

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ HİDRODİNAMİK
KAVİTASYON DESTEKLİ FOTOKATALİTİK VE FOTOFENTON
PROSESLERİ İLE ARITIMININ İNCELENMESİ**

YASEMİN ÇALIŞKAN
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ HİDRODİNAMİK
KAVİTASYON DESTEKLİ
FOTOKATALİTİK VE FOTOFENTON
PROSESLERİ İLE ARITIMININ
İNCELENMESİ

YASEMİN ÇALIŞKAN
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ
II. DANIŞMANI
PROF.DR. NİHAL BEKTAŞ

GEBZE

2019

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

**INVESTIGATION OF TEXTILE
INDUSTRIAL WASTEWATER
TREATMENT USING PHOTOCATALYTIC
AND PHOTOFENTON PROCESSES
ENHANCED BY HYDRODYNAMIC
CAVITATION**

YASEMİN ÇALIŞKAN

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ**

**II. THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. NİHAL BEKTAŞ**

GEBZE

2019



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2019 tarih ve 2019/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/02/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yasemin ÇALIŞKAN'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:Prof. Dr. H. Cengiz YATMAZ

(II. TEZ DANIŞMANI)

:Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ

ÜYE

: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE

: Prof. Dr. Güleda ENGİN

ÜYE

: Doç. Dr. Mahir İNCE

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Berna KIRIL MERT

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada hidrodinamik kavitasyon (HDK) destekli fotokatalitik (FKO) ve foto-Fenton (FF) oksidasyon proseslerinin sentetik boyar madde çözeltileri (Reactive Red 180 ve Direct Orange 46) ile gerçek tekstil atıksuların arıtımı üzerindeki sinerjik etkileri incelenmiştir.

Her iki hibrit proses için HDK reaktörünün işletim şartlarının etkisi değerlendirilmiş, deneyler 5 bar basınç ve 4.1 m³/sa debi ile sürdürülmüştür.

HDK +FKO hibrit prosesi için TiO₂ ve ZnO yarıiletkenleri kıyaslanmış, ZnO daha yüksek verim göstererek, katalizör yükü optimum değer olarak 1g/L bulunmuştur. Belirlenen optimum şartlarda kıyaslanan FKO ve HDK+FKO prosesleri sonucunda hibrit sistemin sinerjik etkileri renk ve TOK giderimi için sırasıyla 1.55 ve 1.17 olarak bulunmuştur. HDK+FKO prosesinin kavitasyon verimi 2.86*10⁻⁵ mg TOK_{giderilen}/joule olarak hesaplanmıştır.

HDK+FF hibrit prosesi için optimum kimyasal miktarları 0.25 mM Fe⁺² ve 2.5 mM H₂O₂ olarak bulunmuştur. Belirlenen optimum şartlarda kıyaslanan FF ve HDK+FF prosesleri sonucunda hibrit sistemin sinerjik etkileri renk ve TOK giderimi için 1.56 olarak bulunmuştur. HDK+FKO prosesinin kavitasyon verimi 13.48*10⁻⁵ mg TOK_{giderilen}/joule olarak hesaplanmıştır.

Boyama prosesi çıkışından temin edilen gerçek tekstil atıksuyunun arıtımının incelendiği HDK+FKO hibrit prosesi, atıksuyun kendi pH değerinde (pH 10) ve 2 g/L ZnO ile gerçekleştirilmiştir. Hibrit prosesin renk giderimi üzerindeki sinerjik etkisi 2.8 olarak hesaplanmıştır. Sistemin kavitasyon verimi 9.35*10⁻⁵ TOK_{giderilen}/joule'dür. Ayrıca aynı atıksuya HDK+FF hibrit prosesi 1 mM Fe⁺² ve 5 mM H₂O₂ kimyasal miktarları ile uygulanmıştır. Hibrit prosesin renk giderimi üzerindeki sinerjik etkisi 2.9 olarak hesaplanmıştır. Sistemin kavitasyon verimi 39.5*10⁻⁵ TOK_{giderilen}/joule'dür.

Yapılan ekonomik analizler sonucu HDK+FKO hibrit proses için hesaplanan işletme maliyeti 12.3 \$ iken, HDK+FF hibrit proses için 4.3 \$ olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tekstil Atıksuyu, Azo Boyar Madde, Fotokatalitik Oksidasyon, Foto-Fenton, Hidrodinamik Kavitasyon, Hibrit Arıtım Prosesleri.

SUMMARY

In this study, synergistic effects of photocatalytic (PhC) and photo-Fenton (PhF) oxidation processes enhanced by hydrodynamic cavitation (HC) on the treatment of synthetic dyestuffs (Reactive Red 180 and Direct Orange 46) and real textile wastewater treatment of were investigated.

The treatment effect of process parameters using both hybrid process was investigated and the experiments was carried out under 5 bar pressure and 4.1 m³/h flow.

TiO₂ and ZnO semiconductors were compared for HC+PhC process, ZnO showed higher efficiency and catalyst load was found as 1g/L at optimum value. Synergistic effects of the hybrid system were found as 1.55 and 1.17 respectively for color and TOC removal under optimum conditions. The cavitation efficiency for HC+PhC process was calculated as 2.86×10^{-5} mg TOC_{removed}/joule.

The optimum chemical amounts for HC + PhF hybrid process were found as 0.25mM Fe⁺² and 2.5mM H₂O₂. Synergistic effects of the hybrid system were found as 1.56 for color and TOC removal under optimum conditions. The cavitation efficiency for HC+PhF process was calculated as 13.48×10^{-5} mg TOC_{removed}/joule.

HC+PhC hybrid process was also performed for real textile wastewater treatment at pH 10 (wastewater pH) with 2g/L ZnO loading. Synergistic effect of hybrid process color removal was calculated as 2.8 and cavitation efficiency was found of the system as 9.35×10^{-5} TOC_{removed}/joule. Besides, HC+PhF hybrid process was also evaluated using 1mM Fe⁺² and 5mM H₂O₂ reactant quantities. Synergistic effect of hybrid process color removal was calculated as 2.9 and cavitation efficiency was found of the system as 39.5×10^{-5} TOC_{removed}/joule.

After performing economic analysis, operating costs for HC+PhC and HC+PhF hybrid processes were calculated as 12.3\$ and 4.3\$, respectively.

Key Words: Textile Wastewater, Azo Dyes, Photocatalysis, Photo-Fenton, Hydrodynamic Cavitation, Hybrid Treatment Processes.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın her aşamasına tüm bilgi birikimi, tecrübesi ve önerileri ile ışık tutan, akademik olarak gelişmemi sağlayan, sabrı ve anlayışı ile hiçbir konuda benden desteğini esirgemeyen, değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. H. Cengiz YATMAZ'a ve tüm akademik hayatım boyunca göstermiş olduğu yakınlıkla desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman eksiltmeyen, bilgi ve tecrübesi ile bilimi öğreten, tez çalışmalarında değerli fikirleri ile yol gösterici olan, her konuda değerli zamanını ayıran kıymetli hocam ve eş danışmanım Prof. Dr. Nihal BEKTAŞ'a,

Kıymetli fikirleri ile çalışmalara ışık tutan, hidrodinamik kavitasyon prosesi için gerekli olan reaktör konusunda desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyerek sorularımı içtenlikle cevaplayan Doç. Dr. Mahir İNCE'ye, çalışmaya olan katkısı ve ayırmış olduğu zaman için Sayın Dr. Öğretim Üyesi Berna KIRIL MERT'e, çalışmalarım süresince manevi destekleri ile yanımda olan Doç. Dr. Elif İNCE'ye, Araş. Gör. Mesut TEKBAŞ'a, laboratuvar çalışmalarında ve analizler sırasında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Gizem BAŞARAN DİNDAR ve Araş. Gör. E. Ender ÇELEBİ'ye, çalışmamın bir bölümüne "Hidrodinamik Kavitasyon Destekli Fotokatalitik Oksidasyon ile Reaktif Boyar Madde Giderimi" başlıklı GTÜ-BAP projesi (G.T.Ü. 2016-A-22) ile maddi destek sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi'ne,

Bu zorlu sürecin tamamlanması sırasında her zaman yanımda hissettiğim, yükümü paylaşan, beni yüreklendiren, her türlü sıkıntımı paylaşan abim Barış ÇALIŞKAN'a ve ablam Burcu ÇALIŞKAN'a, varlığıyla hayatımı renklendiren, bana umut olan bir tanecik yeğenim Beril ÇALIŞKAN'a, sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmamı, hayatımın her döneminde arkamda hissettiğim, bana güç veren, her türlü zorluğun üstesinden gelmeyi öğreten, doktora eğitimimi tamamlamam konusunda azim veren ve her zaman onlara layık olmaya çalıştığım canım annem Emine ÇALIŞKAN'a ve canım babam Habip ÇALIŞKAN'a sonsuz şükranlarımla atfediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	4
2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler	5
2.1.1. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma	8
2.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma	8
2.1.2.1. Direkt Boyar Maddeler	11
2.1.2.2. Reaktif Boyar Maddeler	12
2.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma	14
2.1.3.1. Azo Boyarmaddeler	15
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuları	16
2.2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakteristiği ve Çevresel Etkileri	19
2.2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtma Yöntemleri ve Deşarj Kriterleri	22
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	26
3.1. Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri	28
3.1.1. Foto-Fenton Prosesi	32
3.1.2. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi	36
3.1.2.1. Çinko Oksit	40
3.1.2.2. Titanyum Dioksit	41
3.2. Hidrodinamik Kaviteasyon	41
3.2.1. Hidrodinamik Kaviteasyonu Etkileyen Parametreler	48

3.3. Hidrodinamik Kaviteasyon ve İleri Oksidasyon Proseslerinin Hibrit Kullanımı ile İlgili Önceki Çalışmalar	50
4. MATERYAL VE METOT	57
4.1. Materyal	57
4.1.1. Boyar Maddeler	57
4.1.2. Yarı iletken fotokatalizörler	59
4.1.3. Diğer Kimyasal Maddeler	61
4.1.4. Fotokimyasal Reaksiyonlarda Kullanılan Işık Kaynağı	61
4.1.5. Arıtımı Gerçekleştirilen Tekstil Atıksuyu ve Karakterizasyonu	63
4.2. Metot	65
4.2.1. Kullanılan Reaktör ve Çalıştırılma Prensipleri	65
4.2.2. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi	68
4.2.3. Foto-Fenton Yöntemi	69
4.2.3.1. Fenton Reaksiyonunu Durdurma Yöntemi	70
4.3. Analitik Yöntemler	71
4.3.1. Sentetik Boyar Madde Çözeltisi ve Gerçek Atıksu Analizleri İçin Kullanılan Yöntemler	72
4.2.3.1. Renk Ölçümü	72
4.2.3.2. Diğer Analizler	73
4.3.2. Yarıiletken Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu	73
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	75
5.1. Deneyler Sırasında Kullanılan Venturi Tüpünün Hidrolik Karakteristiği	75
5.2. Hidrodinamik Kaviteasyon ve Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinin Sinerjik Etkileri	77
5.2.1. Katalizör Tipinin HDK+FKO Hibrit Prosesine Etkisi	77
5.2.2. Katalizör Miktarının HDK+FKO Hibrit Prosesine Etkisi	82
5.2.3. Giriş RR180 Konsantrasyonunun HDK+Fotokatalitik Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi	84
5.2.4. FKO ve HDK Proseslerinin Hibrit Kullanımlarının RR180 Giderimine Etkileri	86
5.2.5. Farklı Boyar Madde Moleküllerine Sahip Azo Boyarmaddelerin Arıtımının HDK+Fotokatalitik Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi	92
5.3. Hidrodinamik Kaviteasyon ve Foto-Fenton Oksidasyonunun Sinerjik Etkileri	94

