeren bir düzendir. Heterojen fotokataliz gaz faz,

saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen kataliz prosesi ise birbirinden bağımsız beş aşamaya ayrılabilir [49]:

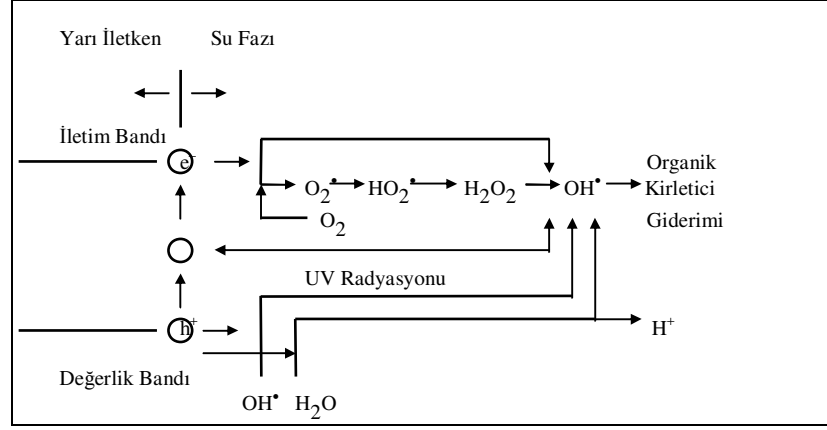
1. Reaktiflerin akışkan faz içinde yüzeye transferi
2. Reaktiflerden en az birinin yüzeyde adsorpsiyonu
3. Adsorplanmış faz içinde reaksiyon
4. Ürünün desorpsiyonu
5. Arayüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneği olur [56].

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik degradasyon için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [58,60]. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [65]. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO_2 'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır [14-50].

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan değerlik bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini içeren iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlaması durumunda, yarı iletkende kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir [62]. Değerlik bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.





Şekil 5.1. Yarı İletken Parçacıkta Hidroksil Radikalinin Oluşum Mekanizması

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının TiO_2 'in değerlik bant boşlukları ile $\text{OH}^\bullet$ oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür [16].

Yarı iletkenlerde $\text{OH}^\bullet$ oluşumu iki şekilde gerçekleşir:

1. Değerlik bantı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu yoluyla;



2. $\text{O}_2^{\bullet-}$ 'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bantı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda $\text{O}_2^{\bullet-}$ ile H^+ reaksiyonundan perhidroksil radikali ($\text{HO}_2^\bullet$) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H₂O₂' in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH[•] meydana getirmektedir [60]. H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH[•] meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H₂O₂ fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H₂O₂ fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.



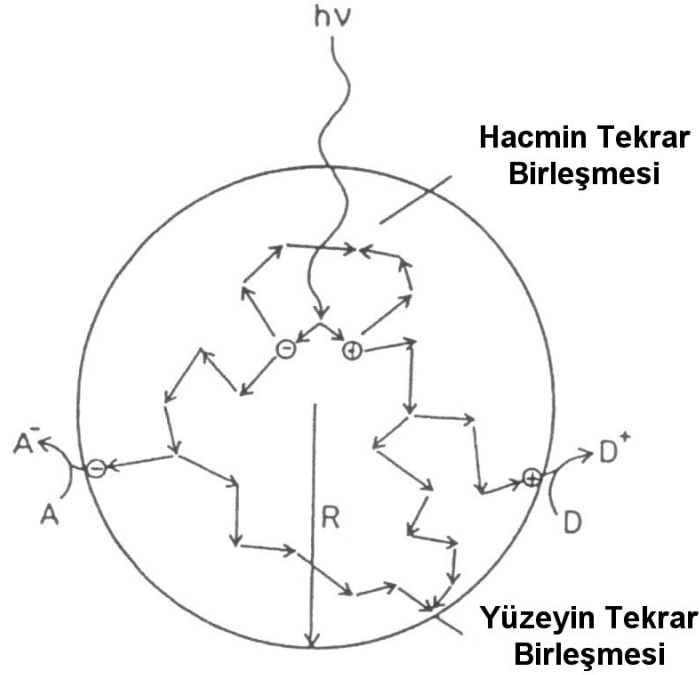
Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir [63].



Günümüzde TiO₂ varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir [64].

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO₂ iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO₂ kullanımının etkinliği, genellikle süspanse TiO₂' nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO₂ kullanımı süspanse halde TiO₂ kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde TiO₂ kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır [56]. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (pH gibi), oksidant kullanımı (H₂O₂ gibi) ve

gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür . Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

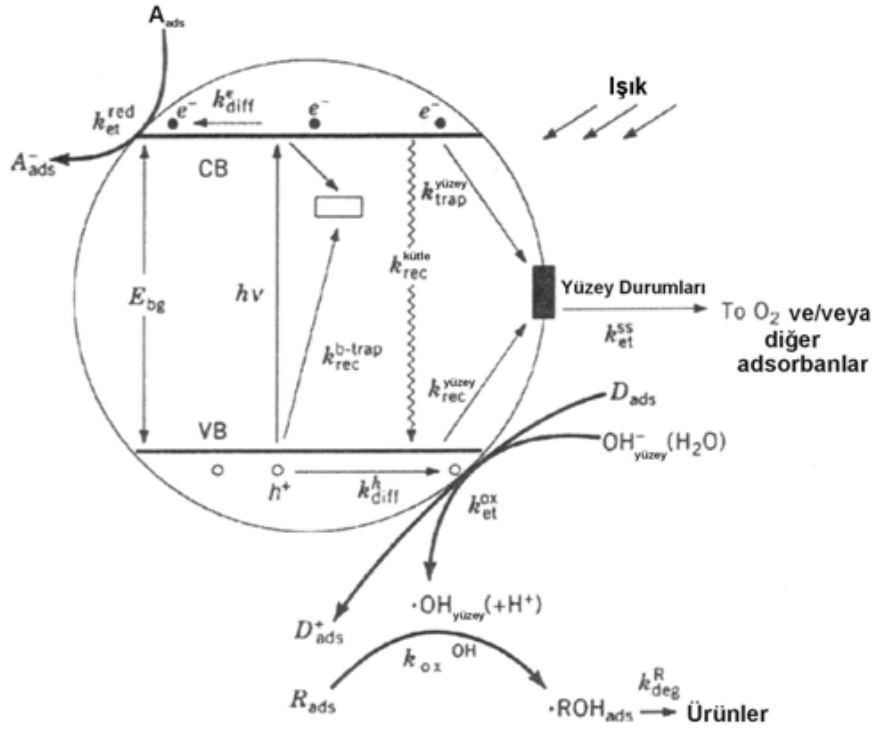


Şekil 5.2. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler

Titanyum dioksit sıvıda yayılan büyük miktarda organik kirliliğin mineralizasyonunu fotokataliz için çok büyük ve geniş miktarda kullanılır ve fotokatalizörler burada tartışılır. Bu foto katalize olmuş mineralizasyon sürekli olarak daha yüksek ortalama oksijen – karbon oranları serisinin yapısı yolu ile tipik olarak ilerler sonunda CO_2 ve H_2O 'ya yükseltgenir. Fenolün bu durumunda, heterojen fotokataliz çalışmalarında model bir bileşik sıklıkla kullanılır, mineralizasyon birkaç hidroksilleşmiş yapısı ile ilerler ki baskın olarak hidrokinin ve catechol içerir. Organik bileşikler, X^- iyonları veren halokarbonlara ve CO_2 'ye ek olarak PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- e okside olmuş fosfor, sülfür ve azot atomları içerirler. Bazı durumlarda N atomları NH_3 'e indirgenerek dönüştürülür [65].

Heterojen fotokatalizörün titanyum dioksit TiO_2 , çinko oksit ZnO veya kadmiyum sülfür CdS gibi yarı iletken (SC) fotokatalizörün ışığına dayalı bir teknolojidir. Yarı iletken materyaller metaller ve yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenlik özelliklerine ve dolu değerlik bandı ve iletim bandı arasında dar enerji deliklerine (band deliği) sahiptir [47].

Bir takım elektronik ve fotokimyasal prosesler yarı iletkenin bant delik uyarılmasını takip ederek oluşur. Şekil 5.2 fotokimyasal ve fotofiziksel olayların sırasını ve çözeltiyle temasta SC partikülünün yüzeyinde oluşabilen olası redoks reaksiyonlarını göstermektedir. Yarı iletkenin band deliğine (E_{bg}) eşit veya daha büyük ışık enerjisinin absorpsiyonu değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) elektronların yer değiştirmesi ve değerlik bandında deliklerin oluşumu (h^+) ile sonuçlanır.



Şekil 5.3. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde

Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler.

Elektronların ve deliklerin son dengesiz dağılımının redüksiyonda veya adsorplanmış türlerin oksidasyon proseslerinde, yüzey gruplarında ve SC bileşenlerde artış verdiği yüzeyde hızlı difüzyon ile rekabet halinde bu şarj iletkenleri radyasyon veya radyasyonsuz tekrar birleşirler. Bu proseslerin verimi büyük ölçüde beş faktörle saptanır [47]:

1. Minimum entropi üretim ile solar ışığın etkili absorpsiyonu
2. Işık absorpsiyonundan sonra hızlı şarj ayırma
3. Ters reaksiyonları önlemek için ürünlerin ayrılması
4. Enerjiyi depolayan redoks reaksiyonlarında uyarılmış durumların redoks potansiyellerinin ayarlanması ve
5. Uzun vadeli stabilite veya sürekli üretim (reproduksiyon)

İndis et=elektron transferidir. Diğer reaksiyon oranları reaksiyona uğrayan türlere göre adlandırılır. Örneğin k^{OH} . İndisler diff, deg, ox, rec ve trap sırasıyla difüzyon prosesi, degradasyon, oksidasyon, tekrar birleşme ve tutma ile ilgilidir. E_{bg} =band delik enerjisi; CB ve VB sırasıyla yarı iletken iletim bandı ve değerlik bandı ile ilgilidir.

Işıl üretilmiş elektronlar ve delikler ile gerçekleştirilen fotoreaksiyonların tipinin termodinamik sınırlamalarını göstermek için organik grupların oksidasyonu için gösterilen redoks potansiyel alanlarıdır. Bu şekilde, A'nın redoks seviyesi yarı iletkenin CB seviyesi altında kalırsa verilen türlerin (A) redüksiyonu (Şekil 5.2) meydana gelir. Benzer şekilde, D'nin oksidasyonu gerçekleştirilirse onun redoks seviyesi yarı iletken değerlik bandı üzerinde durmalıdır. A'nın redoks seviyesi (veya D) yarı iletkenin değerlik ve iletim bandı arasında yerleştirildiğinde hem redüksiyon hem de oksidasyon prosesleri meydana gelebilir. Bu, tipik olarak fotokatalizleşmiş mineralizasyon sonunda nicel olarak CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenerek daha yüksek oksijen-karbon oranlarından oluşan bir seri ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Heterojen fotokataliz çalışmalarında çoğu kez kullanılan model bileşik fenol durumunda mineralizasyon genelde katekol ve hidrokinon içeren ayrı hidroksilleşmiş

ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Fosfor, sülfür ve nitrojen atomları içeren organik bileşikler nicel olarak sırasıyla PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- 'e, ek olarak CO_2 'e oksitlenir; halokarbonlar X^- iyonları verir. Bazı durumlarda N atomları redüksiyon şeklinde NH_3 'e dönüştürülür [47].

5.2.2. Çeşitli İyon Yüklü Minerallerle Gerçekleşen Fenton ve Fenton Benzeri Heterojen Foto Oksidasyon

Literatürde katalizör olarak Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları [66]; karışık demir oksitleri ($\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$; M: Fe, Co, Cu, Mn) [67]; Fe^{+3} iyonu ve Fe^{+3} - Ce^{+4} iyonlarının karışımı [68]; Cu^{+2} iyonu [69] kullanılarak yapılmış bazı boyar madde renk giderimi elde edilmesi amaçlanan heterojen foto fenton ve fenton benzeri oksidasyon çalışmaları bulunmaktadır. Farklı boyar maddelerin renk giderimi yapılan bu çalışmalarda %90 - %99 aralığında renk giderim verimi elde edilmiştir.