5.3.1. H ₂ O ₂ Miktarının HDK+Foto-Fenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi	94
5.3.2. Fe ⁺² Miktarının HDK+Foto-Fenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi	96
5.3.3. Fe İyonu Tipinin (Fe ⁺² ,Fe ⁺³) HDK+FotoFenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi	99
5.3.4. Giriş pH Değerinin HDK+Foto-Fenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi	101
5.3.5. Farklı Proseslerin ve Hibrit Kullanımlarının RR180 Giderimine Etkileri	105
5.3.6. Farklı Boyar Madde Moleküllerine Sahip Azo Boyarmaddelerin Arıtımının HDK+Foto-Fenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi	112
5.4. Gerçek Tekstil Atıksu ile Uygulamalar	114
5.4.1. HDK ve Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri	114
5.4.1.1. Kullanılan Atıksu İçin Uygun Olan Katalizör Tipinin Seçimi	114
5.4.1.2. HDK ve Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinin Boyama Prosesi Çıkışı Atıksu Arıtımına Sinerjik Etkileri	116
5.4.2. HDK ve Foto-Fenton Oksidasyon Prosesleri	120
5.4.2.1. Kullanılan Atıksu İçin Optimum Fe ⁺² ve H ₂ O ₂ Miktarlarının Belirlenmesi	120
5.4.2.2. HDK ve Foto-Fenton Oksidasyon Proseslerinin Boyama Prosesi Çıkışı Atıksu Arıtımına Sinerjik Etkileri	123
5.4.3. HDK+FKO ve HDK+FF Hibrit Proseslerinin Boyama Prosesi Çıkışı Atıksu Arıtımına Sinerjik Etkilerinin Karşılaştırılması	127
5.5. Kavitasyon Verimi ve Maliyet Analizi	131
6. SONUÇLAR VE ÖNERİ	136
KAYNAKLAR	141
ÖZGEÇMİŞ	157
EKLER	158

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
C _v	: Kavitasyon Sayısı
AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
ÇKM	: Çözünmüş Katı Madde
DB	: Değerlik Bandı
DO46	: Direct Orange 46
FF	Foto-Fenton
FKO	: Fotokatalitik Oksidasyon
HDK	: Hidrodinamik Kavitasyon
İB	: İletim Bandı
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LED	: Light Emitting Diode-Işık Yayan Diyot
RES	: Renklilik Sayısı
RR180	: Reactive Red 180
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TÇM	: Toplam Çözünmüş Madde
TKM	: Toplam Katı Madde
TN	: Toplam Azot
TKM	: Toplam Katı Madde
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole
UVDRS	: UV Diffuse Refraction Spectra
UV-VIS	: UV Absorption Spectroscopy in Visible Range
XRD	: X-Ray Diffraction-X Işın Kırınımı
ZVI	Zero Valent Iron-Sıfır değerlikli Demir

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Reaktif boyarmaddelerin şematik yapısı.	13
2.2: Azo boyar madde kromofor yapısı.	15
3.1: İleri oksidasyon prosesleri.	27
3.2: Elektromanyetik spektrum.	29
3.3: Asidik çözeltilerde bulunan Fe^{+3} türlerinin sınıflandırılması.	33
3.4: Foto-Fenton reaksiyon mekanizması.	34
3.5: Uyarılmış bir yarı iletkende elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmeleri.	37
3.6: Yarı iletkenin fotoaktivasyon mekanizması.	39
3.7: Saf bir maddenin faz geçiş diyagramı.	42
3.8: Kavitasyon baloncuklarının çökmesi.	42
3.9: Kavitasyon türleri.	43
3.10: HDK ve İOPlerin endüstriyel atıksuların arıtımında birlikte uygulamalarının 2000-2016 yılları arasındaki kullanımı.	44
3.11: HDK ile venturi içinde oluşan kabarcıkların oluşumu.	45
3.12: Kavitasyon prosesinde yer alan üç bölge.	47
4.1: a)Reactive Red 180 ve b)Direct Orange 46 boyar maddelerinin dalga boyu taramaları.	58
4.2: ZnO ve TiO_2 fotokatalizörlerinin UVDRS taraması.	59
4.3: ZnO ile denge içinde çözülmüş Zn türlerinin pH değerine bağlı konsantrasyonları.	61
4.3: Philips TL-D/Actinic BL lamba tipinin dalga boyu dağılımı.	62
4.5: Hibrit sistem için geliştirilen ışık sistemi.	62
4.6: Pilot ölçekli reaktörün a)Şematik çizimi, b)Önden görünüşü, c)Üstten görünüşü.	66
4.7: Pilot ölçekli reaktörün ve venturi tüpünün çeşitli fotoğrafları.	67
4.8: Kullanılan venturi tüpünün geometrik şekil ve ayrıntılı ölçüleri.	68
4.9: HDK ve fotokatalitik oksidasyon prosesleri deney şeması.	69
4.10: HDK ve foto-Fenton prosesleri deney şeması.	70

4.11:	Kullanılan boyar maddeler için oluşturulan kalibrasyon eğrileri. a)RR180 ve b)DO46.	72
5.1:	C _v katsayısının giriş basıncı ile değişimi.	76
5.2:	Renk giderimi üzerine katalizör tipinin etkisi.	78
5.3:	a)KOİ ve b)TOK giderimleri üzerine katalizör tipinin etkisi.	79
5.4:	HDK+FKO prosesinde kullanılan yarı iletken katalizörlerin XRD analizleri.	80
5.5:	HDK+FKO prosesinde kullanılan yarı iletken katalizörlerin UV-VIS analizleri.	82
5.6:	Renk giderimi üzerine katalizör miktarının etkisi.	83
5.7:	a)KOİ ve b)TOK giderimleri üzerine katalizör miktarının etkisi.	83
5.8:	Renk giderimi üzerine RR180 giriş konsantrastonu etkisi.	85
5.9:	a)KOİ ve b)TOK giderimleri üzerine RR180 giriş konsantrastonu etkisi.	86
5.10:	Renk giderimi üzerine proses değişimin etkisi.	87
5.11:	a)KOİ ve b)TOK giderimleri üzerine proses değişimin etkisi.	87
5.12:	Hibrit arıtım prosesinin UV-VIS spektrum sonuçları.	88
5.13:	FKO ve HDK+FKO prosesleri için zamanla sıcaklık değişimi.	90
5.14:	FKO ve HDK+FKO prosesleri için zamanla pH ve iletkenlik değişimi.	92
5.15:	Renk giderimi üzerine farklı azo boyarmadde kullanımının etkisi.	93
5.16:	a)KOİ ve b)TOK giderimleri üzerine farklı azo boyarmadde kullanımının etkisi.	93
5.17:	Renk giderimi üzerine farklı H ₂ O ₂ miktarının etkisi.	95
5.18:	TOK giderimi üzerine farklı H ₂ O ₂ miktarının etkisi.	95
5.19:	Renk giderimi üzerine farklı Fe ⁺² iyonu miktarının etkisi.	97
5.20:	TOK giderimi üzerine farklı Fe ⁺² iyonu miktarının etkisi.	98
5.21:	Renk giderimi üzerine Fe kaynağı tipinin etkisi.	100
5.22:	TOK giderimi üzerine Fe kaynağı tipinin etkisi.	100
5.23:	Renk giderimi üzerine giriş pH değerinin etkisi.	102
5.24:	TOK giderimi üzerine ortam pH değerinin etkisi.	103
5.25:	Farklı giriş pH çalışmalarının reaksiyon sonunda pH değerleri.	105
5.26:	Renk giderimi üzerine proses değişimin etkisi.	106
5.27:	TOK giderimi üzerine proses değişimin etkisi.	106
5.28:	Hibrit arıtım prosesinin UV-VIS spektrum sonuçları.	108
5.29:	FF ve HDK+FF prosesleri için zamanla sıcaklık değişimi.	110

5.30: FF ve HDK+FF prosesleri için zamanla pH ve iletkenlik değişimi.	112
5.31: Renk giderimi üzerine farklı azo boyarmadde kullanımının etkisi.	113
5.32: Renk giderimi üzerine farklı azo boyarmadde kullanımının etkisi.	113
5.33: Boyama prosesi atıksuyunun FKO arıtımına uygun fotokatalizör ve giriş pH değeri seçimi.	116
5.34: Pilot sistem için uygun ZnO miktarı seçimi.	117
5.35: HDK+FKO ve FKO proseslerinin gerçek tekstil atıksu arıtımında a)Renk giderimi ve b)TOK giderimi üzerine etkileri.	118
5.36: Gerçek tekstil atıksuyunun FKO ve HDK+FKO prosesleri sonrası UVVIS ölçümleri.	118
5.37: FKO ve HDK+FKO prosesleri için zamanla pH ve iletkenlik değişimi.	120
5.38: Gerçek tekstil atıksuyunda gerçekleştirilen ön Fenton denemeleri.	121
5.39: Gerçek atıksudan Fenton prosesi ile TOK gideriminin zamanla değişimi.	123
5.40: Azalan reaktant oranlarına göre farklı kimyasal miktarları ve farklı proseslerin gerçek atıksuyun renk giderimine etkisi.	124
5.41: Farklı proseslerin çıkış sularında UV-Vis absorbands spektrumları.	125
5.42: FF ve HDK+FF prosesleri için zamanla pH ve iletkenlik değişimi.	126
5.43: HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerinin gerçek tekstil atıksu arıtım performanslarının karşılaştırılması.	128
5.44: Gerçek tekstil atıksuyun çeşitli prosesler ile arıtımları sırasında gerçekleşen renk değişimlerini gösteren fotoğrafları.	129
5.45: HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerinin ait kavitasyon verimleri grafiği.	134

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Kromofor ve oksokrom gruplar.	7
2.2: Boyama özelliklerine göre boyar maddeler.	10
2.3: Boyama proseslerinde kullanılan kimyasal maddeler ve fonksiyonları.	18
2.4: Boyama atıksularının karakteristikleri.	20
2.5: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği.	25
3.1: Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri.	26
3.2: Elektromanyetik spektrumda fotokimyasal sınırlar.	30
3.3: Bağ enerjileri ve ilgili dalga boyları.	31
3.4: Çeşitli yarıiletkenlerin değerlik ve iletkenlik band enerjileri.	40
4.1. Reactive Red 180 ve Direct Orange 46 boyar maddelerinin genel özellikleri.	57
4.2: Şebeke suyu karakterizasyonu.	58
4.3: Çalışmalar sırasında kullanılan katalizör ve boyar maddelerin zeta potansiyelleri.	60
4.4: Boyama prosesi atıksuyu karakterizasyonu.	64
4.5. Fenton reaksiyonların durdurulması için numunelere eklenen NaS_2O_3 miktarları.	71
4.6: Analizlerde izlenen metotlar ve kullanılan cihazlar.	73
4.7: Katalizör karakterizasyonu için kullanılan cihazlar.	74
5.1: C_v katsayısının giriş basıncı ile değişimi.	76
5.2: HDK+FKO ve FKO proseslerinde kullanılan yarı iletken katalizörlerin SEM görüntüleri.	81
5.3: HDK+FKO ve FKO proseslerinde kullanılan yarı iletken katalizörlerin boyut analizleri.	81
5.4: Farklı proseslerin Pseudo-Birinci dereceden kinetik modeli sabitleri ve sinerjik etkileri.	89
5.5: FKO ve HDK+FKO prosesleri sonrası toplam sertlik ve toplam alkalinite değişimleri.	91
5.6: Farklı Fe^{+2} iyonu konsantrasyonu çalışmalarının reaksiyon sonrası çözeltide kalan toplam Fe^{+2} miktarına etkisi.	99

5.7:	Farklı Fe kaynağı kullanıldığında reaksiyon sonrası çözeltide kalan toplam Fe^{+2} miktarına etkisi.	101
5.8:	Farklı proseslerin Pseudo-Birinci dereceden kinetik modeli sabitleri ve sinerjik etkileri.	110
5.9:	Farklı proseslerin Pseudo-Birinci dereceden kinetik modeli sabitleri ve sinerjik etkileri.	119
5.10:	Farklı proseslerin Pseudo-Birinci dereceden kinetik modeli sabitleri ve sinerjik etkileri.	126
5.11:	Gerçek tekstil atıksuyunun karakteristiği ve çeşitli prosesler ile arıtımı sonrasında değişimi.	130
5.12:	HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerine ait kavitasyon verimleri.	133
5.13:	HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerine ait maliyet hesaplamaları.	135

1. GİRİŞ

Endüstrileşme ve küresel nüfus artışı ile artan endüstriyel faaliyetler sonucunda biyolojik olarak ayrışamayan veya zor ayrışan sentetik maddeleri içeren atıksu miktarı da artmıştır. Boyar madde içeren atıksular alıcı ortamlara çeşitli ekolojik zarar vermesinin yanı sıra estetiksel problem de yaratmaktadır. Ayrıca çok fazla miktarda su tüketen endüstri olması nedeniyle de kısıtlı olan su kaynaklarının da tükenmesine neden olur. Dolayısıyla boya atıksularının çevreye verdiği zararı azaltmak ve yarattığı kirliliği kontrol etmek son yıllarda önem kazanmıştır. Ayrıca su kaynaklarının korunması için boya atıksularının etkili bir şekilde arıtılması ve yeniden kullanılması gerekmektedir. Alıcı çevrenin korunması için mevcut geleneksel arıtma teknolojilerinin tek başına yeterli olmadığı görülmüştür. Ayrıca gelişen yasal düzenlemeler ile istenilen deşarj koşullarının sağlanabilmesi için daha ileri arıtım teknolojilerini barındıran, etkin maliyetli arıtma sistemlerinin oluşturulması kaçınılmaz bir hal almıştır. Özellikle biyolojik olarak zor parçalananan organik bileşiklerin arıtılmasında ileri oksidasyon proseslerinden hibrit veya ardışık kullanımları ile yararlanılmaya çalışılmaktadır.

Boya endüstrisi atıksularının özellikleri uygulanan proseslerin farklılaşması ve gelişmesi nedeni ile karmaşıklaşmakta ve arıtımı için yeni ve yenilikçi arıtım metot ve kombinasyonları kullanmak gerekmektedir. Bu tip endüstriyel atıksuların arıtılmasında çoğu zaman klasik arıtma teknolojileri yetersiz kalmakta ve ileri arıtım proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinin (İOP) tek başına, ardışık veya hibrit kullanımı ile atıksu içindeki karmaşık yapıdaki organik yükün azaltılması, mikrokirletici giderimi, biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, çamur stabilizasyonu ve arıtımı son yıllarda artmıştır. İOP, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip serbest radikallerin oluşturulması ile organik kirleticilerin parçalanması için su ve atıksu arıtımında uygulanan etkin yenilikçi kimyasal yöntemlerdir. Hidrodinamik kavitasyon (HDK) prosesi, çevre mühendisliği alanında son zamanlarda dikkati çeken oksidasyon proseslerinden bir tanesi olup çeşitli uygulama alanları bulmuştur. Bu proses; reaktif serbest radikaller, yüksek sıcaklığa sahip bölgeler oluşturması ve sıvı sirkülasyonuna dayalı oluşan türbülans nedeniyle oksidasyon işlemleri için etkili bir yöntem olarak bilinmektedir. Fotokatalitik (FKO), foto-Fenton (FF) oksidasyonu ile

HDK ardışık kullanımları ile daha az kimyasal madde ile daha kısa sürede tamamlanmakta ve reaktör hacmi küçüldüğü için enerji ihtiyacı da azalmaktadır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Foto-Fenton ve Fotokatalitik oksidasyon prosesleri birer İOP olarak işletimi kolay, sistemi basit olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenton oksidasyonu, atıksuyun asidik şartlar altında, Fe^{+2} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonunun gerçekleştirildiği oksidasyon ve çökme işlemidir. Fotokatalitik oksidasyon yöntemi ise UV ışığı ve yarı iletken bir katalizör varlığında kirleticilerin parçalanmasını sağlayan etkili bir İOP'dir. Fotokatalitik oksidasyon sisteminde ortama ilave edilen yarı iletken katalizörler çözünmezler ve süspanse halde dağılırlar. Işık kaynağı (UV radyasyonu) ile fotokatalizörlerde oluşan boşluklar yüksek oksitleyici potansiyelleri ile organik maddenin direk oksidasyonunu sağlarlar. Ancak İOP ile yapılan çoğu uygulamada, enerji ve kimyasal madde tüketimi nedeniyle maliyetler yüksek olabilmektedir.

Hidrodinamik kavitasyon, oluşan yüksek miktardaki türbülans nedeniyle gaz – sıvı reaksiyonlarını hızlandırmakta ve serbest reaktif radikalleri oluşturmaktadır. Bu nedenle atıksulardaki organik maddelerin parçalanmasına neden olduğundan katı katalizör yüzeylerinde sağladığı artış nedeniyle de kütle transferini de arttırdığı bilinmektedir. Bu özelliği ile FF ve FKO'na destek olarak kullanımı ile yüksek TOK içeren atıksuların daha az enerji ve kimyasal madde tüketimi ile yüksek verimlerle arıtılmalarını mümkün kılmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, boyar madde içeriği yüksek atıksuların hidrodinamik kavitasyon destekli FF ve FKO ile arıtılması olarak belirlenmiştir. Performansı incelenen hibrit proses için hedef kirletici olarak tekstil sektöründe yoğun bir şekilde kullanılmaları sebebi ile reaktif azo boyar maddeler seçilmiştir. Bu tezde amaçlanan arıtım prosesi sonucunda daha az kimyasal madde tüketimi, daha az enerjiyle yüksek arıtma verimi ve artan reaksiyon hızı ile küçük reaktör hacimlerinde çalışmaya olanak sağlamak hedeflenmiştir. Ayrıca azaltılan yatırım ve işletme maliyetleri ile biyolojik olarak arıtılması zor atıksuların hidrodinamik kavitasyon destekli İOP ile birlikte daha geniş ölçeklerde arıtımının sağlanması da hedeflenmiştir.

Bu tezin sonunda tekstil atıksularının arıtımında hidrodinamik kavitasyon destekli FF ve FKO hibrit prosesleri için bir arıtım prosesi tasarlanıp, işletme parametreleri belirlenecektir. HDK+FF ve HDK+FKO hibrit proseslerinin ayrı ayrı sinerjik etkileri ve maliyetleri hesaplanarak, uygulanabilirlikleri değerlendirilecektir.



2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

Tekstil endüstrisi 18. yüzyıldan bu yana ülkelerin gelişiminde önemli rol oynayarak, kalkınmalarına ciddi katkıda bulunan bir sanayi dalıdır. Tekstil sektörünün yarattığı katma değer, ihracattaki payı ve sağladığı istihdam imkânı da düşünüldüğünde ülkemizin kalkınmasında da önemli rol oynamaktadır. Türk tekstil sektörü teknoloji düzeyi, ekonomik etkinliği ve sosyal etkileşimi itibarıyla ülkenin önde gelen sektörlerinden biridir. Tekstil sektörü doğal ve yapay elyaflar gibi hammaddelerin kullanılmasıyla sadece iplik ve kumaş üretimi ile oluşturulan konfeksiyon değil, çeşitli ilgili alanlarda da geniş bir üretim yelpazesine sahiptir. Sektörde her ihtiyaca yönelik (örme/dokuma kumaş, keçe, ev tekstili, halı, halat, branda, araba örtüsü, koruyucu/paraşüt/filtre/fren gibi çeşitli bezler vb.) çeşitli tekstiller yer almaktadır [Dölen, 1992].

Belirli uzunluğu, inceliği, mukavemeti, yumuşaklığı ve bükülebilen ve birbiri üzerine yapışabilen tekstil ham maddelerine lif (elyaf) denir [Corbman, 1983]. Elyaf, doğal ve yapay elyaflar olmak üzere iki çeşide ayrılır. Doğal elyaflar pamuk, keten, kenevir, yün ipek, tiftik ve kılardan oluşurken, yapay elyaflar arasında rayon, kazein, asetat-selüloz ester, naylon, polyester, akrilik ve vinil bulunmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan elyaflar ise pamuk, yün, rayon, naylon ve polyesterdir. Tekstil endüstrisi, elyaf eldesi, iplik üretimi, dokuma, örme veya farklı yöntemler ile kumaş üretimi, ön terbiye, boya, baskı ve apre (bitirme) işlemlerini kapsar [Corbman, 1983]. Ön terbiye adımları, haşıllama, haşıl sökme, pişirme, ağartma ve bazen merserizedir. Ön terbiye işlemlerinde elyaf tipinin ve sonuçta çıkması istenilen ürüne göre çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Haşıl adı verilen doğal veya sentetik nişastalar ile haşıllama; alfa-amilaz enzimi ve yağ alkolü etoksile gibi noniyonik yıkama maddesi ile haşıl sökme; tri desil alkol etoksilatlar ya da desil alkol etoksile gibi noniyonik ıslatıcı yüzey aktif maddeler ve iyon tutucular gibi ekstraksiyon maddeleri ile pişirme; alkil/alkol etoksile, alkil sülfatlar gibi ıslatıcı malzemeler, fosfonatlar, karboksilatlar gibi stabilizatörler, akrilat veya glikon asit gibi iyon tutucular, kumaş beyaz kalacaksa optik beyazlatıcılar ile ağartma; anyonik yapıda ıslatıcılar ile merserize adımları gerçekleştirilir. Anyonik sülfonatlar ve 10-13 karbonlu etoksile noniyonikler kombinasyonu ve akrilatlar gibi anyonik yüzey aktifler, poli kuaterner kondense ürünü olan fiksatorler ile reaktif ve direk boyama; dispergatör, egalizatör,

iyon tutucular, anyonik ve noniyonik ıslatıcılar ve migrasyon önleyiciler ile dispers boyama; iyon tutucular, nitrobenzen sülfonik asit tuzu, peroksit, hipoklorit gibi yükseltgeyiciler ile küp boyama; binder gibi bağlayıcı maddeler, kıvam yapıcılar ve silikon yumuşatıcılar ile pigment boyamalar gerçekleştirilir. Alkil hidroksietilen üre, flora karbonlar, organa fonksiyonel bileşikler gibi yumuşatma kimyasalları ile ise kimyasal apreleme işlemi uygulanır [Slater, 2003].

2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler

Tekstil malzemesinin kalıcı olarak renklendirilmesine boyama, renklendiren maddelere ise boyarmadde adı verilmektedir. Boyarmaddeler inorganik veya organik yapıda olabilirler. Genelde boya olarak adlandırdıklarımız inorganik, boyarmadde olarak adlandırdıklarımız ise organik yapıda olurlar. İnorganik doğal boyalara, Fe_2CO_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit gibi maddeler örnekler gösterilebilir [Başer ve İnancı, 1990]. Tekstil endüstrisinde çoğunlukla organik yapılu boyarmaddeler kullanılmaktadır. Boyarmaddeler, muamele edildikleri ürünlere olan afiniteleri ile ya da gerçekleşen bir reaksiyon sonucu renk veren kimyasal bileşiklerdir. Genelde, renklendirme çözelti veya süspansiyon halinde uygulanarak sağlanır ve boyarmadde ürüne kimyasal bağlanır. Ürün, yıkama, silme, kazıma gibi fiziksel işlemler ile önceki renksiz görünümüne geri dönemez [Başer ve İnancı, 1990].

Tekstil boyama çok eski zamanlardan beri uygulanan bir işlemdir. Tarihin ilk çağlarından beri pamuk ve yün gibi doğal elyaflar renklendirilmiştir. Doğal boyarmadde uygulamalarının ve araştırmalarının başlangıcı Çin ve Orta Asya'ya dayanmaktadır. Doğal boyarmaddeler, bitkilerden, hayvanlardan ve topraktan elde edilen maddeler kullanılarak yapıldı. 19. yüzyıl ortalarına kadar tekstil boyamacılığında İndigofera bitkisinden elde edilen indigo boya, rubia tirotoiumdan elde edilen alizarin, sumak, safran, mürekkep balığı, kırmızı böceği, iskelet moru, topraktan elde edilen krom sarısı, demir kahverengisi gibi doğal boyarmaddeler kullanılırdı. Doğal boyarmaddeler artık yaygın kullanılmasa da, bazı doğu ülkelerinde, halı boyamada ve ulusal zanaatlarda tercih edilmektedir [Başer ve İnancı, 1990].

1856 yılında Perkin'in kömür katranından sentetik boyarmadde sentezlemesiyle sentetik boyarmaddelerin üretimi başlamıştır. En yaygın bitkisel boyarmaddelerden biri olan kökboyanın boya özündeki etkin madde anilindir ve 1868 yılında anilin bir

antrokinon türevi olduğu Grabe ve Lieberman tarafından keşfedildikten sonra sentetik boya üretimi büyük ölçüde hız kazanmıştır [Singh, 2002]. Böylece doğal boyarmaddelerin kullanılması büyük ölçüde azalmaya başlamıştır.