Hsueh ve arkadaşları tarafından düşük demir konsantrasyonunda (10 mg/L den çok daha düşük) üç ticari boyanın (Red Mx-5B, Reactive Black 5, Orange G) oksidasyonu için fenton ve fenton benzeri reaksiyonları çalışılmıştır. Bu çalışmada Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının, H_2O_2 'nin ve pH'ın reaksiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum pH aralığı 2.5-3.0 olarak bulunmuş olup yüksek hidrojen peroksit seviyelerinin boyanın renk giderimini azalttığı gözlemlenmiştir. Bu araştırma ile hem fenton hem de fenton benzeri sistemleri ile bu boyaların renginin tamamen giderildiği görülmüştür [66].

Baldrian ve arkadaşları 2006, tarafından karışık demir oksitleri kullanılarak ($\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$; M: Fe, Co, Cu, Mn) çeşitli sentetik boyaların (Bromophenol Blue, Chicago Sky Blue, Cu Phthalocyanine, Eosin Yellowish, Evans Blue, Naphthol Blue Black, Phenol Red, Poly B-411 and Reactive Orange 16) renk giderimine çalışılmıştır. Bütün katalizler hidrojen peroksiti yüksek reaktif hidroksil radikallerine ayırtmış ve sentetik boyaların renk giderimini sağlamıştır. En etkili kataliz olan $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$ ile (25 mg/mL kataliz ve 100 mmol/L H_2O_2 konsantrasyonunda) 50 mg/L

konsantrasyonundaki boyanın % 90 dan daha fazla renk giderim verimine ulaşılmıştır [67].

Zhang ve arkadaşları tarafından heterojen proseste katalizör olarak Fe-Ce kullanılarak Reactive Brilliant Red X-3B boyasının renk giderimine çalışılmıştır. Renk giderim verim oranının büyükten küçüğe doğru $UV-Fe-Ce-H_2O_2 > UV-Fe^{+3}-H_2O_2 > UV-H_2O_2 > UV-Fe-Ce \geq Fe-Ce-H_2O_2 > Fe-Ce$ sırasında olduğu görülmüştür. 34 mg/L H_2O_2 , 0.5 g/L Fe-Ce, 36 W UV , pH 3.0 ve 100 mg/L X-3B şartları altında 30 dakika içinde % 99 dan daha fazla renk giderim verimine ulaşıldığı görülmüştür [68].

Nishtar ve arkadaşları tarafından noniyonik bir boyanın katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu incelenmiştir. Burada kataliz olarak zeolit içinde tutulmuş bakır II complex of *NN'*-ethylene bis(salicylidene-aminato) (*salenH*₂) kullanılmıştır. Katalizör, H_2O_2 konsantrasyonlarının ve pH gibi çeşitli parametrelerin boyanın oksidasyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda 1 saatten daha az bir sürede 60°C sıcaklıkta, 0.175 M H_2O_2 ve 0.3 g/L katalizör konsantrasyonunda boyanın renk gideriminin tamamlandığı görülmüştür [69].

Cezar Catrinescu ve arkadaşları 2002, tarafından yapılan çalışmada Demir ile modifiye edilmiş sentetik Beydellit minerali kullanılarak Fenolik sulu atık çözeltilerinde ıslak hidrojen peroksit reaksiyonları çalışılmıştır. Çözeltideki çok düşük Demir konsantrasyonu göz önüne alındığında pH:5, 50°C ve 180 dakika sonunda %87,9 KOI giderimi elde edildiği görülmüştür. [70].

Bir diğer çalışma olan Xuzhuang Yang ve arkadaşları 2007, tarafından yapılan çalışmada ise $TiOSO_4$ uyarlanmış Beidellit kullanılarak mesopor yapıya sahip etkili bir fotokataliz geliştirilmiştir. Bu fotokataliz ,fenol gideriminde başarı ile kullanıldığı görülmüştür. [71].

A.De Stefonis ve arkadaşları 2000, tarafından Kalsiyum ve daha sonra Bakır ile modifiye edilmiş Beydellit kullanılarak N_2O bozunması çalışılmıştır. N_2O öncelikle kataliz üzerine adsorbe edilmiş ve daha sonra N_2O kataliz oksidasyonu ve kataliz rediksiyonu yapılarak bozundurulmuştur. [72].

6. MATERİYAL ve METOD

6.1. Deneysel Çalışma

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ticari boyalardan Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16) 'un sentetik olarak sulu çözeltisinin Fe^{+3} ve Fe^{+2} ile modifiye edilmiş Beydellit (Fe^{+3} - B ve Fe^{+2} -B) ve H_2O_2 varlığında heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesiyle giderim verimi çalışılmıştır.

Bu amaçla UVA-Blue ve UVA-White ışıkları kullanılmış, UVC ışığı ile kıyaslama yapılmıştır. Aynı zamanda homojen proses ile karşılaştırmalı olarak renk giderim verimi belirlenmiştir.

Katalizin yeniden kullanım çalışması yanında optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca TOK analizi ile prosesin mineralizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

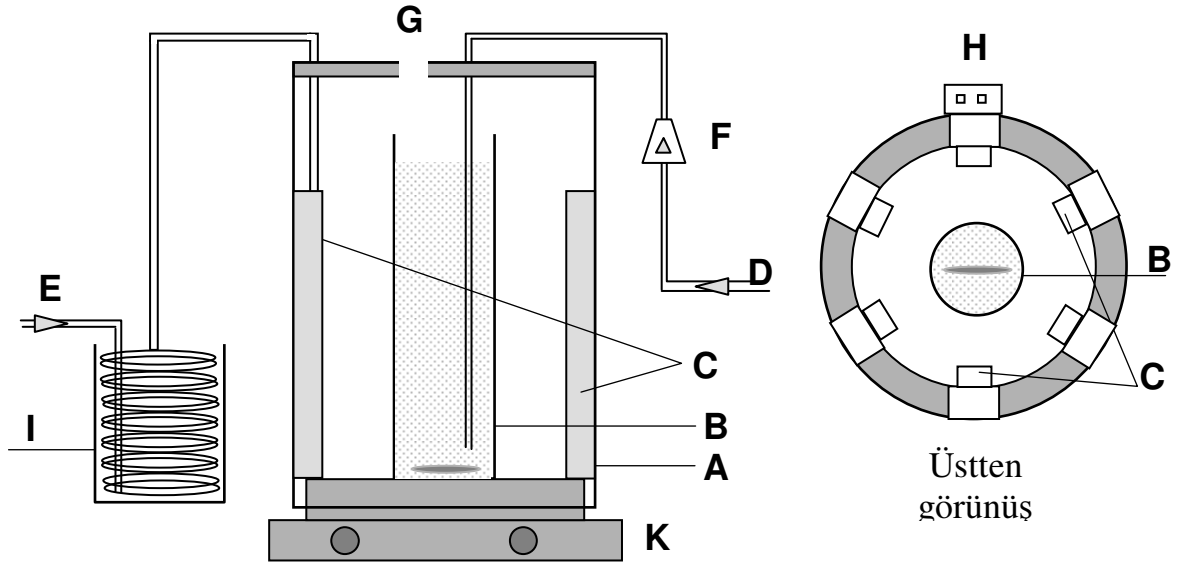
6.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Heterojen foto Fenton oksidasyon prosesinde fotoreaktör, Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16) boya çözeltisi, katalizör (iyon yüklü beydellit) ve gerekli olan kimyasal maddeler ile gerekli analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

6.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneysel aşamalarda 500mL kapasiteli kesikli tip quartz reaktör sistemi kullanılmıştır. Kesikli quartz tip reaktör ve UV lamba sistemi şekil 6.1. de gösterilmektedir. Quartz reaktör 33cm boyunda ve 4.6cm çapındadır. Reaktördeki karışım manyetik karıştırıcı vasıtasıyla sağlanmıştır. Proseste kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5cm ve çapı 14.3cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla

heksagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır. Heterojen foto Fenton oksidasyonunda kullanılan reaktörün şekil 6.1’de şematik gösterimi verilmiştir.



A: Lamba düzeneği

B: Quartz reaktör

C: UVA Lamba

D: Hava girişi

E: Soğutucuya hava girişi

F: Debimetre

G: Numune alma noktası

H: Açma-Kapama anahtarı

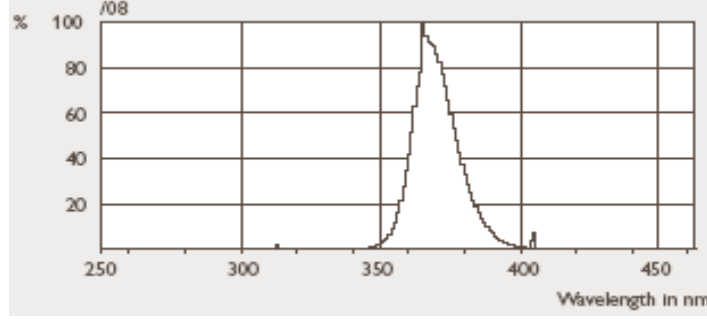
I: Soğutma kabı

K: Manyetik karıştırıcı

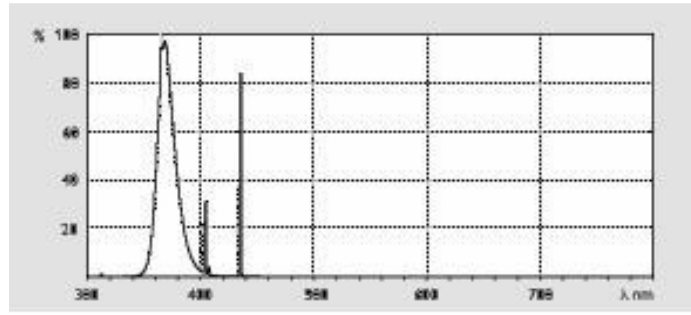
Şekil 6.1. Heterojen Foto Fenton Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

Işık kaynağı olarak heterojen foto Fenton oksidasyon prosesinde farklı dalga boylarına sahip üç tip UV lamba seti (UVA-B, UVA-W, UVC) kullanılmıştır. 6 adet 8W ‘lık bu lambaların hepsinin uzunluğu 21.2 cm ve çapları 15 mm’dir.

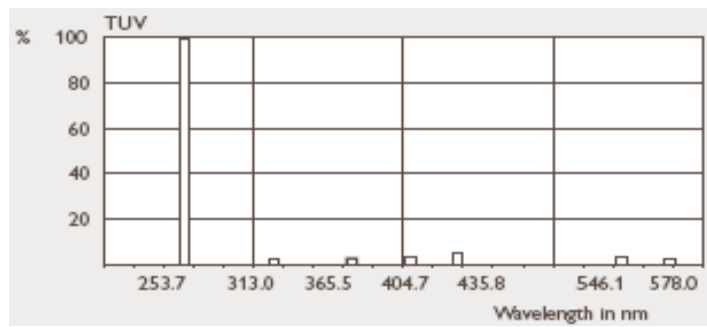
UV lambaların üreticisi (Philips) nin öngördüğü dalga boyu spektral dağılımları [73] her bir lamba için (UVA-B, UVA-W, UVC) Şekil 6.2 de verilmiştir.



(A) UVA-B



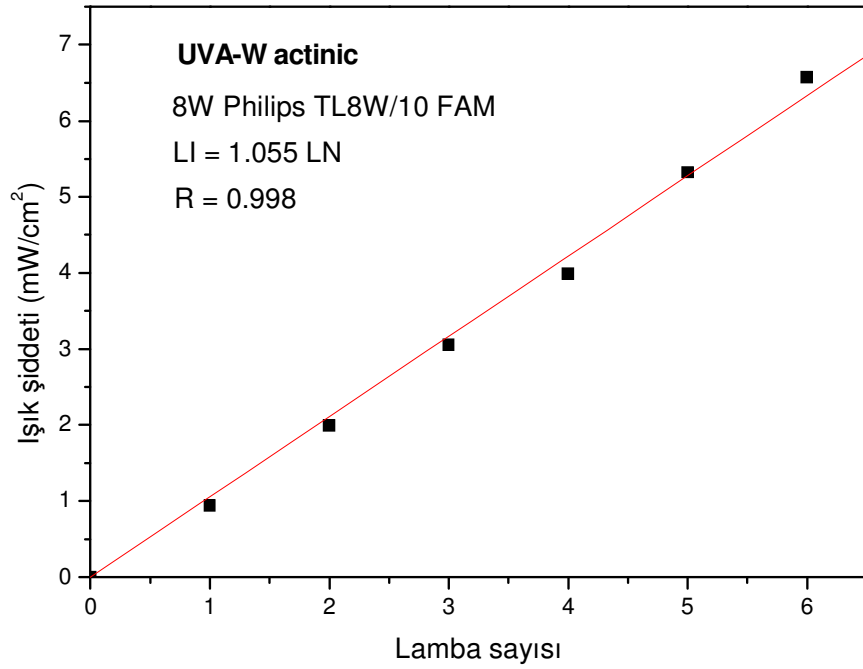
(B) UVA-W



(C) UVC

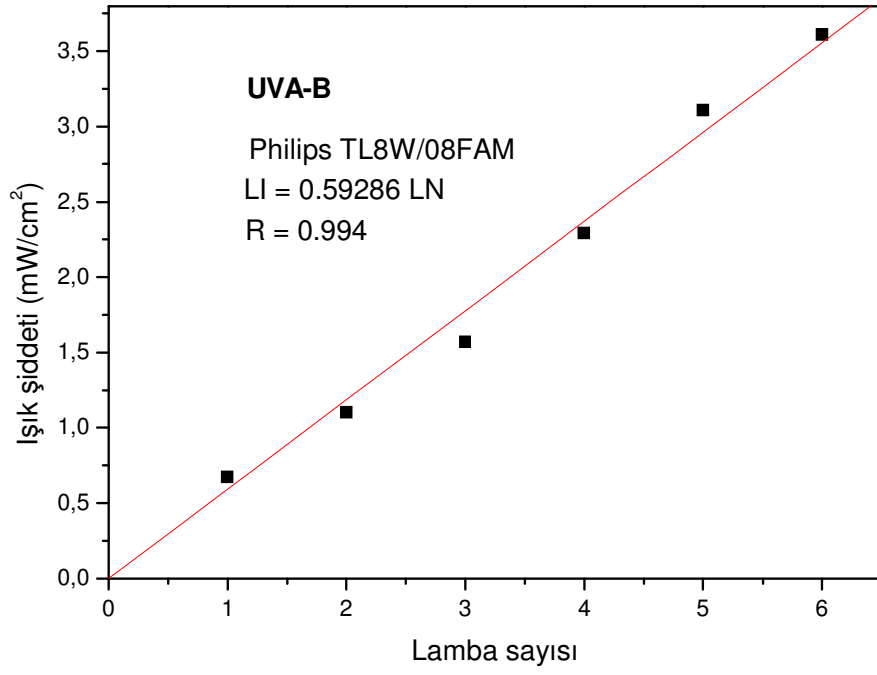
Şekil.6.2. (A) UVA-B, (B) UVA-W, (C) UVC Dalga Boyu Dağılım Spektrumları

UVA-W, UVA-B ve UVC lambaların ışık şiddetleri sırasıyla UV light meter Lutron UVA-365 ve UVC-254 sensör ve cihazlarıyla quartz reaktör içinde ölçülmüştür. Ölçüm için lambalar sırasıyla yakılmış ve her bir lamba sayısı için; sensör lambalara yöneltilerek ve alınan ölçümlerin ortalaması alınarak bir değer bulunmuş ve bu değerler lamba sayısı-ışık şiddeti arasında bir kalibrasyon grafiği için kullanılmıştır. Grafikler şekil 6.3, şekil 6.4 ve şekil 6.5 de gösterilmektedir.



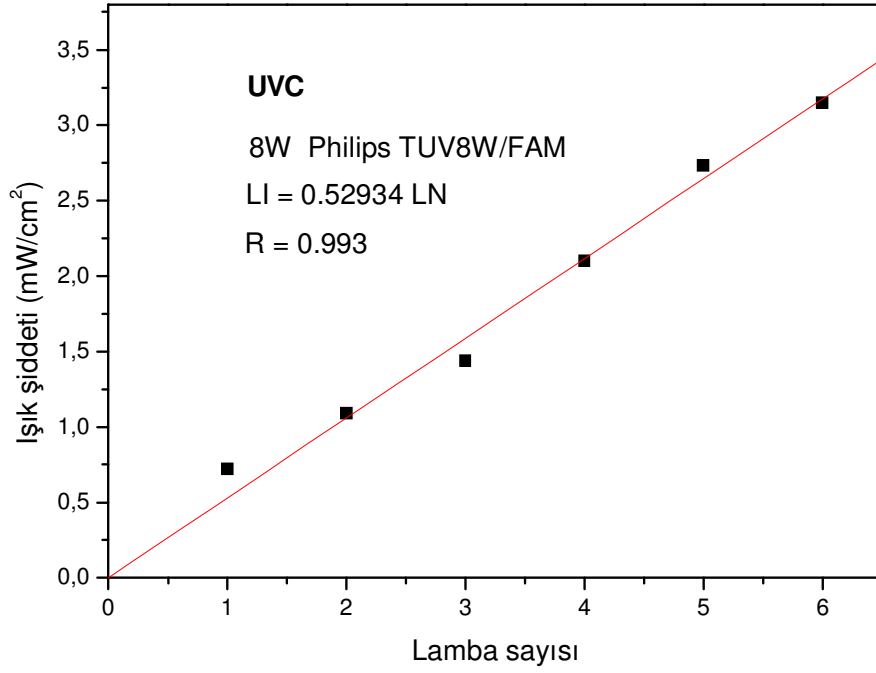
Şekil 6.3. UVA-White lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği

365nm dalga boyunda ışık yayan (UVA-W) model TL 8W/10 FAM toplam ışık şiddeti 6.33 mW/cm^2 dir.



Şekil 6.4. UVA-Blue lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği

365nm dalga boyunda ışık yayan (UVA-B) model Philips TL 8W/ 08 FAM toplam ışık şiddeti 3.55 mW/cm² dir.



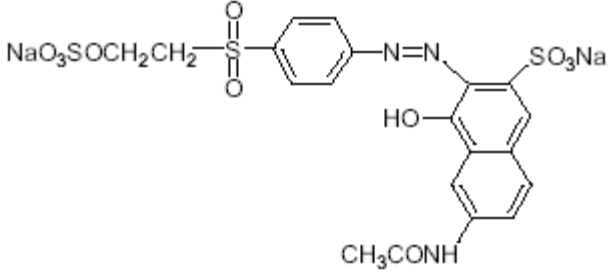
Şekil 6.5. UVC lambalarının UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği

254nm dalga boyunda (UV C) ışık yayan Philips TUV 8W FAM toplam ışık şiddeti 3.17 mW/cm^2 dir.

6.2.2 Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16)

Heterojen foto Fenton oksidasyon prosesinde ticari olarak satılan Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reaktif Orange 16) maddesinden alınarak istenilen konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. Çizelge 6.1. de RO 16 kimyasal yapısı ve özellikleri verilmektedir. [74]

Çizelge 6.1. Reactive Orange 16 Boyasının kimyasal yapısı ve özelliği

Boya Adı	Kimyasal Yapısı	Molekül Ağırlığı
Reactive Orange 16		617.54

6.2.3. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan Merck H₂O₂ hacimce %30 konsantrasyonundadır.

6.2.4. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar

Deneylerde farklı aşamalarda çeşitli amaçlar için kullanılan diğer ekipmanlar aşağıda sunulmaktadır.

- Fotometre Cihazı (Hach- Lange DR 2800)
- TOK Ölçüm Cihazı (Hach-Lange IL 550)
- Alevli-Atomik Absorbsion spektrofotometre 1100 (Perkin Elmer)
- UV light meter Lutron UVA-365 ve UVC-254
- pH Metre (WTW P4 multi line)
- Hassas Terazı (Ohaus)
- Saf su cihazı (milipore)
- Santrifüj (Hettich EBA 20)
- Manyetik Karıştırıcı (IKA-RCT)
- Çalkalayıcı-İnkübatör

6.2.5. Katalizör

Deneyisel çalışmalarda kullanılan Beydellite minerali ülkemizde doğal olarak bulunan bir mineraldir ve Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan kil yataklarından temin edilmiştir. Katalizör ile ilgili olarak detaylı bilgi bölüm 4 de verilmiştir.

6.2.5.1 Fe Yüklü Beydellit Katalizörünün Hazırlanması

Beydellit minerali (tane boyutu 40–80 mesh) boyutuna ufalanmış, yıkanarak ve kurutulularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. 10 g Beydellit minerali Fe^{+3} yüklemesi için 100mL 0.02M'lık $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 litre çözelti içinde yaklaşık 1000 mg Fe^{+3} iyonuna denk gelen konsantrasyon) ve Fe^{+2} yüklemesi için 100mL 0.02M'lık $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 litre çözelti içinde yaklaşık 1000 mg Fe^{+2} iyonuna denk gelen konsantrasyon) çözeltileri içerisine konulmuştur ve bu hazırlanan numuneler 250mL'lik erlen ile çalkalayıcı cihazında 60°C'de 1 er saatten 6 kez çalkanarak toplam 6 saat çalkalanmıştır. Her 1 saat sonunda çözelti çökelmeye bırakılmış, çökeltme işleminden sonra karışan beydelliti demir çözeltisi filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ayrılan demir yüklü beydellit saf su ile yıkanmış ve etüvde 105°C sıcaklığında kurutulmuş ve her 1 saatten sonra bu işlem 6 saat tamamlanana kadar devam etmiştir. Ve sonra da işleme hazır hale getirilmiştir.