İtalya, Fransa, İspanya, Almanya ve İngiltere gibi Avrupa ülkeleri ve Çin, Tayvan, Hindistan, Japonya, Kore ve Pakistan gibi Asya ülkeleri önemli boyarmadde üretici ülkeleridir. Küresel boya üretiminin % 40'ını gerçekleştiren Avrupa, özel ürünlere yönelik taahhüdü nedeniyle pazar payı açısından lider üreticidir. Ancak sektör, bu bölgedeki üretim maliyetlerinin çok daha düşük olması nedeniyle geçtiğimiz yıllarda yavaş yavaş Asya'ya kaymıştır. Dünya boya pazarındaki Çin ve Hint paylarının ise sırasıyla % 25 ve % 6 olduğu tahmin edilmektedir [Bafana et al., 2011].

Elektronlar, aktifleşmeleri için enerji kaynağı olan ışınların bir kısmını absorbe ederken bir kısmını yansıtır. Bir cisim üzerine düşen ışığın tamamını yansıttığında beyaz, tamamını absorplayarak hiç yansıtmadığında ise siyah görünmektedir. Cisim üzerine düşen ışıktan bir kısmını absorplayarak bir kısmını yansıttığında, yansıyan ışınların dalga boylarına göre bir renkte görülür. Yansıyan kısım belirli dalga boylarında renk olarak algılanır. Bu algılama, ışığın maddeler üzerine çarpması ve kısmen soğurulup kısmen yansması nedeniyle çeşitlilik gösterir ve bu durum renk tonu olarak adlandırılır. Grabe ve Lieberman yaptıkları çalışmalar sonucu organik bileşikler doymamış karakterde olduklarında renkli göründükleri sonucuna varmışlardır [Gräbe and Liebermann, 1868]. Renkli organik bileşiklere hidrojen eklenildiğinde rengin kaybolduğunu, aynı bileşiklerden hidrojen koparıldığında ise rengin tekrar ortaya çıktığını görmüşlerdir. 1876 yılında Witt tarafından yapılan ayrı bir çalışma ise kromofor gruplar teorisini gündeme getirmiştir. Bu teoriye göre bir bileşiğin renkli olması, doymamış karakterde nitrozo ($-N=O$), nitro ($-NO_2$), karbonil ($>C=O$), azo ($-N=N-$) gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil ($-OH$), amino ($-NH_2$) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşimine dayanmaktadır [Başer ve İnancıcı, 1990]. Sentezlenen boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren aromatik moleküller bulunmaktadır ve çift bağlardaki elektronlar mor ötesi ışınlarını kolaylıkla absorbe edebildiklerinden bu aromatik moleküller tek başlarına renksiz görünmektedirler. Bu moleküllere, aromatik çekirdekleri vasıtasıyla mor ötesi ışınlar bölgesindeki ışınları görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli grupların bağlanması ile renk meydana gelir. Organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlara kromofor denir. Çift bağ içeren kromofor

gruplar ışığı absorplayarak boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Kromofor gruplara oksokrom denilen birinci dereceden süstitüentlerin ve antioksochrom denilen ikinci dereceden süstitüentlerin bağlanmasıyla hem genelde soluk renkli olan kromojen yapıların rengi koyulaşır hem de liflere karşı bir afinite kazanarak boyarmadde niteliği taşır. Kromofor ve oksokrom grupları taşıyan bileşiklere ise kromojen adı verilir [Satake and Mido, 1995]. Boyarmaddelerde rastlanan kromofor (renk verici) ve oksokrom (renk arttırıcı) gruplar Tablo 2.1’de verilmektedir [Başer ve İnancı, 1990].

Tablo 2.1: Kromofor ve oksokrom gruplar.

Kromofor Gruplar (Renk verici)		Oksokrom Gruplar (Renk arttırıcı)	
—N=N—	Azo	NH_2	Amino
>C=O	Karbonil	NHR	Süstitüye amino
		NR_2	
—N(=O)—	Nitro	OH	Hidroksil
		SH	Tiyoalkol
>C=C<	Etilen	OCH_3	Metoksi
>C=NH	Karbamino	SO_3H	Sülfonik asit
>C=S	Tiyokarbonil	$\text{O—C}_6\text{H}_5$	Fenolik
—N=O	Nitrozo		

Sentetik boyarmaddeler, tekstil başta olmak üzere birçok endüstri sektöründe yoğun bir biçimde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde 10000’den fazla ticari organik boyarmadde kullanılmaktadır [Singh, 2002]. Tekstil endüstrisinde boyarmadde tipine bağlı olarak elyafa bağlanmayan boyaların oranı % 50’ye yakındır. Boyarmaddeler lif veya elyaf üzerine Van der Waals, hidrojen, elektrostatik gibi bir veya birkaç çeşit fiziksel bağla bağlanabilirler. Bu durum boyarmaddenin kimyasal yapısına göre farklılık gösterir. En güçlü boyarmadde-elyaf bağlanması reaktif

boyarmaddelerde olduğu gibi kovalent bağlarla kimyasal bağlanmanın gerçekleşmesi ile meydana gelmektedir [Aspland, 1997].

Boyarmaddeler özünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre birkaç farklı şekilde sınıflandırılmaktadırlar.

2.1.1. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma

Boyarmaddeler özünürlüklerine göre suda çözünen ve özünemeyenler olarak iki gruba ayrılırlar.

- Suda çözünebilen boyarmaddeler: Bu moleküller en az bir adet tuz oluşturabilen iyonik grup taşımaktadırlar. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılırlar; anyonik, katyonik ve Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler. Anyonik boyarmaddeler suda çözünen grup olarak sülfonik, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Katyonik boyarmaddeler bazik grup ($-\text{NH}_2$) asitlerle tuz bulundururlar. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler ise hem asidik hem de bazik gruplar içerir ve boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmaddeler gibi davranış gösterir.
- Suda çözünemeyen boyarmaddeler: Tekstil ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeler çeşitli gruplarda isimlendirilirler; organik çözücülerde çözünen; substratta çözünen; geçici çözünürlüğü olan; polikondensasyon; elyaf içerisinde oluşturulan; pigment boyarmaddeler.

2.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Boyarmadde uygulayıcıları genellikle boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, hangi yöntemler ile elyafı boyayabildiklerine dikkat ederler. Bu nedenle boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması oldukça önemlidir. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler genel olarak asidik, bazik, reaktif, direkt, dispers, küpe, kükürt, mordant, metal-kompleks, azoik, pigment ve vat boyarmaddeler olmak üzere sınıflandırılırlar [Venkataraman, 1971]. Tekstil boyarmaddelerinin bir kısmının boyama özelliklerine göre sınıflandırılması Tablo 2.2’de verilmiştir.

Bu boyarmaddelerden en yaygın olarak kullanılanları bazik, asidik, dispers, direkt ve reaktif boyarmaddelerdir. Direkt ve reaktif boyarmaddelerin özellikle

pamuklu kumaşlarda kullanılması, atıksuların kirlilik yükünü arttırmaktadır. Bu durum pamuk lifine karşı afinitelerinin düşük olmasından kaynaklanır. Pamuk liflerinin negatif yüzey yüklerinden oluşması anyonik boyaları itmesi ile sonuçlanır ve boyarmadde tüketimi artar. Bu durum işletmelerde yüksek konsantrasyonlarda elektrolit ilavesi (sodyum klorür, sodyum sülfat), boyarmadde çözeltisinin sıcaklığının arttırılması ve boyama işleminin uzatılması ile giderilmektedir. Boyama işlemi sırasında yüksek konsantrasyonlarda elektrolit kullanılmasının sonucu pamukta oluşan negatif yüklerin etkisi azaltılmaktadır. Böylece boyarmaddenin çözünürlüğü azaltılarak, durulama ve yıkama haslıkları arttırılmaktadır. Dolayısıyla bu tarz kumaşların boyama işlemleri sonucunda fazla miktarda kimyasal madde kullanımının yanı sıra atıksuların çevresel yükleri de artmaktadır [Reife and Freeman, 1996]. Bu çalışmanın konusu açısından da önemli olmaları nedeniyle direkt ve reaktif boyarmadde türleri hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

Tablo 2.2: Boyama özelliklerine göre boyar maddeler.

Sınıf	Kimyasal yapısı	Uygulandığı elyaf	Uygulama yöntemi	Sebebi olduğu atıksuyun bileşimi
Asidik	Azo, antrakinon, ksanten, nitro	Naylon, yün, ipek, modifiye akrilik	Organik asitlerin tuzlarıdır ve boyar madde ile elyaf arasında iyonik bağ gerçekleşir.	Boyar madde, sodyum sülfat, amonyum sülfat, yüzey aktif madde, asetik asit, sülfirik asit
Bazik	Siyanin, azo, azin, ksanten, oksazin, antrakinon	Modifiye naylon, polyester	Renkli kısmı katyon halindedir ve elyafın anyonik kısımlarına iyonik bağ ile bağlanır.	Boyar madde, sodyum asetat, sodyum karbonat, amonyum asetat, yüzey aktif madde
Direkt	Azo, fitolasiyanin, oksazin	Pamuk, viskon, rayon, suni ipek, yün, naylon	Sülfonik ve karboksilik asitlerin tuzlarıdır ve ön işleme ihtiyaç duyulmadan elyafa direkt çektirilir	Boyar madde, sodyum sülfat, sodyum karbonat, yüzey aktif madde
Reaktif	Azo, antrakinon, fitolasiyanin, oksazin	Pamuk, yün, ipek, naylon	Boyar maddenin sıcaklık ve pH etkisi altında, boyar maddedeki reaktif grup ile elyaftaki fonksiyonel grup arasındaki kovalent bağ ile gerçekleşir.	Boyar madde, sodyum hidroksit, sodyum fosfat, sodyum hidrokarbonat, sodyum sülfat, üre, yüzey aktif madde
Dispers	Azo, antrakinon, nitro	Polyester, poliamit, naylon, asetat, akrilik	Boyar maddenin elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmesi ve elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleştirilir.	Boyar madde, hidrosülfid, yüzey aktif madde, çeşitli taşıyıcılar
Pigment	Azo, dioksazin, antrakinon	Tüm elyaf çeşitleri	Bağlayıcı bir madde ile elyaf üzerine bağlanır.	Pigment, amonyum, sodyum alginat, reçine, mineral yağlar
Naftol/azoik	Azo	Pamuk, suni ipek, selüloz, asetat, polyester, keten	Boyar madde afinitesi ile önce elyafa emdirilir, daha sonra ikinci bir bileşenle tepkimeye sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülür.	Boyar madde, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, sodyum nitrit, sodyum asetat, yüzey aktif madde

2.1.2.1. Direkt Boyar Maddeler

Direkt boyarmaddeler genellikle sülfonik asitlerin bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından birçoğu azo boyarmaddeler grubuna girer ve boyarmadde fonksiyonel grubu $-\text{SO}_3\text{Na}^+$ genel formülüyle ifade edilir. Boyarmadde molekülünde bulunan $-\text{SO}_3\text{Na}$ gibi anyonik polar gruplar ile suda çözünürler ve boyama işlemi sırasında, selülozlardaki primer alkol grupları ile boyarmaddedeki fonksiyonel gruplar ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ grupları) arasında H- köprüleri oluşur. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar.

Direkt boyarmaddeler, özellikle selülozik lifler için yüksek boyama eğilimi olan ve boyanmasında herhangi bir ön işlem gerektirmeden doğrudan boyama yapılabilen boyarmaddelerdir [Aspland, 1997]. Direkt boyarmaddelerin selülozik elyafa bağlanabilmesi için, yani boyarmaddenin elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlardaki boyarmadde konsantrasyonunun çok yüksek olması gerekir. Boyarmadde molekülleri Van der Waals kuvveti ile dipol kuvvetleri sayesinde birbirlerini çekerek kümeleşirler, aynı kuvvetler elyaf ile boyarmadde arasında bağ oluşmasını sağlar. Daha sonra boya molekülü elyaf içinde amorf bölgelere difüzyonlanır. Isı yükseldikçe amorf bölgelere difüzyon hızlanır. Bu dengeyi elyaf yönünde arttırmak için boya banyosuna tuz ilave edilir. Boyarmadde ile elyaf arasındaki bağlar zayıf olduğundan suya karşı dayanıklılığı sınırlıdır. Yıkama ve sürtmeye karşı olan bu zayıf haslıkları arttırmak için fiksator kullanılması gerekir. Fiksator, elyafın üzerine bir film tabakası ile sarar, böylelikle yıkama ve mekanik sürtünme gibi bir dış etkenlerle boyarmadde transferini önler. Kullanılan fiksatorların suya karşı dayanıklılığı sağlayabilmesinin yanında ekolojik şartlara da uygun olması gerekir. Bazı bakır kompleksli direkt boyarmaddelerin ışık haslıkları ise çok iyidir. Ancak bu boyarmaddelerin de kaynatma ve klor haslıkları düşüktür [Aspland, 1997].

Bu tip boyarmaddeler, selülozu nötral ortamda, yüksek sıcaklıkta ve tuz yardımıyla boyarlar ve elyafa olan afiniteleri bazik ve asit boyarmaddelerden daha yüksektir. Boyama metodu basittir, kısa sürede boyama yapılır ve böylelikle sonuçta elyaf çok yıpranmaz. Boyama işlemi sırasında kuvvetli pH değerlerine ihtiyaç olmaz. Bu özelliklerinin yanı sıra ucuz olmalarının da etkisi ile bu boyarmaddeler tekstil boyamacılığında önemlidir.

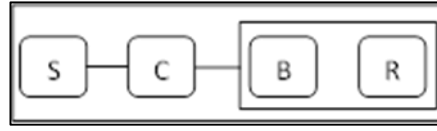
2.1.2.2. Reaktif Boyar Maddeler

1953 yılında yün için uygulanma ihtiyacı duyulan bir boyarmadde çeşidi araştırılırken reaktif boyarmaddeler bulunmuştur. Bu zamana kadar selülozun bir kimyasal ile ancak yapısını bozarak kovalent bağ oluşturacağı sanılıyordu. Selülozik elyafta parlak renk elde edebilmek için azoik ve bazik boyarmaddeler kullanılırdı. Fakat azoik boyarmaddelerin renk çeşidi az, bazik boyarmaddelerin ise haslıkları düşüktür [Aspland, 1997]. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da yaygın olarak kullanılırlar. Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturdıklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksektir.

Reaktif boyarmaddeler yüksek oranda suda çözülen hidroliz olan boyalardır. Kumaş yüzeyine kovalent bağlarla bağlanırlar. Bu oluşum alkali ortamda gerçekleşir. Boya uygulandıktan sonra kumaşın yüksek ısıda buharlamaya tabi tutulması, boyarmaddenin kumaşa bağlanmasına (fikse olmasına) yardımcı olur. Oluşan kuvvetli bağ sonucu reaktif boyarmaddelerin yıkama, sürtme ve ışık haslıkları çok iyidir [Aspland, 1997]. Bunun yanında reaktif boyarmaddeler ile yapılan boyamanın istenilen verimde gerçekleşmesi, elyaf ve boyarmadde arasındaki kovalent bağın kararlılığına yani yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olmasına da bağlıdır.

Bütün kromoforu taşıyan moleküller çoğunlukla azo, antrokinon ve ftolasiyanin türevleridir ve boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini ve reaksiyon hızını bu grup tayin eder. Reaktif boyarmaddelerin ortak özelliği, hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de boyarmadde molekülünün çözünürlüğünü sağlayan grup içermeleridir. Reaktif boyarmaddeler ile selülozun hidroksil grubu, poliamid liflerinin amid grubu, yünün amino grubu kovalent bağlarla bağlanmaktadır.

Parlak renklere sahip olan reaktif boyarmaddeler basit yapıları sonucu spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. Reaktif bir boyarmaddenin şematik yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir [Clarke and Anliker, 1980].



Şekil 2.1: Reaktif boyarmaddelerin şematik yapısı (S: Suda çözünen grup, C: kromofor grup, B: Köprü görevi yapan grup, R: Reaktif grup).

Şekil 2.1’de S ile gösterilen kısım boyarmaddenin suda çözünebilir olmasını sağlayan gruptur. Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1 ila 4 adet arası sülfonik asit grubu bulunur. C grubu moleküle renk veren gruptur (kromofor grup). Reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak çeşitli kimyasallar görülür. Genelde, sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddeler basit monoazo, mor, koyu kırmızı ve lacivert renkleri bakırlı mono ve diazo, parlak ve açık mavi renkleri ise atrakinon ve ftolasiyanin türevleri yapılarındadır. B kısmı reaktif grup taşıyan köprü bağlarıdır. Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan $-NH$, $-CO$, $-SO_2$ gibi gruplardır. Köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasını önlemesidir. R ise reaktif grubu temsil etmektedir. Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Selülozda hidroksil, yün ve ipekte amino grup, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol grupları, poliamidde ise birkaç tane uç amino grup ve karboksil grupları reaktif gruplar ile reaksiyon verebilen fonksiyonel gruplardır.

Ticari reaktif boyarmaddeler monoazo, diazo ve poliazo reaktif boyarmaddeler olarak bulunabilirler. Azo boyarmaddelerinde reaktif grup, diazo grubuna veya köprü grubuna bağlanabilmektedir.

Reaktif boyarmaddeler selülozun hidroksil ($-OH$) grupları ile kovalent bağ oluştururlar. Selülozun bazik ortamda reaksiyona girme eğilimi arttığından dolayı çözelti ortamının bazik olması istenir. Boyama işlemlerinde, genellikle sodyum karbonat (soda), sodyum bikarbonat, sodyum hidroksit gibi kimyasallar kullanılarak çözeltinin pH değeri 8-12 arasına getirilmektedir [Aspland, 1997]. Bazik ortamın sağladığı bir diğer avantaj ise reaksiyon sırasında meydana gelen HCl’nin liflere zarar vermesine engel olacak bir forma dönüşmesidir. Tüm bunların yanında reaktif boyarmaddeler, reaktif gruplarının suyun hidroksil grupları ile de tepkimeye girmesi ile hidroliz olurlar ve bu ne kadar istenmeyen bir durum olsa da kaçınılmazdır. Hidrolize uğrayan boyarmadde lif ile reaksiyona girme isteğini kaybederek lif yüzeyine mekanik olarak tutunmaya yönelir. Bu durum boyama sonrası yaşı haslıkların

düşmesine sebep olur ve boyama verimi düşer. Bu problemin minimum seviyede yaşanması için boyarmaddenin lifler tarafından bir an önce alınmasının sağlanması gerekmektedir. Hidrolize uğrayan boyarmadde miktarı genellikle %15 ile %40 arası değişmektedir [Başer ve İnanıcı, 1990]. Hidrolizin artması sıcaklığa, ortamın baziklik özelliğine ve yüksek flotte (ilave kimyasal içerikli çözelti) oranına bağlıdır. Bu nedenle düşük flotte oranında çalışılmalı ve gerekli baz ortama en son dozajlanmalıdır.

Reaktif boyarmaddelerin diğer boyarmaddelere göre sahip olduğu avantajlar, bu boyarmaddelerin tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Bu avantajlar arasında yüksek yıkama ve ışık haslıkları, geniş renk spektrumu, yüksek tekrarlanabilirlik, basit ve kolay boyama işlemi, birden fazla renk ile boyama için uygunluğu, basit ve hızlı uygulama teknikleri ve ekonomik açıdan uygunluğu yer almaktadır. Reaktif boyarmaddelerin dezavantajları ise klor haslıklarının ve bazik çözeltilere olan haslıklarının iyi olmaması sebebi ile merserize, soda kaynatma, ağartma gibi işlemlerin uygulanması gerekli olan kumaşlarda kullanılamamaları, bazik işlemlerde bir kısım boyarmaddenin hidroliz sebebi ile lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybedebilmesidir. Ayrıca kimi zaman işlem sonrasındaki ard işlemlerin uzun ve zaman alıcı olabilmesi de bir diğer dezavantajdır ve bu durum önemli bir maliyet ve su ve atıksu problemlerini de beraberinde getirebilmektedir.

2.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

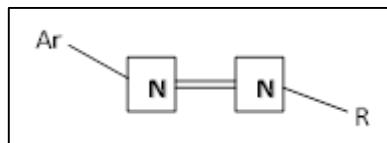
Boyarmaddeleri kimyasal yapılarına göre sınıflandırmanın birçok avantajı vardır. Boyarmaddenin bağlı olduğu grup belirlenerek karakteristik özelliği anlaşılmaktadır. Boyarmaddeler, moleküllerinin temel yapısı veya kromojen kısmı dikkate alınarak kimyasal yapılarına göre 7 ayrı grupta sınıflandırılmışlardır [Başer ve İnanıcı, 1990]: Azo boyarmaddeler; Kükürt boyarmaddeler; Nitro ve nitrozo boyarmaddeler; Polimetin boyarmaddeler; Arilmetin boyarmaddeler; Aza (18) annulen boyarmaddeler; Karbonil boyarmaddeler (Antrakınon ve İndigo boyarmaddeleri).

Tekstil endüstrisinde, kimyasal yapılarına göre çoğunlukla kullanılan boyarmaddeler azo boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddelerini ise antrakınon boyarmaddeler takip etmektedir. Bu çalışmanın konusu açısından önemli olması nedeniyle azo boyarmaddeleri hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

2.1.3.1. Azo Boyarmaddeler

Çift bağla bağlanmış bir azo grubuna, iki organik molekülün ayrıca bağlanması ile meydana gelen organik bileşiklere azo bileşikleri denilmektedir. Bu organik bileşiklerin temelini oluşturan azo grupları ışığı absorplayarak içlerinde bulundukları bileşiği renklendirirler [Waring and Hallas, 1990]. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz, tüm azo boyarmaddeler sentetik olarak elde edilirler [Başer ve İnancı, 1990]. Geniş renk spektrumlarına sahip olan azo boyarmaddelerin renk şiddetleri düşüktür. Işık ve yaş haslıkları da iyi olan azo boyarmaddelerin sönümlenme katsayıları yüksektir [Bafana et al., 2011]. Basit sentezlenme prosedürlerinin yanı sıra, başlangıç malzemesinin değiştirilebilmesinde sınır olmaması çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilmesini sağlamaktadır. Organik boyarmaddeler arasında önemli yere sahip olan azo boyarmaddeler sentezlenen tüm boyarmaddelerin yarısını oluşturmaktadır ve tekstil, gıda, kâğıt, baskı, deri ve kozmetik endüstrilerinde ağırlıklı olarak kullanılan sentetik boyarmadde türüdür [Waring and Hallas, 1990].

Azo grubu boyarmadde grupları, küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki tüm boyarmadde yapılarında görülebilmektedir. Azo gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanırlar [Başer ve İnancı, 1990]. Karbon atomlarından bir tanesi aromatik veya heteroksilik halka, bir diğeri enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilmektedir. Şekil 2.2’de gösterilen azo boyar madde gruplarında, Ar aromatik veya heteroksilik halkayı; R ise aril, heteroaril veya enolleşebilen alkili ifade eder.



Şekil 2.2: Azo boyar madde kromofor yapısı.

Boyarmaddenin yapısında bir adet azo grubu varsa monoazo, iki adet azo grubu varsa diazo, üç adet azo grubu varsa triazo boyarmaddesi olarak isimlendirilir. Azo grupları üç veya daha fazla ise genel olarak poliazo boyarmaddesi de denilmektedir. Ticari olarak üretilen azo boyarmaddelerinin büyük çoğunluğu monoazo boyarmaddeleridir [Başer ve İnancı, 1990].

Azo boyarmaddelerinin farklı sentezlenme yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler azo grubunun oluşturulmasına dayananlar ve içerisinde azo grubu bulunduran bileşiklerin kullanımına dayananlar olmak üzere iki ana başlıkta toplanmaktadır. Kenetlenme (bağlanma) reaksiyonu, aminlere nitro bileşiklerinin katılması, nitro bileşiklerinin indirgenmesi ve amino bileşiklerinin oksidasyonu olmak üzere 4 adet azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemi bulunmaktadır. Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri ise korunmuş amino gruplarının açılması, amino azo bileşiklerinin açılmesi, fenolik hidroksil gruplarının açılması veya alkilenmesi ve metal - kompleks oluşturulmasıdır [Christie, 2015].