İşlemler sonrasında demir iyonu konsantrasyonu ölçülmüş ve eşitlik 6.1. kullanılarak yükleme kapasitesi hesaplanmıştır. Çözeltide kalan konsantrasyon ölçümleri Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları için FAAS (alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre) cihazında ölçülmüştür. Her bir iyon için yapılan yüklemeler Çizelge 6.2. ve 6.3 de verilmiştir. 6 saat süre sonunda yükleme kapasitesinin Fe^{+3} için 51.4mg Fe^{+3} /g beydellit ve Fe^{+2} için ise 50.4mg Fe^{+2} /g beydellit olduğu görülmüştür.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (6.1)$$

$C_o =$ Fe^{+3} , Fe^{+2} iyonları başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t = Yükleme sonrasında çözeltide kalan Fe^{+3} , Fe^{+2} , iyonları konsantrasyonu (mg/L)

M = Kullanılan Beydellit miktarı (g)

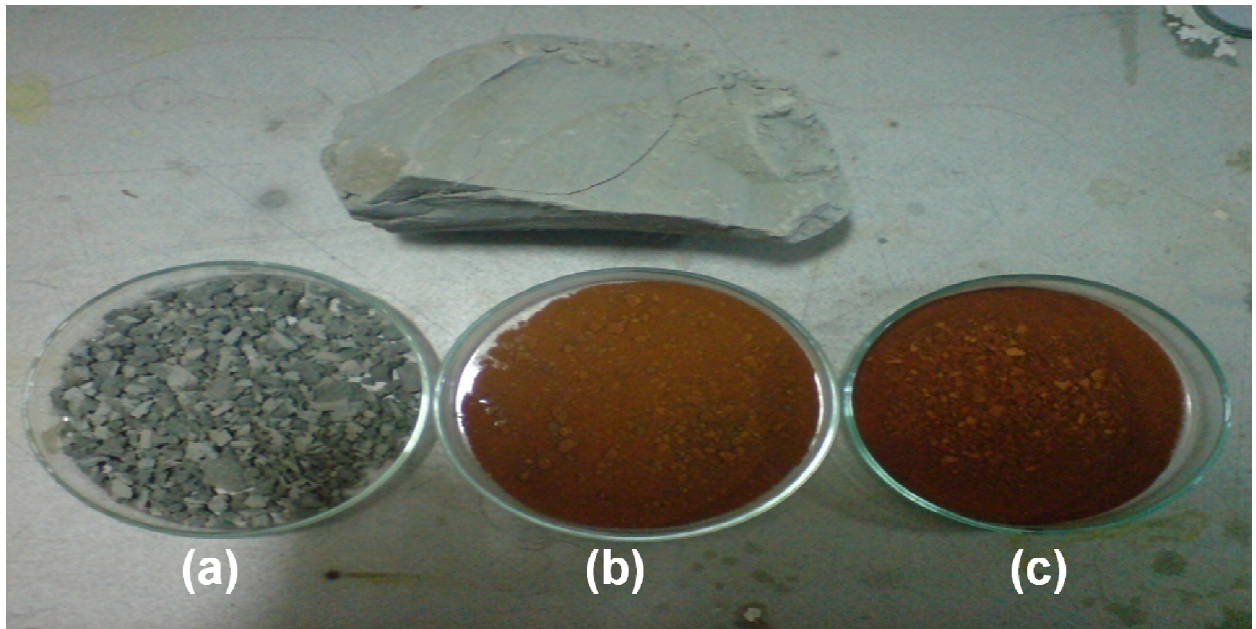
V = Çözelti hacmi (L)

q_t = Yükleme kapasitesi (mg/g)

Çizelge 6.2. ve 6.3 Beydellit üzerine zamanla yüklenen Fe^{+3} ve Fe^{+2} konsantrasyonu

Zaman (saat)	mg Fe^{+3} / g Beydellit
1	9.5
2	18.7
3	26.7
4	34.9
5	43.2
6	51.4

Zaman (saat)	mg Fe^{+2} / g Beydellit
1	9.7
2	18.0
3	26.1
4	33.8
5	42.1
6	50.4



Şekil 6.6. Fe^{+3} ve Fe^{+2} ile modifiye edilmiş Beydellite Yükleme Resimleri

(a) Doğal, (b) Fe^{+2} - B, (c) Fe^{+3} - B

6.3. Deneysel Metod

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamaların amacı, heterojen foto Fenton oksidasyonu prosesiyle boyanın parçalaması ile renk ve TOK gideriminin sağlanmasıdır. RO16 500mg/L konsantrasyonda 1L'lik stok boya çözeltisi hazırlanmış ve karanlıkta saklanmıştır. Çalışmanın çeşitli aşamalarında farklı konsantrasyonlarda kullanılacak boya çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Heterojen foto Fenton oksidasyonu deneylerinde Şekil 6.1.' de gösterilen sistem kullanılarak belirlenen konsantrasyonda 500mL boya çözeltisi quartz reaktöre konulmuştur. Daha sonra 0.5 g optium olarak belirlenen miktarda katalizör katıldıktan sonra katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 5 dk karıştırılmış ve hemen ardından 5mL'lik numune alınmasıyla 15 mmol H₂O₂ çözeltisi konularak, lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. Deney 120 dk'lık zaman içerisinde tamamlanmıştır ve her 15dk'da alınan 5mL'lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 4000rpm'de 5dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan sıvı faz 0.45µm lik filtrelerle filtrasyon'a tabi tutularak süzölmüş ve başka bir numune kabına aktarılmıştır, numuneler anlık analiz edilmişlerdir. Ayrıca heterojen foto Fenton prosesinde yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anlık ölçülmüştür.

6.4. Analiz Metodu

Deneylerden alınan numunelerdeki boya konsantrasyonları fotometre kullanılarak belirlenmiştir. Fotometrede; boyar madde çözeltisinin konsantrasyonu dalga boyu 491nm'de, 1 cm kalınlığında olan quartz hücrede okunmuştur.

Şekil 6.7. 'de boyar maddenin konsantrasyonlarını belirlemek için bilinen boya Konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerlerine göre kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak konsantrasyon değerleri

hesaplanmıştır. Bu konsantrasyon değerlerinden yararlanılıp boyanın giderim verimleri aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

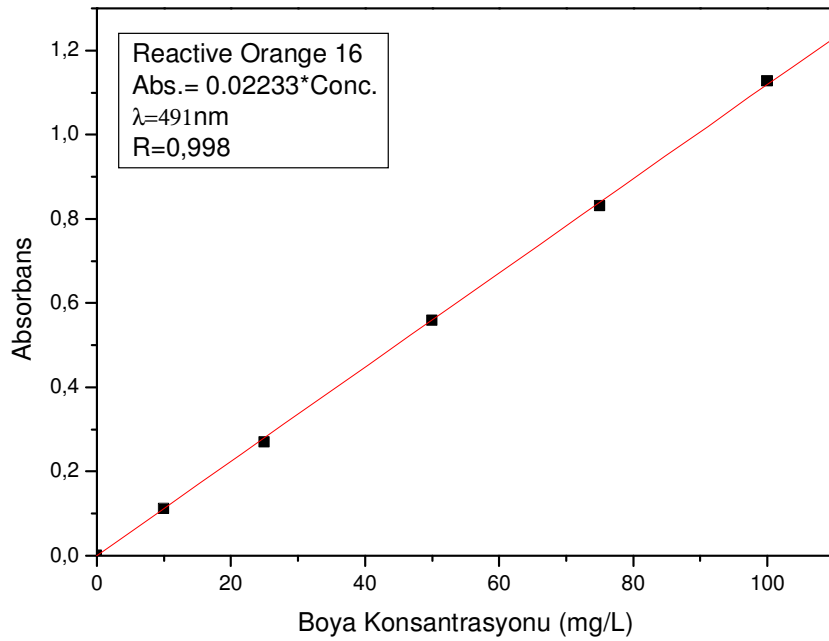
$$RGV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (6.2)$$

Burada;

RGV = renk giderim verimi (%) ,

Co = başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L),

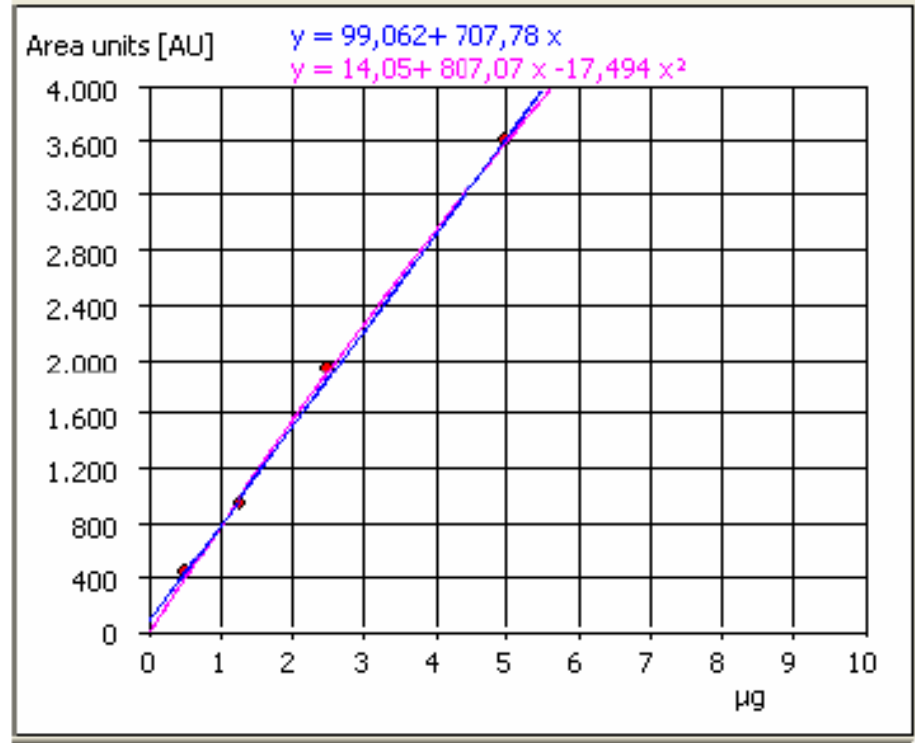
Ct = t anındaki boya konsantrasyonu (mg/L) dur.



Şekil 6.7. Boya'nın Fotometre Kalibrasyon Grafiği

Ayrıca boya giderimi yanında oluşan yan ürünlerle beraber bütün organik maddelerin giderimi TOK (Toplam Organik Karbon) analiz cihazında 800°C sıcaklıkta karbondioksit detektöründe otomatik numune şırıngalama sistemi ile 50µL 'er

numune 3 tekrar yapılarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarını konsantrasyon olarak vermek için Şekil 6.8. 'de gösterilen TOK kalibrasyon grafiği kullanılmıştır.



Şekil 6.8. TOK Kalibrasyon Grafiği

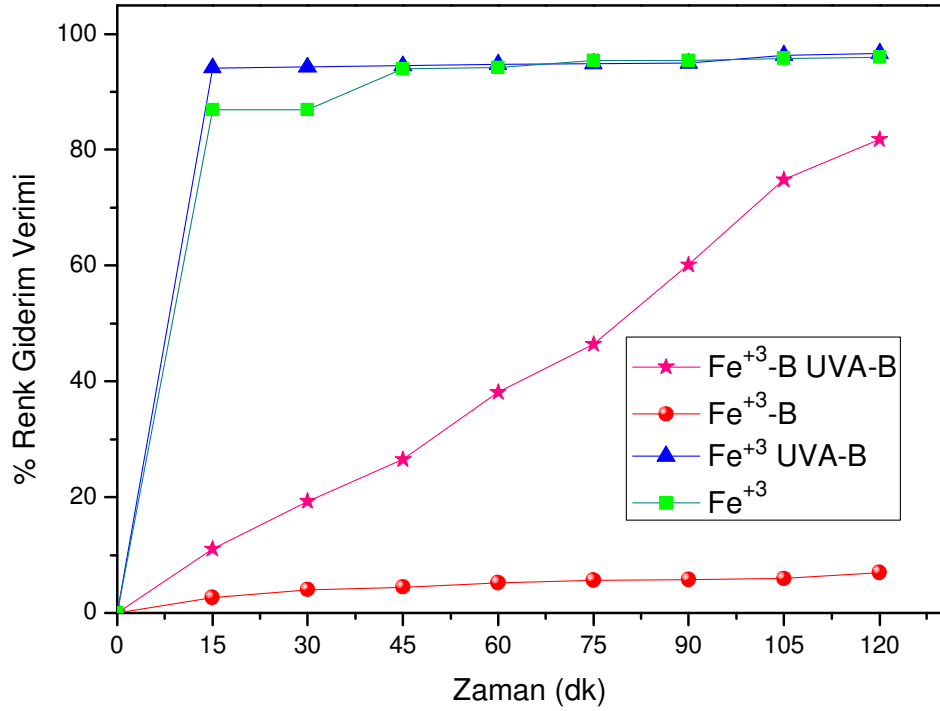
7. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16) boya tipinin sentetik olarak sulu çözeltisinin Fe^{+3} yüklü Beydellit katalizi eşliğinde ve H_2O_2 varlığında UVA ışığı altında heterojen foto Fenton oksidasyonu ile renk giderim verimi araştırılmıştır. etkisi incelenmiştir. Daha sonra aynı işlem Fe^{+2} Beydellit katalizi eşliğinde ve H_2O_2 varlığında yine UVA ışığı altında heterojen foto Fenton oksidasyonu ile renk giderim verimi etkisi incelenerek devam edilmiştir.

Fe^{+3} ve Fe^{+2} yüklü Beydellit kullanıldığı heterojen foto Fenton prosesi dışında Beydellit olmadan Fe^{+3} ve Fe^{+2} nin homojen foto Fenton prosesi Beydellit üzerinde yüklü miktarlar kadar çözeltiye direk katılarak renk giderim verimi araştırılmıştır. Bu homojen proseslerde de aynı zamanda UVA ışığının varlığı ayrıca incelenmiştir. Böylece heterojen ve homojen prosesleri UVA ışığı varlığında kıyaslanmıştır. Aynı heterojen foto Fenton prosesi UVC ışığı altında da incelenmiştir. Katalizin yeniden kullanımı çalışılmıştır. Bu çalışmalar incelenerek elde edilen sonuçlar doğrultusunda prosesin renk giderim verimleri grafiksel olarak gösterilmiştir. Ayrıca TOK analizi ile boya çözeltisinin optimum konsantrasyonunda prosesin mineralizasyonu araştırılmıştır.

7.1. Fe^{+3} Yüklü Beydellite ile Heterojen ve Homojen Foto Fenton Proseslerinin Karşılaştırılması

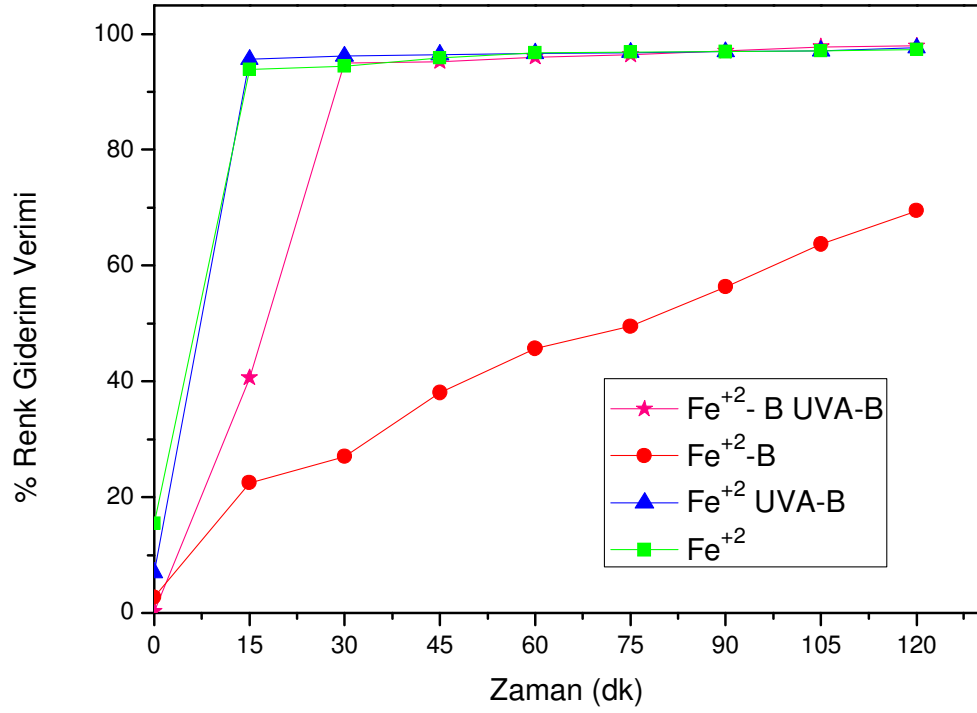
Şekil 7.1 de Fe^{+3} yüklü Beydellite mineralinin heterojen ve homojen olarak UVA-B ve ışıksız ortamda renk giderim verimleri karşılaştırıldığında Fe^{+3} -B katalizinin ışıksız ortamda verim vermediği aynı katalizin UVA-B ortamında yaklaşık %81 renk giderimi verdiği görülmektedir. Homojen proseslerde ise ilk 15 dakikada hemen hemen renk giderimin gerçekleştiği ancak ışıksız ortamda UVA-B ortamına göre ilk dakikalardan itibaren daha düşük bir renk gideriminin gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 7.1. Fe³⁺-B heterojen ve Fe³⁺ homojen katalizörlerinin UVA- B ve ışıksız ortamda renk giderim verimlerinin karşılaştırılması.
(500mL, 50mg/L RO16, 1g/L Fe³⁺-B, 51.4 mg/L Fe³⁺, 15mmol H₂O₂, pH 5.19, 35°C)

7.2. Fe²⁺ Yüklü Beydellite ile Heterojen ve Homojen Foto Fenton Proseslerinin Karşılaştırılması

Şekil 7.2 de Fe²⁺ yüklü Beydellite mineralinin ve homojen olarak UVA-B ve ışıksız ortamda renk giderim verimleri karşılaştırıldığında Fe²⁺-B heterojen katalizinin UVA-B ortamında ve homojen katalizörün ışıksız ve UVA-B ortamında ilk 30 dakika sonrası benzer renk giderim performansı gösterdiği görülmektedir. Ancak heterojen Fe²⁺-B katalizinin ışıksız ortamda diğer denemelere göre daha düşük bir renk giderim performansı (yaklaşık %63) gösterdiği görülmektedir.



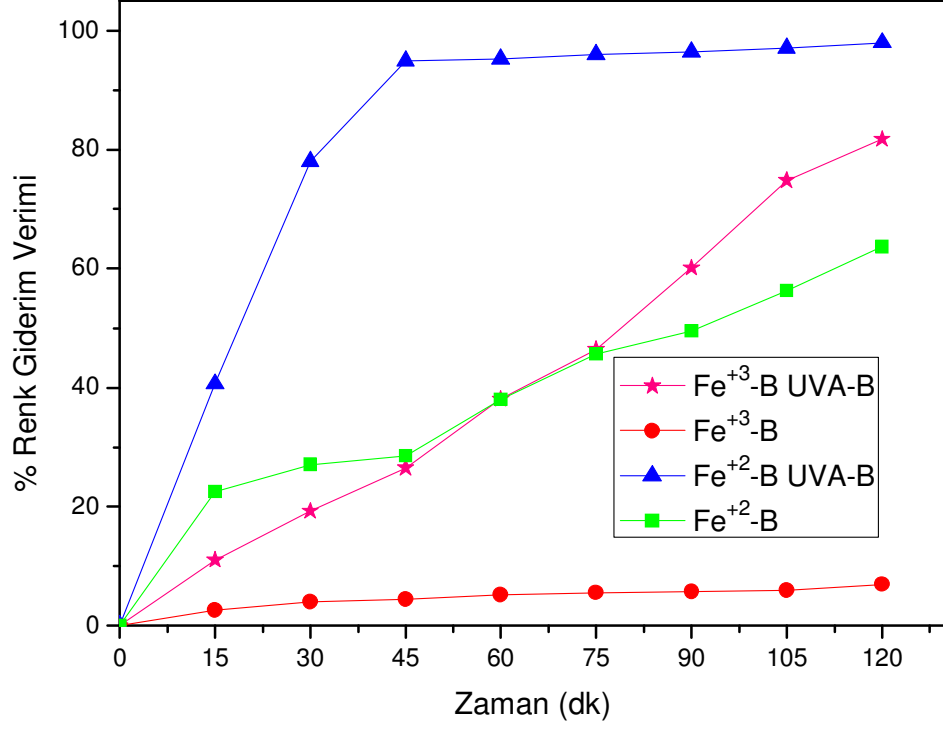
Şekil 7.2. Fe²⁺-B ve Fe²⁺ homojen Katalizörünün UVA- Blue ve Işıksız ortamda % Renk Giderim verimlerinin karşılaştırılması.

(500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe²⁺-B, 50.4 mg/L Fe²⁺ , 15mmol H₂O₂, pH 5.19, 35°C)

7.3. Fe³⁺ – B ve Fe²⁺ – B Katalizörlerinin Heterojen ortamda Karşılaştırılması

Şekil 7.3 de Fe³⁺-B ve Fe²⁺-B katalizörlerinin Heterojen ortamda UVA-B ve ışıksız ortamda renk giderim performansları karşılaştırıldığında en iyi performansı Fe²⁺-B katalizörünün UVA-B ortamında verdiği gözlenmektedir. Fe³⁺-B UVA-B ortamında yaklaşık %80 gibi iyi bir verim verdiği görülmektedir. Ancak ışıksız ortamda renk giderim performansları karşılaştırıldığında ise Fe²⁺-B katalizörünün yaklaşık %60

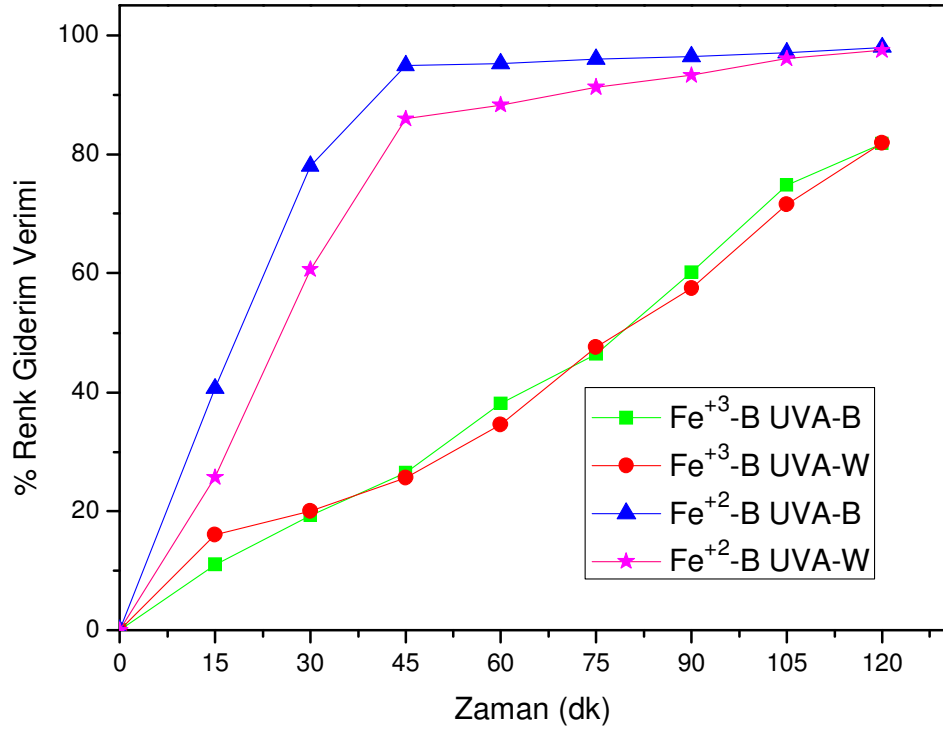
verim verdiği ancak aynı ortamda Fe^{+3} -B katalizörünün hemen hemen performans göstermediği görülmektedir.



Şekil 7.3. Fe^{+3} -B ve Fe^{+2} -B katalizörünün heterojen olarak UVA- B ve ışıksız ortamda % renk giderim verimlerinin karşılaştırılması. (500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe^{+3} -B 1g/L Fe^{+2} -B, 15mmol H_2O_2 , pH 5.19, 35°C)

7.4. Fe^{+3} – B ve Fe^{+2} – B Katalizörlerinin İki Farklı UVA Dalga Boyunda Karşılaştırılması

Şekil 7.4 de Fe^{+3} -B ve Fe^{+2} -B katalizörlerinin heterojen ortamda UVA-B ve UVA-W ortamlarında renk giderim verimleri karşılaştırıldığında Fe^{+2} -B katalizörünün Blue ve White ışık kaynaklarında reaksiyon başlangıç aşamalarında ilk 45 dakika içerisinde daha iyi bir performans gösterdiği görülmektedir. Fe^{+3} -B katalizörünün UVA-B ve UVA-W ortamında benzer performans gösterdikleri aynı şekilde Fe^{+2} -B katalizörünün de UVA-B ve UVA-W ortamında benzer renk giderim performansları gösterdikleri görülmektedir.