Azo boyarmaddelerin molekülündeki azo grupların sayısı arttıkça ve benzen türevleri yerine naftalin türevleri kullanıldığında ve $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-CH_3$ ve halojenler gibi grupların sayısı artırıldığında renk şiddeti de artmaktadır. Azo boyarmaddelerin molekül yapılarında sülfö grupları bulunduğunda ise asidik özellikleri artmaktadır. Sülfö grupları azo boyarmaddelerin yapılarında Na, Ba, veya Ca tuzları olarak yer almaktadır. Sülfö ve karboksil grupları olmayan bu boyarmaddeler suda çözünürlüklerini kaybederler [Murray, 1985].

2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Tekstil sektörü tüm dünyada en önemli üretim sektörlerinden biri olmasına karşın, en fazla atıksu üreten sektörlerin de başında gelmektedir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksu miktarının yaklaşık 40-65 L atıksu/kg ürün olduğu tahmin edilmektedir [Manu and Chaudhari, 2002]. Bu atıksular miktar ve karakteristik özellikleri açısından oldukça değişkenlik göstermektedir. Bunun başlıca sebebi endüstrinin farklı proses basamaklarında kullanılan farklı organik bileşenli ve/veya diğer kimyasallar ve farklı boyarmadde tipleri olsa da her geçen gün gelişen prosesler ve uygulanan teknolojilerdeki yenilikler de atıksuların bileşimini etkilemektedir [Reife and Freeman, 1996].

Tekstil sektöründeki proses adımları işleme giren ürünün pamuk, yün veya sentetik elyaf olmasına göre değişkenlik göstermektedir ve her bir işlemde kullanılan kimyasallar atıksuyun kompozisyonunu belirlemektedir.

Dokuma öncesinde, ipliklerin dokuma sırasında korunmasını sağlamak amacı ile sürtünme ve gerilmeye karşı güçlendirmesini sağlayan haşıllama adımı doğal ve yapay kaynaklı haşıl maddeleri kullanılmaktadır. En çok kullanılanlar, nişasta ve türevleri, selüloz ve türevleri ve tutkal, jelatin gibi doğal kaynaklı haşıl maddeleri ile stiren maleik asit kopolimerleri, polivinilalkoller, poliakrilatlar gibi yapay kaynaklı haşıl maddeleridir. Bu prosesten kaynaklanan atıksular yüksek konsantrasyonda KOİ, BOİ ve AKM içerirler. Haşıllama prosesinde kullanılan kimyasallar daha sonra haşıl sökme adımı uzaklaştırılırlar. Alkali çözeltilerin kullanılarak yıkama yapıldığı bu prosesten kaynaklanan atıksulardaki kirletici kaynağı, yine haşıl maddesi olarak kullanılan malzemelerdir ve tekstil atıksularının BOİ₅ yükünün neredeyse yarısının sebebidir [Patel and Vashi, 2015].

Elyaf, ham halinde bulunan yağ, vaks, mineral gibi safsızlıklarından giderilmesi amacı ile su veya solventler ile yıkanmaktadır. Yıkama prosesinde kullanılan kimyasallar arasında deterjanlar, sabunlar, yüzey aktif maddeler, köpük gidericiler, yağlayıcılar yer almaktadır. Meydana gelen atıksu yüksek KOİ ve katı madde içeriğine sahiptir. Bu prosesten kaynaklanan atıksuyun karakterizasyonu yıkanan elyaf çeşidine göre ciddi değişiklik göstermektedir. Örneğin, yünün yıkanması tekstil endüstrisinde kirlilik yükü en fazla olan basamaklardan biridir. Çünkü, ham yünün safsızlığı (yün yağı, katı madde, dışkı) ağırlıkça yaklaşık % 30 ile % 70 arasında olabilmektedir.

Tüm elyaf çeşitlerine uygulanan ağartma işleminde yaygın olarak kullanılan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit kimyasalları ile istenmeyen renklerin giderilmesi amaçlanmaktadır. Bu adımda oluşan atıksuyun BOİ içeriği düşük, katı madde konsantrasyonu ise yüksektir.

En yoğun su tüketiminin gerçekleştiği proseslerden biri olan boyama işleminde elyaf renklendirilir. Yüksek konsantrasyonlarda renk içeren atıksular, boyama prosesine bağlı olarak metal, tuz, sülfür, formaldehit gibi çeşitli kimyasalları da içerirler. Kullanılan kimyasal maddelerin yoğunluğu ve toksik etkilerinden dolayı bu prosesten kaynaklanan atıksuların biyolojik arıtılabilirliği çok zordur. Tekstil endüstrisi atıksularının metal, tuz ve renk içeriğinin neredeyse tamamı boyama prosesinden kaynaklanmaktadır. Boyama proseslerinde çoğunlukla kullanılan kimyasal maddeler, kullanım amaçları ile birlikte Tablo 2.3'de sunulmuştur.

Tablo2.3: Boyama proseslerinde kullanılan kimyasal maddeler ve fonksiyonları.

Kimyasal madde		Boyama prosesindeki fonksiyonu
Sınıfı	İsmi	
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat Sodyum nitrat Magnezyum sülfat	Boyarmaddenin tekstil materyaline geçirilmesi, Tekstil materyalinin zeta potansiyelinin nötralizasyonu, Yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit (organik) Sülfürik asit (mineral)	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat Sodyum bikarbonat	pH kontrolü, Reaktif boyarmaddeler ile boyanan tekstil materyali için aktivatör
Tamponlar	Sodyum fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	Etilen diamin tetraasetikasit (EDTA)	Kompleks sertlik sağlama, Yavaşlatıcı, Boyama uygulamasını düzenleme.
Dispers edici/düzgünleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Dispers boyarmaddelerde, Boyaları dağıtma, boyama uygulamasını düzenleme
Oksitleyici	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma Arta kalan boyarmaddelerin çıkarılması
İndirgeyici	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Vat ve kükürt boyarmaddelerde, Reaksiyona girmemiş boyarmaddenin uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Absorpsiyon artırıcı

Ayrıca boyarmaddenin tekstil materyaline tutunmasını arttırmak amacı ile yapılarında bakır, krom, kobalt gibi ağır metaller bulunabilmektedir. Dolayısıyla bu prosesten çıkan atıksularda bir miktar ağır metal içeriğine de rastlanmaktadır.

2.2.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakteristiği ve Çevresel Etkileri

Tekstil endüstrisi, teknolojik yenilikler ile elde edilen ürün yelpazesini genişletmiş, bununla beraber atıksuların deşarj edildikleri noktalarda alıcı ortamlar açısından önemli çevresel problemlere sebep olmuştur. Oluşan atıksuların miktar ve karakteristikleri özellikle işleme giren ürünün pamuk, yün veya sentetik elyaf olmasına göre oldukça değişkenlik göstermektedir. Çünkü, farklı elyaf tiplerine uygulanan proses adımlarındaki değişiklik, kullanılan kimyasalları ve su miktarını da bir hayli değiştirmektedir. Tekstil atıksularının karakterizasyonunun belirlenmesi için çoğunlukla pH, sıcaklık, renk, KOİ, BOİ, AKM, TKM, azot, yağ-gres, kükürt içeriği gibi parametrelerin analizlerinin yapılması gereklidir. Tekstil atıksuları karakteristiğini tüketici siparişı ve moda bile etkileyebilmektedir. Üreticiye gelen talep, üretimde kullanılacak olan boyarmadde tipini, konsantrasyonunu, beraberinde kullanılması gereken yardımcı kimyasalları dahi etkileyerek, atıksu karakteristikleri günlük hatta saatlik değişkenlik bile gösterebilmektedirler [Yusuf, 2018].

Proseslerde kullanılan kimyasal maddelerin dışında elyaflardaki safsızlıklar sebebi ile de proseslerde kullanılan sular kirlenmektedir. Örneğin, yün elyaf kullanılan proseslerin atıksularında, kimyasal maddelerin sebep olduğu kirleticiler dışında, saman, diken, toprak, kum, organik asit ve yağlar da bulunur. Bu atıksular yüksek miktarda askıda katı madde içeren koyu renkli, bulanık ve alkali seviyesi çok yüksek atıksulardır. Yine yün elyaf kullanımı tekstil endüstrisinin en önemli yağ ve gres kaynaklarındanır [Patel and Vashi, 2015]. Yün işlemeciliğinde, ipliklerin birbirine yapışmaması için zeytin, yer fıstığı gibi birinci sınıf yağlar veya olein yağı gibi yağlar kullanılabilir. 6000 mg/L'ye kadar rastlanan yağ ve gres konsantrasyonu, diğer elyaflar kullanıldığında 20 mg/L'den düşük konsantrasyonlarda da görölmektedir [Bahar, 2011].

Tekstil endüstrisi atıksularında sıkça karşılaşılan kirletici parametrelerden biri de kuşkusuz kükürt içerikli kirleticilerdir. Kullanılan boyarmaddelerin kükürt içerikli olmasının yanı sıra, proses adımlarında kullanılan sülfatlı kimyasallar maddelerin miktarı da oldukça fazladır.

Sektörden kaynaklanan atıksuların en büyük problemlerinden biri kuşkusuz renk içeriğidir. Boyarmaddelerde boyama prosesi sırasında % 2 ile % 50 arasında kayıp yaşandığı belirtilmiştir [Bafana et al., 2011]. Örneğin, reaktif boyarmaddelerin suda

hidrolizleri kolay olduğundan proses çıkışında kumaşa geçmeden suda kalan boyarmadde miktarı başlangıçta ilave edilenin neredeyse % 40'ına ulaşmaktadır [Manu and Chaudhari, 2002; Şen and Demirer, 2003]. Boyama prosesinden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonu için genel bir değerlendirme yapılmış Tablo2.4'te sunulmuştur [Correia et al., 1994]. Bu tabloda yapılan değerlendirme reaktif boyarmaddenin pamuklu elyafa uygulanmasını içermektedir. Farklı elyaf tiplerine uygulandığında pH aralığı 6-12 arasında değişebilmekte, BOİ konsantrasyonu 500 mg/L'ye, AKM konsantrasyonu ise 190 mg/L'ye ulaşabilmektedir. Ayrıca reaktif boyarmaddelerin kullanıldığı boyama prosesi çıkış sularında 26000 mg/L kadar klorür konsantrasyonu bulunabilmektedir.

Tablo2.4: Boyama atıksularının karakteristikleri.

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk (ADMI)	BOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	AKM (mg/L)	ÇKM (mg/L)	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
½ Metal kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazık	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif	Pamuklu	1390-3890	0-102	150-230	9-32	691-12500	9.1-11.2
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers	Polyester (yüksek sıcaklık)	1245	198	360	76	1700	10.2

Tekstil endüstrisi başta olmak üzere çeşitli endüstri kollarında kullanılmak için üretilen sentetik boyarmaddelerin yaklaşık % 10'u fabrikaların arıtma tesisleri çıkışlarından alıcı su ortamlarına deşarj edilmektedirler [Mahdavi Talarposhti et al., 2001; Sponza et al., 2000]. Boyarmaddeler doğada gerçekleşen kimyasal, fotokimyasal veya biyokimyasal bozunmalara karşı dirençli olduklarından, alıcı ortamlarda inatçı ve kalıcıdır. Boyarmadde içeren bu atıksular hem ışık geçirgenliğini azaltarak alıcı ortamlardaki biyolojik aktiviteleri (fotosentez) engellemekte hem de estetik görünümü bozmaktadır. Işık geçirgenliğinin azalması ile çözülmüş oksijen seviyesinde düşme olur ve bu durum suda yaşayan canlılar arasındaki dengeyi bozar. Metal ve klorlu iyonlar sudaki canlılar üzerinde toksik etki

yaratırken, fenol gibi organik maddeler tat ve koku oluşumuna da sebep olmaktadır [Christie, 2007; Yusuf, 2018].