Şekil 7.4. Fe³⁺-B ve Fe²⁺-B katalizörünün iki farklı dalga boyu olan UVA-Blue ve UVA-White ortamında renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe³⁺-B 1g/L Fe²⁺-B, 15mmol H₂O₂, pH 5.19, 35°C)

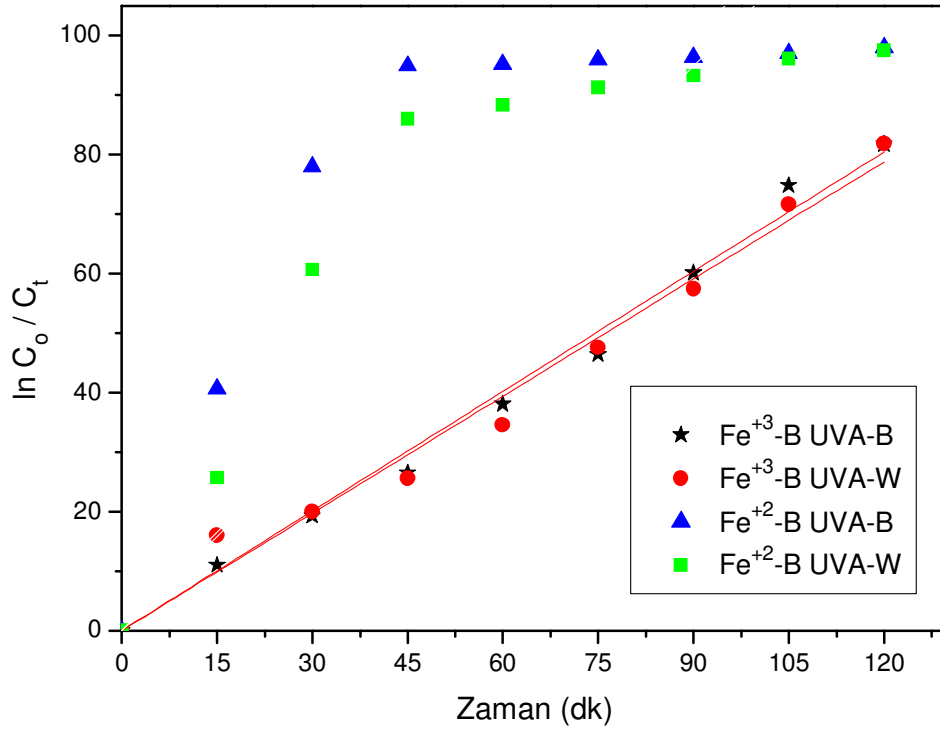
7.5. Fe³⁺ ve Fe²⁺ yüklü Beydellit Katalizörünün farklı Dalga Boylarında Renk Giderim Kinetiğinin Karşılaştırılması

Çalışmalar aynı zamanda kinetik olarak yalancı 1. derece kinetik modeline göre de değerlendirilmiştir. Eşitlik 7.1 de bu kinetik modeli ve eşitlik 7.2 de ise integrasyonu alınmış eşitliği gösterilmiştir.

$$\frac{dC}{dt} = k.C \quad (7.1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k.t \quad (7.2)$$

denklem birinci derece hız denklemdir.



Şekil 7.5. Fe³⁺-B ve Fe²⁺-B katalizörlerinin UVA- B ve UVA-W ortamda % Renk giderim verimlerinin kinetik verileri.

(500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe³⁺-B 1g/L Fe²⁺-B, 15mmol H₂O₂, pH 5.19, 35°C)

Şekil 7.5 de Fe³⁺-B ve Fe²⁺-B katalizörlerinin heterojen ortamda UVA-B ve UVA-W ortamlarında renk giderim kinetik çalışmaları karşılaştırılmıştır. Bu çalışmaya göre Fe²⁺-B katalizörü 1. dereceden kinetik denkleme uyum göstermemektedir. Bunun yanında Fe³⁺-B katalizörü verimleri 1. dereceden hız denkleme uyum göstermektedir.

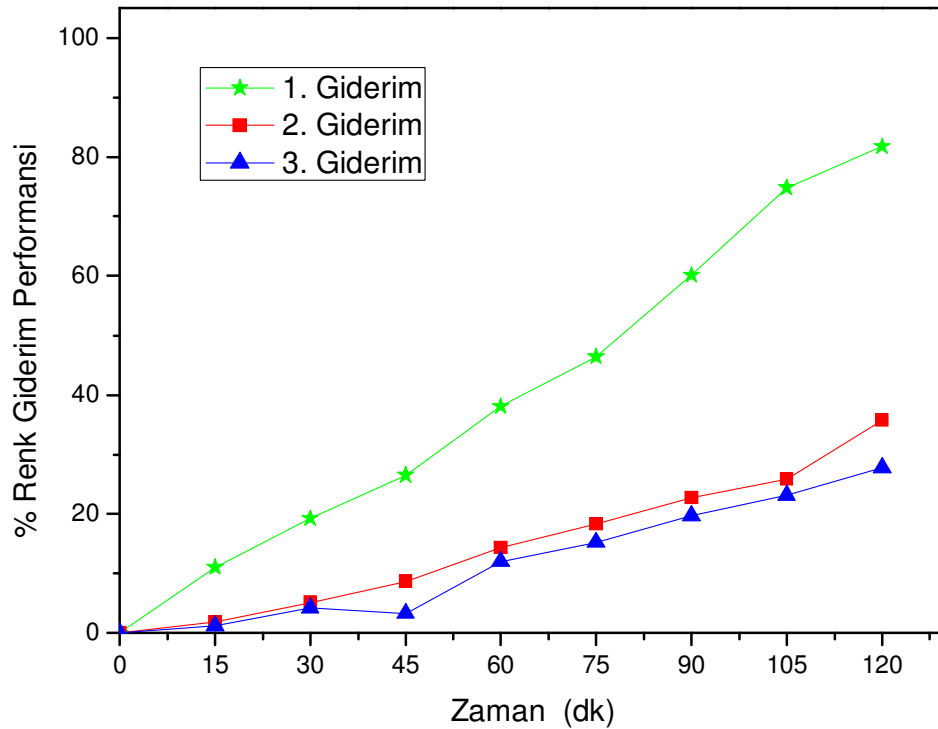
7.6 Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Katalizi Yeniden Kullanım Verimi

Yapılan çalışmalar katalizörlerin yeniden kullanılabilir olduğunu göstermek heterojen prosesin homojen prosese göre başlıca avantajını vurgulamak açısından

önem taşımaktadır. Bu sebepten dolayı aynı katalizin yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır.

7.6.1. Fe^{+3} -B Katalizörünün Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Yeniden Kullanım Verimi

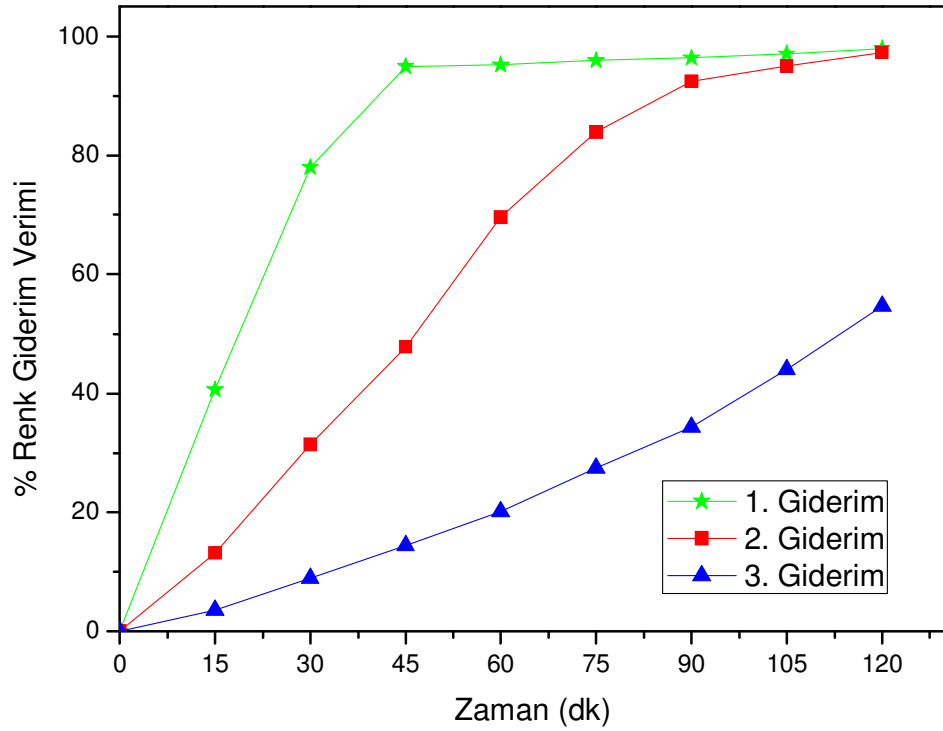
Şekil 7.6.1 görüldüğü üzere 1 g/L Fe^{+3} -B katalizörü konsantrasyonu, 15mmol H_2O_2 ve UVA-B lamba tipi, 50 mg/L boya konsantrasyonunda 3 kez deneyler yapılarak başlangıç boya konsantrasyonun fotokatalitik giderim verimine etkisi incelenerek grafiksel değerleri şekil 7.6.1 da gösterilmiştir. Bu deneyler sonucunda 120. dakika sonunda %81 1. giderim verimi yanında aynı katalizin ikinci kullanımında. renk giderim performansının yaklaşık %35 olarak görülmüştür ancak 3. Giderim ile 2. Giderim veriminin çok fark olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.6.1. Fe^{+3} -B UVA- Blue ortamda yeniden kullanım verimi (500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe^{+3} -B, 15mmol H_2O_2 , pH 5.19, 35°C)

7.6.2. Fe⁺²-B Katalizörünün Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Yeniden Kullanım Verimi

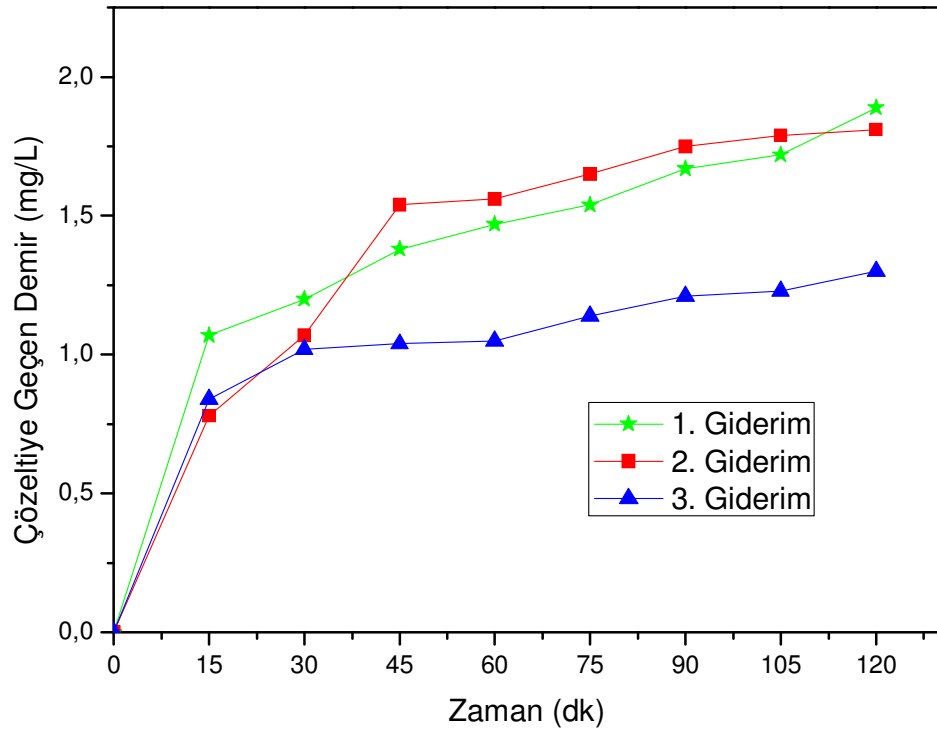
Şekil 7.6.2 gösterildiği üzere 1 g/L Fe⁺² -B katalizörü konsantrasyonu, 15mmol H₂O₂ ve UVA lamba tipi, 50 mg/L boya konsantrasyonunda 3 kez denemeler yapılarak renk giderim verimine etkisi incelenerek grafiksel değerleri şekil 7.6.2 da gösterilmiştir. Önceki çalışmalarda Fe⁺² -B nin Fe⁺³ -B katalizörüne göre daha iyi verim verdiği belirlenmiştir. Buradan hareket ile Fe⁺² -B nin her denemede renk giderim performansının düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 7.6.2. Fe⁺²-B UVA- B ortamda yeniden kullanım verimi
(500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe⁺²-B, 15mmol H₂O₂, pH 5.19, 35°C)

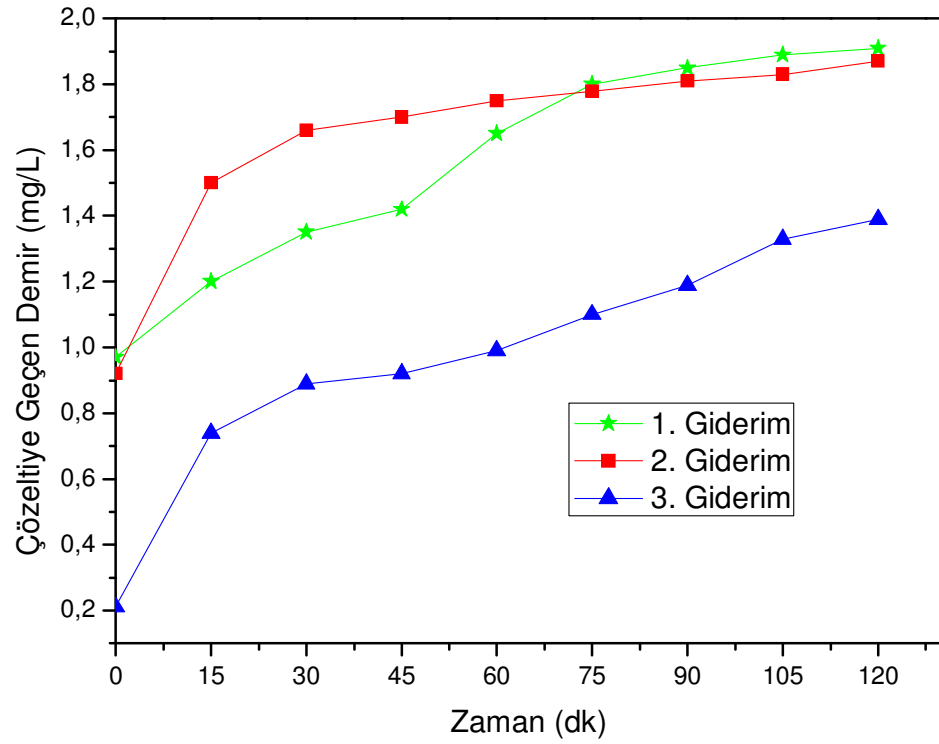
7.7 Fe⁺³ ve Fe⁺² Yüklü Beydellit Katalizörünün Yeniden Kullanımı Sırasında Çözeltiye Geçen Demir Miktarının Karşılaştırılması

Yeniden kullanımdaki verim performans farklılıklarını incelemek için reaksiyon esnasında çözeltiye geçen demir miktarı araştırılmıştır.



Şekil 7.7.1. Fe⁺³-B UVA- Blue ortamda yeniden kullanım esnasında çözeltiye geçen Demir miktarının karşılaştırılması

(500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe⁺³-B, 15mmol H₂O₂, pH 5.19, 35°C)

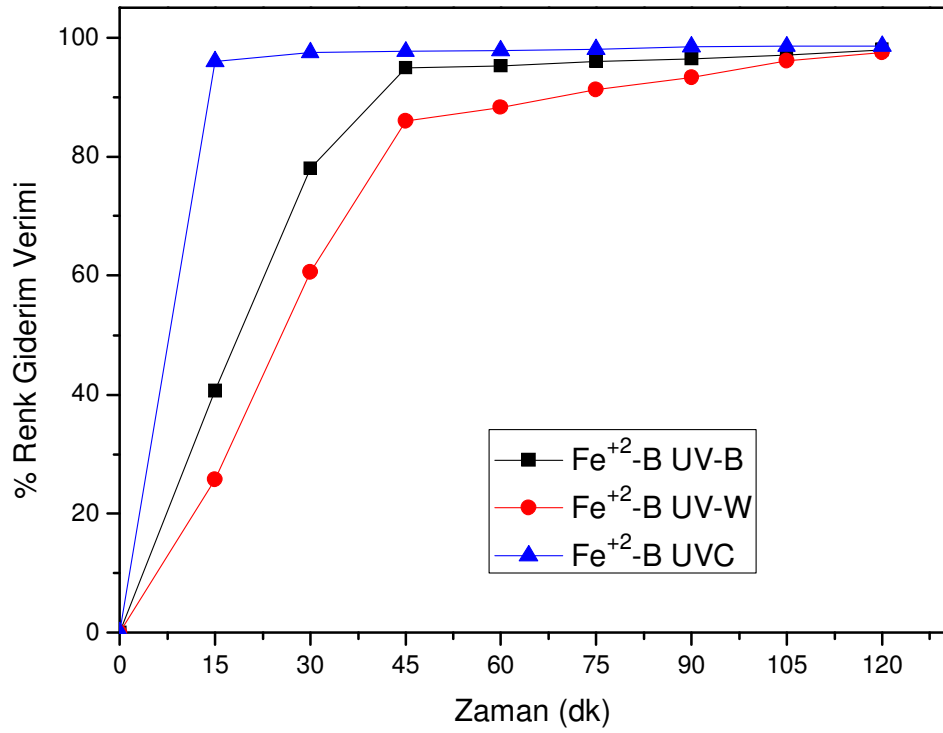


Şekil 7.7.2. Fe^{+2} -B UVA- Blue ortamda yeniden kullanım esnasında çözeltiye geçen demir miktarının karşılaştırılması
(500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe^{+2} -B, 15mmol H_2O_2 , pH 5.19, 35°C)

Şekil 7.7.1 ve 7.7.2. grafikleri kıyaslandığında Fe^{+3} -B ve Fe^{+2} -B katalizörlerinin yeniden kullanımı esnasında renk giderim performansında düşme görülmektedir. Bu sonuç Beydellit yüzeyindeki demir iyonlarının bağlı olduğu gözeneklerde, bozulma olduğunu düşündürmektedir. 1. ve 2. Giderim benzeri ve 3. Giderimde ise daha az demir iyonu çözeltiye geçmektedir.

7.8. Fe^{+2} -B Katalizörünün UVA-B, UVA-W ve UVC Işığ ı Altında Renk Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması.

Şekil 7.8 de Fe^{+2} -B Katalizörünün UVA-Blue, UVA-White ve UVC ışığı altında renk giderim performansları karşılaştırıldığında reaksiyon süresince 45. Dakikaya kadar farklı renk giderim performansı görüldüğü reaksiyon sonunda 3 farklı dalga boyu için hemen hemen aynı renk giderim veriminin elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 7.8. Fe^{+2} -B Katalizörünün UVA-Blue, UVA-White ve UVC Işığ ı Altında Renk Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması

(500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe^{+2} -B, 15mmol H_2O_2 , pH 5.19, 35°C)

7.9. Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Mineralizasyon

Renk giderim veriminin yanında ortamda oluşan yan ürünler de dahil tüm organik madde giderim veriminin araştırılması amacı ile çözeltinin TOK (Toplam Organik Karbon) değerleri standart metotlara göre ölçülmüş olup bulunan değerler aşağıdaki Çizelge 7.1 de sunulmaktadır.

TOK verimleri UVA-B ve UVC lambaları ile yapılmış olan optimum deneme üzerinde araştırılmıştır.

Çizelge 7.1. Fe^{+2} -B Katalizörünün UVA-B ve UVC ortamında TOK analiz sonuçları

15mmol H_2O_2 - 35°C - pH:5.19, 1g/L Fe^{+2} -B				
	UVA-B		UVA-B	
t (dk)	TOK (mg/L)	TOK Verimi (%)	TOK (mg/L)	TOK Verimi (%)
0	19.10	0	19.00	0
30	18.03	5.6	3.04	84.0
60	15.18	20.5	2.05	89.2
90	9.87	48.3	1.95	89.7
120	8.46	55.7	1.09	94.2

Çizelge 7.1 den görüldüğü üzere minerimizasyon sonucu TOK verimleri yapay ışık olan UVC 'de UVA-B 'a göre daha yüksek bulunmaktadır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1. Sonuç

Heterojen foto fenton oksidasyon prosesinde iki farklı UVA dalga boyunda ve karşılaştırmalı olarak UVC dalga boyunda iki farklı tip iyon kullanılarak bu iyonların birbirlerine göre renk giderim verimine olan etkileri mukayese edilmiştir. UVA dalga boyu güneş enerjisi spektrumunda yer almaktadır ve relatif spektral dağılımın %7 sini teşkil etmektedir, UVC dalga boyu ise %0.5 oranındadır. Ancak UVC dalga boyundaki ışınlar statosferdeki absorbands etkisinden dolayı yeryüzüne ulaşamamaktadır ve yapay ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle güneş enerjisi spekturumunda yer almasından dolayı UVA dalga boyunda heterojen foto fenton prosesinin gerçekleştiğini ve UVC kadar verim verdiğini göstermek önem taşımaktadır. En yüksek giderim verimine -UVC dalga boyunda erişilmiştir. Çünkü bu dalga boyunda kullanılan lambaların relatif enerjisi daha fazladır (şekil 6.3).

Homojen ve heterojen foto fenton reaksiyonları kıyaslanmıştır bunun için ortama Beydellit yüzeyinde var olan Fe^{+3} , Fe^{+2} iyonları miktarı kadar Fe^{+3} , Fe^{+2} eklenmiş ve denemeler sonucunda homojen sistemde başlangıç aşamasında reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği ve Fe^{+2} iyonunun homojen ve heterojen ortamda renk giderim performanslarının birbirlerine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir.

Çalışmalar sonunda en yüksek verimin elde ediliği Fe^{+2} -B katalizörünün iki farklı UVA dalga boyunda ve UVC dalga boyunda renk giderim performanslarının reaksiyon sonunda benzer olduğu görülmüştür.

Katalizin yeniden kullanım verimi araştırılmış ve Fe^{+3} -B ve Fe^{+2} -B katalizörlerinin yeniden kullanımı esnasında renk giderim performansında düşme olduğu bulunmuştur. Bunun üzerine yeniden kullanım sırasında çözeltiye geçen demir miktarı araştırılmış olup sonuçlar beydellit yüzeyindeki demir iyonlarının bağlı olduğu gözeneklerde, bozulma olduğunu çözeltiye geçen demir miktarının 1. ve 2. giderim de benzeri ama 3. giderimde ise daha az miktarda olduğu bulunmuştur.

Yapılan toplam organik karbon (TOC) ölçümlerinde ise minerilizasyon veriminin UVA 'da %55.2, UVC 'de %94.2 olarak bulunmuştur.