Azo boyarmaddeler tekstil sektöründe en çok tercih edilen boyarmadde sınıfıdır ve bu boyarmaddelerin toksik risklerinin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Azo grubundaki serbest amino grupları indirgenerek çift azo bağlarının kırılması ile canlılar üzerinde toksik etkileri (mutajenik ve karsinojenik) olan aromatik aminlere dönüşmektedir [Brown and De Vito, 1993]. Azo bağlarının indirgenmeleri ile oluşması muhtemel bileşikler arasında benzinin aromatik amin, o-toluidin ve fenilendiamin yer almaktadır [Reife and Freeman, 1996]. Memeli canlıların çeşitli organlarında indirgenebilen amino grupları, aromatik aminlere dönüştükten sonra bağırsakta tutunabilirler. Mutajenik etkileri ise moleküler yapılarına göre değişkenlik göstermektedir. Bazı anilin yapılarıdaki boyarmaddeler, düşük konsantrasyonlarda bile balıkların organizmalarında birikme yaparlar, hatta balıklar üzerinde gözle görülür bir renk değişimine sebep olurlar [Christie, 2007].

Alıcı ortamlar için tehdit unsuru olan boyarmaddelerden bir diğeri indigo boyarmaddeleridir ve bu boyarmaddeler de tekstil sektöründe azımsanmayacak kadar kullanılmaktadır. Kot ve diğer mavi kumaşların boyanması için kullanılan indigo boyarmaddeleri suda çözünmeyen bir yapıdadır. Bu boyarmadde grubunun kullanılması ancak indirgenerek suda çözünebilir hale getirilerek mümkündür. İndirgeyici maddelerin kullanıldığı proseslerin sonucu oluşan atıksularda, mikrobiyal faaliyetleri engelleyecek miktarlarda sülfat, sülfat, tiyosülfat ve ditiyonit bulunabilmektedir [Sponza et al., 2000].

Tekstil endüstrisi atıksularının yüzeysel su kaynaklarının kalitesini ciddi derecede bozması, diğer sanayilerin su teminini de sıkıntıya sokmaktadır. Deşarj edilen atıksuların yüksek tuz konsantrasyonları suyun kullanımını zorlaştırmaktadır. Ayrıca yüksek alkaliniteye sahip organik yüklü atıksular alıcı ortamlardaki oksijeni de tüketerek, dip kısımlarda anaerobik bir süreç başlamasına sebep olur. Bu durum suyun rengini ve kokusunu olumsuz yönde etkileyerek fiziksel özelliklerin bozulmasına sebebiyet verir [Slater, 2003].

Boyarmadde üretici ve tüketicilerindeki çevreye duyarlılığın ön plana çıkması, boyarmadde kalitesindeki artışı ve endüstrilerde kullanılan proseslerin geliştirilmesini beraberinde getirmiştir. Yeni teknolojilerin gündemde olduğu tekstil sektöründe, daha az yardımcı kimyasalın kullanıldığı proseslerin yanında tüketilen su miktarının da

azaltılması hedefler arasındadır. Sektörden kaynaklanan atıksuların alıcı ortama en az seviyede zarar verebilmesi için tüm bu atık azaltımı çalışmalarının yanında, yenilikçi alternatif arıtım teknolojilerine de ihtiyaç duyulmaktadır.

2.2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularını Arıtma Yöntemleri ve Deşarj Kriterleri

Günümüzde tekstil sektöründe kullanılan boyarmaddeler gelişen üretim teknolojileri ile ultraviyole ışınları, su, sabun, ter gibi faktörlere karşı çok dayanıklı üretilmektedirler. Azo, antrakinin ve indigo gibi yapılara sahip bu sentetik boyarmaddelerin arıtma tesislerindeki parçalanmaya karşı dirençleri de paralel oranda artmaktadır. Çünkü sektördeki üretim sonunda bu boyarmaddeleri içeren, mikrobiyal parçalanabilirliği oldukça zor, kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahip atıksular meydana gelmektedir [Murray, 1985].

Tekstil sektöründeki üretici firmaların değişkenlik gösteren proses adımları sebebi ile oluşan atıksuların özellikleri de bir hayli çeşitlilik göstermektedir. KOİ, renk, BOİ, tuzluluk gibi birçok kirletici parametrenin yüksek değerlerde seyrettiği tekstil endüstrisi atıksuları, karmaşık kimyasal yapısı ve çeşitliliği sebebi ile konvansiyonel arıtma prosesleri ile alıcı ortama deşarj edilebilecek seviyeye kadar arıtilamamaktadır. Çünkü tekstil boyarmaddelerinin çoğu dirençli aromatik yapılara sahiptirler ve parçalanmaları oldukça zordur. Tekstil atıksularının arıtımında karakteristik özelliklerine göre çeşitli fiziko-kimyasal (koagülasyon/flokülasyon, çöktürme, flotasyon, adsorpsiyon, iyon degistirici, membran prosesler, elektroliz), biyolojik arıtma (aerobik, anaerobik, anaerobik/aerobik, anoksik) veya kimyasal oksidasyon (ozon, hidrojen peroksit) metotları uygulanmaktadır [Cooper, 2008; Grau, 1991]. Özellikle reaktif boyarmaddelerin suda kolay hidroliz olmaları bu boyarmaddelerin konvansiyonel metotlar ile arıtilabilmelerini zorlaştırmaktadır.

Kimyasal koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme yöntemlerinde kireç, alüminyum sülfat, demir sülfat, anyonik polielektrolit gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Literatürde % 70'in üzerine çıktığı da görülen renk giderim verimleri atıksuyun değişken özelliği sebebi ile her zaman bu başarıyı yakalayamamaktadır. Bu proseslerin uygulanmaları basit olsa da kullanılan kimyasal miktarı, oluşacak olan çamurun bertarafı çoğu zaman ekonomik olmamaktadır. Son zamanlarda flokülasyonda kullanımları amacı ile düşük maliyetli ve toksik etkisi olmayan çitosan

gibi doğal polimerlere olan ilgi artmıştır [Bafana et al., 2011]. Boyarmadde gideriminde kimyasal koagülasyon yerine elektrokoagülasyon yöntemi de çalışılmakta fakat yüksek elektrik tüketimi sebebi ile ekonomik olmadığı düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada Levafix Orange boyarmaddesinin renk giderimi için 1 kg boyarmadde başına 1.8 kg alüminyum elektrot ve 35 kWh enerji tüketildiği saptanmıştır [Koby et al., 2006].

Adsorpsiyon arıtım prosesi, yatırım maliyeti, rahat işletilebilirliği ve toksik kirleticilere karşı problemsiz olması sebepleri ile diğer fiziko-kimyasal yöntemlere göre daha iyi gibi gözükmemektedir. Ancak bu proses, boyarmadde ve adsorbent madde arası etkileşim, adsorbentin yüzey alanı ve partikül boyutu, sıcaklık, pH, temas süresi gibi birçok fiziko-kimyasal faktörlerden etkilenmektedir [Gupta and Suhas, 2009]. Bunun yanında en sık tercih edilen adsorbent olan aktif karbon pahalı bir maddedir. Boyarmadde adsorpsiyonunda kauçuk veya kamıştan üretilen aktif karbonun etkili olduğu çalışmalara rastlanmaktadır [Reife and Freeman, 1996].

Ultrafiltrasyon veya nanofiltrasyon yöntemleri tekstil atıksularının arıtımı veya konsantre hale getirilmesi için kullanılmaktadır [Bafana et al., 2011; Yusuf, 2018]. Özellikle koagülasyon/flokülasyon yönteminden sonra uygulanan nanofiltrasyon proseslerinde kullanılan poliamit kompozit membranlar [Mo et al., 2008] ve alum ve kilden üretilen seramik membranlar [Bhattacharya et al., 2010] ile iyi derecede renk giderimi görülmektedir. Ancak geride kalan konsantre atık problem teşkil etmektedir. Ayrıca membranlar kirlenme ve tıkanmaları sebebi ile kısa ömürlüdürler. Dolayısıyla periyodik olarak yapılması gereken değişiklik prosesi ekonomik olarak uygulanamaz duruma getirmektedir.

Biyolojik arıtım prosesleri diğer arıtma prosesleri ile karşılaştırıldığında çoğunlukla en ekonomik alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır [Bafana et al., 2011]. Tekstil sektöründe kullanılan boyarmaddelerin çeşitliliği ve karmaşık molekül yapılarından dolayı biyolojik arıtım yöntemleri ile renk giderimi başarısızlık ile sonuçlanabilmektedir [Reife and Freeman, 1996]. Özellikle atıksularda kuvvetli renge sebebiyet veren reaktif boyarmaddeler kimi zaman aktif çamur arıtma tesislerinden girdikleri konsantrasyonlarda çıkabilmektedirler. Bunun sebebi klasik aktif çamur sistemlerinde boyarmadde gideriminin prensibinin biyolojik çamura adsorpsiyona dayanması ve reaktif boyarmaddelerin biyolojik çamura adsorbe olma yeteneklerinin çok düşük olmasıdır. Atıksuda bulunan toksik içerikli bileşikler biyolojik prosesler

için ana problemi oluştursa da, kimi zaman atıksu bu prosesler için önemli olan nütrient maddeler (N ve P) yönünden de eksiklik gösterebilirler. Aerobik sistemlerde tekstil atıksuyunun arıtımı sırasında karşılaşılan ana problemler arasında aerobik sistemlerde çamur kabarması, aşırı çamur üretimi, havalandırma için yüksek enerji ihtiyacı, anaerobik sistemlerde sülfat indirgenmesi, biyokütlerde birikim yapan dirençli organikler sebebi ile inhibisyon yer almaktadır [Işık and Sponza, 2004].

Kimyasal oksidasyon sodyum hipoklorit kullanılarak gerçekleştirildiğinde azo boyarmaddelerde bulunan amino grupları parçalanır ve azo bağlarına ayrılmasını sağlar. Literatürde yapılan bir çalışmada Orange II azo boyarmaddesinin gideriminde hipoklorit ilavesi potasyum ferrat veya potasyum permanganat kullanımından daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [Li et al., 2009a]. Fakat karsinojenik aromatik aminleri oluşturması sebebi ile boyarmadde gideriminde kullanımı tercih edilmemektedir.

Son zamanlarda yüksek oksitleme potansiyeline sahip olan hidroksil radikallerinin üretimini içeren ileri oksidasyon prosesleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Fakat bu yöntemler çok etkili olmalarına karşın çok pahalı ve ticari olarak ilgi görmemektedir [Bafana et al., 2011]. Tekstil atıksularından renk gideriminde ozon kullanımı da çalışmalar arasında yer almaktadır [Gould and Groff, 1987; Lin and Lin, 1991]. Ozon, membran teknolojileri, ultrases yöntemi, fotolitik yöntemler ile birlikte kullanıldığında iyi sonuçlar elde edilmiştir [C.G. Namboodri and Walsh, 1996; Gultekin and Ince, 2004; Gültekin and Ince, 2006; Koyuncu et al., 2001]. Fakat ozonun yarılanma ömrünün kısa olması sebebi ile gerekli ozon miktarı arttıkça maliyetin çok yükselmesi bu yöntemin uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır [Bafana et al., 2011]. Fenton prosesi ($\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2$) biyolojik arıtıma dirençli veya biyokütleye toksik etkisi olan atıksuların arıtımı için uygun bir yöntemdir. En büyük dezavantajı ise yüksek miktarlarda çamur oluşumu ve bu çamurun bertarafıdır. Demir yüklenmiş zeolitlerin kullanıldığı gibi heterojen fenton proseslerinde ise boyarmaddeler çözeltiye aşırı miktarlarda demir iyonları verilmeden arıtılabilmektedir [Aleksić et al., 2010]. UV ışığının Fenton prosesine uygulanması ile gerçekleştirilen foto-Fenton prosesi renk giderim ve mineralizasyon verimlerini oldukça arttırmaktadır. TiO_2 kullanılan fotokatalitik oksidasyona H_2O_2 ilavesi ile azo boyarmaddelerin fotodegradasyonu artmış ve % 100'e yakın renk giderimi ve mineralizasyon verimine ulaşılmıştır [Soutsas et al., 2010]. Bu prosesin dezavantajı ise yan ürün oluşturabilme potansiyelidir [Bafana et al., 2011].