8.2. Öneriler

- Heterojen foto Fenton oksidasyon prosesinde yapay ışık yerine güneş ışığı kullanılarak boyar maddelerin giderim verimlerinin araştırılması.
- Heterojen foto Fenton oksidasyon prosesinde katalizör üzerine adsorplanacak farklı iyon tipleri kullanılarak boyar maddelerin giderim verimlerinin araştırılması.
- Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak fotokatalitik oksidasyonun parametrelerinin ve uygulaması yapılan arıtım sisteminin boyar madde giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesi
- Farklı boyar madde tipleri ile pek çok toksik madde içeren organik atıkların yer aldığı tekstil atıksularının heterojen foto Fenton oksidasyon prosesiyle arıtımının mümkün olup olmayacağının incelenmesi.
- Kullanılan iyon ve iyon karışımlarının beydellit üzerine farklı şartlar ve konsantrasyonlar kullanılarak yükleme yapılması ve beydellit üzerindeki yüklü miktarların oksidasyon prosesini ne kadar etkilediğinin araştırılması.

KAYNAKLAR

1. Slokar Y. M. and Marachal A.M., Metods of Dicholoration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments* 37 (4): 335-356, 1998
2. Kuo W. G., Decolorizing Dye Wastewater With Fenton's Reagent, *Water Research* 26: 881-886, 1992
3. Toröz İ., Altay A., Turan M., Kınacı C., Demir A., İstanbul'da Tekstil Endüstrisinin Atıksu Miktar ve Özellik Yönünden Değerlendirilmesi, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 29-35, 1998
4. Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W., Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet – Processing Industry: Review of Emerging Technologies, *Journal of Chemical. Technology and Biotechnology* 72: 289-302, 1998
5. Galindo C., Jacques P., Kalt, A., Photochemical and Photocatalytic Degradation of an Indigoid Dye: A Case Study of Acid Blue 74 (AB74), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 141: 47-56, 2001
6. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in Textile Industry, July 2003
7. Şentürk E., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D. , Gebze, 2004
8. Strickland and Perkins, Dechlorozation of Continious Dying Wastewater by Ozontion, *Textile Chemest and Colorist*, 27 (5), 11–15 (1995)
9. Best-Pia, A., Mendoza-Roca, J. A., Roig-Alcover, L., Iborra-Clar, A., Iborra-Clar, M.I. and Alcaina-Miranda, M.I., Comparison Between Nanofiltration and Ozonation of Biologically Treated Textile Wastewater for Its Reuse in the Industry, Department of Chemical and Nuclear Engineering, Universidad Politecnica of Valencia, Valencia, Spain, (2002)

10. Vandervivere PC, Bianchi R, Verstraete W Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72, 289-302 (1998)
11. Azbar N, Yonar T, Kestioglu K () Comparison of Various Advanced Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Colour Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent. *Chemosphere* 55, 35–43, (2004)
12. Lin SH, Lai CL Kinetic Characteristics of Textile Wastewater Ozonation Infludized and Fixed Activated Carbon Beds. *Water Research* 34, 3, 763-772 (2000)
13. Robinson T., McMullan G. Marchant R. And Nigan Remediation of Dies in Textile influent : A Critical Rewiev on Current Treatment Technology With A Propose Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 47-255 (2001)
14. Keskinler B., Çakıcı A., Yıldız E., Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları, Sayı No:35, Erzurum, 1994
15. Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R., Microbial Decolorization of Textile–Dye–Containing Effluents: A Review, *Bioresour. Technol.* 58: 217-227, 1996
16. Gouvêa C.A.K., Wypych F., Moraes S.G., Durán N., Nagata N., Peralta–Zamora P., Semiconductor–Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution, *Chemosphere* 40: 433-440, 2000
17. Swamy J., Ramsay J.A., The Evaluation of White Rot Fungi in the Decoloration of Textile Dyes, *Enzyme Microb. Technol.* 24: 130-137, 1999
18. Özcan Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1978

- 19.** Arıcı Y., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2000
- 20.** Gezeren Asma S. , Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D. , Gebze, 1998
- 21.** Özgürses, M. T., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D. , Gebze, 2003
- 22.** Yang X-Y., Al-Duri, B., Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon, *Chemical Engineering Journal* 83: 15-23, 2001
- 23.** TEMUR. S. Endüstriyel Hammaddeler Kitabı (s1994) 84-86
- 24.** THE AMERICAN MINERALOGIST. vol. 47. january-february. 1962
- 25.** ÇOBAN. F. Türkiye Jeoloji Bülteni Geological Bulletin of Turkey Cilt. 425 Sayı 1,47-55
- 26.** www.mindat.org./min
- 27.** www.mineralienatlas.de
- 28.** Yıldız N. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Regenerasyonu Ankara Üniversitesi 13.7.2004
- 29.** M.S.Oncel, Adsorption of copper(II) from aqueous solution by beidellite ,GYTE, 2007
- 30.** Vandervivere PC, Bianchi R, Verstraete W Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72, 289-302 (1998)

- 31.** Azbar N, Yonar T, Kestioglu K () Comparison of Various Advanced Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Colour Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent. *Chemosphere* 55, 35–43, (2004)
- 32.** Irmak, S., Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto Fenton Yöntemiyle Parçalanmalarının incelenmesi 8 (2000) Adana
- 33.** Onur, M., DEMİR (Fe+3) İyonu İle Modifiye Edilmiş Zeolit katalizi eşliğinde Pestisit Giderimi Yüksek Lisans Tezi GYTE (2007) Gebze
- 34.** Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water purification and Recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59(1999)
- 35.** Lin SH, Lai CL Kinetic Characteristics of Textile Wastewater Ozonation Infludized and Fixed Activated Carbon Beds. *Water Research* 34, 3, 763-772 (2000)
- 36.** Chen GH, Lei LC, Hu XJ, Yue PL Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 31, 1, 71-76 (2003)
- 37.** Huang CP, Dong C, Tang Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* 13, 361-377 (1993)
- 38.** Legrini O, Oliveros E, Braun AM PhoTOKhemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671 (1993)
- 39.** Safarzadeh-Amiri A, Bolton JR, Cater SR (1997) Ferrioxalate mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research* 31, 787-798
- 40.** Venkatadri R, Peters RW Chemical oxidation technologies: ultraviolet

light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photoFenton catalysis. *Journal of Hazardous Materials* 10, 107-149 (1993)

41. Serpone, N., PhotoFenton catalysis, Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons., Web Edition,(2005)

42. GHISELLI Gislaine ; JARDIM Wilson F. ; LITTER Marta I. ; MANSILLA Héctor D. ; Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation,vol.167, (2004)

43. Barbara A. (Barbara Anne), Southworth, Hydroxyl radical production via the photo-Fenton reaction in natural waters (2002)

44. Ana M. Amata, Antonio Arquesa, Miguel A. Miranda, and Sergio Seguí Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant 7 June 2004

45. Antonio Eduardo da Hora Machado a, Thiago Padovani Xavier, Danilo Rodrigues de Souzaa, Jacques Antonio de Mirandaa, Edward Thomas Fleury Mendonça Duartea, Reinaldo Ruggieroa, Lamark de Oliveirab and Christian Sattler Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water 18 May 2004

46. Lu MingChun, Chen JongNan, Liou MingJer Oxidation of TNT by photo-Fenton process. 1107–1114 (2004)

47. Serpone N., Kirk–Othmer, Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons, Photocatalysis Web Edition, 2005

48. Poullos I., Tsachpinis I., Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74: 349–357, 1999

- 49.** Qu P., Zhao J., Shen T., Hidaka H., TiO_2 – Assisted Photodegradation of Dyes: A Study of Two Competitive Primary Processes in the Degradation of RB in an Aqueous TiO_2 Colloidal Solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 129: 257- 268, 1998
- 50.** Perkins W.S., Walsh W.K., Reed I.E. and Namboodri C.G.A., A Demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Textile Chemist and Colorist* 28(1): 31-37, 1996
- 51.** Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor : influence of operational parameters and mineralization products, *Journal of Hazardous Materials* 118(1-3): 155-160, 2005
- 52.** Joseph J. Pignatello, Esther Oliveros, Allison MacKay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, 2006
- 53.** De AK., Chaudhuri B, Bhattacharjee S., Dutta BK, Estimation of $\text{OH}^\bullet$ Radical Rate Constant for Phenol and Chlorinated Phenols using UV/ H_2O_2 Photo Oxidation, *J.Hazard Mat.B* 64:91-104, 1999
- 54.** Hoigné J., Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozone and Advanced Oxidation Processes, in: J. Hrubec (Ed), The Handbook of Environ, Chem., Vol. 5, Part C, Quality and Treat. of Drinking Water, Part II, Springer, Berlin Heidelberg, 1998
- 55.** Takımcı F., Yük. Lis. Tezi, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, 1996
- 56.** Herrmann J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, *Catalysis Today* 53: 115-129, 1999
- 57.** Başıbüyük M., Yüceer A. ve Yılmaz T., Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, 82-86, 1998

- 58.** İnce O., İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, S.:109-118, İstanbul, 1990
- 59.** Meshko V., Markorska L., Mincheva M., Rodrigues A. E., Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite, *Water Res.* 35 (14): 3357-3366, 2001
- 60.** Kural E., Yük. Lis. Tezi, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, 2000
- 61.** Yalçın F., Yük. Lis. Tezi, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, 1998
- 62.** Chakrabart S., Dutta B.K., Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater Using ZnO as Semiconductor Catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 112: 269–278, 2004
- 63.** Lisenbigler A.L., Lu G., Yates J.T., Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism and Selected Results, *Chem. Rev.:* 95, 735-758, 1995
- 64.** Standfford U, Gray K.A., Kamat P.V., Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Halophenols and Related Model Compounds, *HCR Advanced–Education Rev., Het. Chem. Rev.* 3: 77-104, 1996
- 65.** Rodger J.D., Bunce N.J., Electrochemical Treatment of 2,4,6-Trinitrotoluene and Related Compounds, *Environ. Sci. Technol* 35:406-410, 2001
- 66.** Hsueh C.L., Huang Y:H., Wang C:C:, Chen C.Y., Degradation of azo dyes low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere* 58: 1409-1414, 2005
- 67.** Baldrian P. ,Merhautova´ V., Gabriel J.,Nerud F., Stopka P., Hraby´ M., Benesˇ M.J., Decolorization of Synthetic Dyes by Hydrogen Peroxide with Heterogeneous Catalysis by Mixed Iron Oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 66:258–264, 2006

68. Zhang Y., Dou X., Liu J., Yang M., Zhang L., Kamagata Y., Decolorization of Reactive Brilliant Red X-3B Heterogeneous photo-Fenton Reaction Using an Fe-Ce Bimetal Catalyst, *Catalysis Today* 126: 387-393, 2007

69. Nishtar Nishad, Fathima Rathinam Aravindhan, Jonnalagadda Raghava Rao, Balachandran Unni Nair, Dye House Wastewater Treatment Through Advanced Oxidation Process Using Cu-exchanged Y Zeolite: A Heterogeneous Catalytic Approach, *Chemosphere* 70: 1146-1151, 2008

70. Cezar Catrinescu, Carmen Teodosiu, Matei Macoveanu, Jocelyne Mische-Brendle, Ronan Le Dred, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite, 2002.

71. Xuzhuang Yang, Huaiyong Zhu, A mesoporous structure for efficient photocatalysts: Anatase nanocrystals attached to leached clay layers, 2007

72. A. De Stefanis , M. Dondi, Decomposition of nitrous oxide on pillared clays, 2000.

73. Data Sheet For Philips

74. Bilgi S, Demir C, Identification of photooxidation degradation products of C.I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography-mass spectrometry, *Dyes and Pigments* 66 (2005) 69-76, (2004)

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Bursa / İznik'te doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini İznik'te tamamlamıştır. Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü lisans programından 2003 yılında mezun olup 2006 yılı bahar döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Halen bu bölümde Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.