Tüm sektörlerde olduğu gibi tekstil sektöründe de ana hedef şüphesiz kullanılan su ve kimyasal miktarının minimize edilerek oluşacak olan atıksuyun öncelikle azaltılması, oluşan atıksuyun ise tekrar kullanılabilir seviyelere kadar arıtılmasıdır. Bilimsel ve AR-GE çalışmaları bu yönde ilerlese de şu anki durumda birçok firma atıksularını alıcı ortamlara deşarj etmektedirler. Bu deşarjı ise Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 31/12/2004 yılında Resmi Gazete'de yayımlamış olduğu Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde ilgili deşarj kriterlerine göre yapabilmektedirler. İlgili yönetmelikte tekstil endüstrisi için belirlenmiş deşarj kriterleri "Tekstil Sanayii Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları" ismi ile tanımlanan tabloda sunulmuştur. Sektörün ürün yelpazesindeki genişlik, proseslerden kaynaklanan atıksulardaki çeşitliliğe sebebiyet vermektedir. Bu sebeple deşarj kriterleri 7 alt başlıkta kategorilendirilmiştir. Rekatif boyarmaddelerin de sıkça kullanıldığı "Pamuklu Tekstil ve Benzerleri"ne ait olan Tablo 2.5 aşağıda örnek olarak gösterilmiştir [ResGaz1, 2004].

Tablo 2.5: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği.

PARAMETRE	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	(mg/L)	250	200
Askıda katı madde(AKM)	(mg/L)	160	120
Amonyum azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Sülfit	(mg/L)	1	-
Yağ ve gres	(mg/L)	10	-
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır:RG-24/4/2011-27914) Renk	(Pt-Co)	280	260

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organik kirleticilerin parçalanması için yüksek oksidasyon potansiyeline sahip serbest radikallerin oluşturulması prensibine dayanan ve su ve atıksu arıtımında uygulanan etkin yenilikçi kimyasal yöntemlerdendir [Belgiorio et al., 2011]. Eşleşmemiş elektronlara sahip olan hidroksil radikalleri yüksek reaktivite gösterirler ve seçici değildirler. Sularda bulunan birçok organik kirleticilerin kimyasal oksidasyonunda kullanılan diğer oksidantlara (ozon, hidrojen peroksit, permanganat, klor vb.) kıyasla oldukça yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline ve kinetik hıza sahiptir. Hidroksil radikallerinin reaksiyon sabiti yaklaşık 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'dir [Farhataziz and Alberta, 1977]. İOPlerin genel amacı ve önemi, kirletici maddelerin giderilmesi sırasında oluşması muhtemel oksidasyon yan ürünlerinin ekotoksik risk oluşturmayan kendiliğinden ya da konvansiyonel arıtım yöntemleri ile parçalanabilen formda olmalarıdır. Tablo 3.1'de bazı önemli oksidantların oksidasyon potansiyelleri sunulmuştur [Parsons S.A., 2004]. En yüksek oksidasyon potansiyeli flor aittir, yüksek toksik etkisinden dolayı arıtım yöntemlerinde tercih edilmemektedir. Bu sebeple İOP ile elde edilen $\text{OH}^\bullet$ 'nin en güçlü oksidant olduğu kabul edilmektedir.

Tablo 3.1: Bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri.

Oksidant	Oksidasyon potansiyeli (eV)
Flor (F)	3.03
Hidroksil radikali ($\text{OH}^\bullet$)	2.80
Atomik oksijen ($\text{O}_2^\bullet$)	2.42
Ozon (O_3)	2.07
Hidroperoksil ($\text{HO}_2^\bullet$)	1.90
Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	1.78
Perhidroksil radikali ($^\bullet\text{OOH}$)	1.70
Permanganat İyonu (MnO_4^-)	1.68
Klorür Dioksit (ClO_2)	1.57
Hipokloröz Asit (HClO)	1.49
Klor (Cl_2)	1.36
Oksijen (O_2)	1.23
Bromür (Br)	1.09

OH radikallerinin oluşumunu sağlayan İOPleri, homojen ve heterojen prosesler; homojen İOP ise fotokimyasal homojen ve fotokimyasal olmayan homojen prosesler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: İleri oksidasyon prosesleri.

OH radikallerinin oluşturulması için uygulanan fotokimyasal olmayan homojen prosesler arasında yaygın olarak bilinen yüksek pH değerlerinde O_3 , O_3/H_2O_2 , Fenton proseslerinin yanında elektrokimyasal oksidasyon, ıslak oksidasyon, kavitasyon ve süperkritik su oksidasyonu gibi prosesler de sayılabilir. Ozonlama prosesinde pH değerinin 10'un üzerinde olması istenir. Bunun sebebi $pH > 10,3$ iken karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisinin bikarbonatlardan 20 kat daha fazla olmasıdır [Arslan et al., 2000]. Morötesi ışınlar ile fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda OH radikali üretimine dayanan homojen İOPleri ise H_2O_2/UV , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ ve foto-Fenton prosesleridir. H_2O_2/UV prosesinin istenen sonucu verebilmesi için gerekli olan UV ışığının enerjisi 280 nm'den düşük olmalıdır [Stefan, 2018]. UV ışığının etkisi ile H_2O_2 ısıtılma bozunmaya uğrayarak hidroksil radikalleri oluşturmaktadır. Alkali koşullar söz konusu olduğunda söz konusu ısıtılma bozunma

artmakta, oksidasyon verimi artmaktadır. Heterojen İOPler ise yarıiletken katalizörler ile UV ışınlarının bir arada kullanılmasına dayanan fotokatalitik oksidasyon prosesleridir. Çeşitli yüzeyler üzerine demir kaplanması ile gerçekleştirilen foto-Fenton prosesleri de heterojen İOP arasına girmektedir.

OH radikalleri ile sudaki organiklerin oksidasyonu;

- Birden fazla karbon karbon bağına sahip olan bileşiklere ve aromatik bileşiklere hidroksil katılması,
- Doymamış organik bileşiklerden hidrojen uzaklaştırılması,
- Elektron transferi (genellikle inorganikler üzerinde) olmak üzere 3 farklı mekanizma ile gerçekleşmektedir.

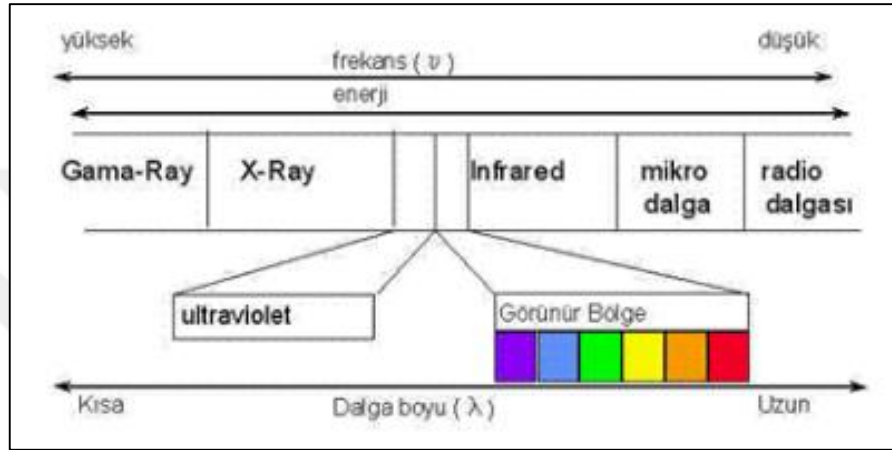
Oluşan organik radikaller, oksijen ile peroksi radikallerini oluşturmakta ve sonrasında oksidatif bozunma reaksiyonları ile CO₂, H₂O, inorganik tuzlar gibi son ürünlere kadar parçalanabilmektedirler [Legrini et al., 1993]. Hedef kirleticilerin giderilme verimleri kullanılan İOP'nin hidroksil radikali üretim verimi ile doğru orantılıdır [Belgiorno et al., 2011]. OH radikalleri ile organik maddelerin parçalanma verimini pH, sıcaklık, kullanılan kimyasalların konsantrasyonları ve kirletici maddeler ile oranları, atıksuyun içerdiği diğer organik ve inorganik bileşenler, fotokimyasal proseslerde UV ışığının türü ve oksidasyon reaktörünün özellikleri gibi parametreler yüksek derecede etkilemektedir [Stefan, 2018].

İOPler organik yükün azaltılması, mikrokirletici giderimi, biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, çamur arıtımı gibi hedefler doğrultusunda evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilecekleri gibi, doğal organik maddelerin giderilmesi, dezenfeksiyon yan ürünlerinin azaltılması, mikrokirletici giderimi, dezenfeksiyon, tat, renk, koku giderimi amaçları ile içme arıtma tesislerinde de kullanılabilirler.

3.1. Fotokimyasal Oksidasyon Prosesleri

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşebilmesi için ortama ışık kaynağının sağlanması gerekmektedir. Proses için gereken diğer maddeler, ışık kaynağının foton, atom veya elektronlara sağladığı kinetik enerji (fotoelektrik enerji) etkileri ile hidroksil radikali oluşturmaktadır.

Fotokimyasal proseslerde ışık, enerji paletleri (fotonlar) halinde yayılır ve bu fotonların bir dalga boyu ve frekansı vardır [Oppenländer, 2003]. Tüm radyasyon tiplerini içeren elektromanyetik tayf (spektrum), farklı ışıınım türevlerinin dalga boylarına veya frekanslarına göre spektrumdaki rölatif yerlerini ifade eder. Spektrumda yer alan tüm elektromanyetik radyasyon, Gama, X, ultraviyole (morötesi), visible (görünür), Infrared (kızılötesi), mikrodalga ve radyo dalgaları olmak üzere 7 türde incelenmektedir (Şekil 3.2) [Bolton, 2010].



Şekil 3.2: Elektromanyetik spektrum.

En kısa dalga boyu (0.00005 nm) ve en yüksek frekansa (5×10^{21} Hz) sahip olan Gama ışınları, 25 MeV ile en yüksek foton enerjisine sahipken, radyo dalgalarının 1 km dalga boyu ve 3×10^5 Hz frekans ile sahip oldukları foton enerjisi 1 neV'tur. Fotokimyasal proseslerde kullanılan ışık kaynaklarının dalga boyları 100nm ile 1000 nm arasındadır. 1000 nm dalga boyundan fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjileri kimyasal bir değişimi sağlayabilecek kadar yüksek değildir. 100 nm dalga boyundan düşük dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi ise iyonizasyona ve radyasyona neden olurlar [Boule et al., 2005]. Fotokatalitik proseslerde çoğunlukla ultraviyole (UV) ışık kaynağı kullanılmaktadır. UV radyasyonu, spektrumda yer alan X ışınları ile görünür ışınlar arasında yer almaktadır ve Güneş ışınlarının önemli bir kısmını oluşturmaktadır. 100 nm ile 200 nm arasında kalan dalga boyuna sahip ışık kaynağı vakum UV olarak adlandırılır. UV ışınlarının dalga boyu dağılımı Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on Illumination – CIE) sınıflandırmasına göre UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) ve UVC (200-280 nm) olmak üzere üç bölüme ayrılmaktadır. Fotokimyasal proseslerde kullanılabilen

fotonların fotokimyasal spektral sınırları Tablo 3.2’de sunulmuştur [Bolton, 2010; Brinkman, 2008].

Tablo 3.2: Elektromanyetik spektrumda fotokimyasal sınırlar.

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (1/kJ Einstein)
Yakın Infrared	700-1000	10000-14286	120-171
Görünür	400-700	14286-25000	171-299
Ultraviyole	UV-A	315-400	25000-31746
	UV-B	280-315	31746-35714
	UV-C	200-280	35714-50000
Vakum-UV	100-200	50000-100000	598-1196

UVA ışınları (315 - 380nm), UV ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışınlardır. Güneş ışınlarının UVA kısmı yüksek oranda yeryüzüne ulaşmaktadır. ‘Uzun dalga boylu ışık’ veya ‘siyah ışık’ diye de adlandırılmaktadır. UVB ışınları (315-280 nm) ‘orta dalga boylu’ ışık olarak da adlandırılmaktadır. Yüksek oranda stratosferde ozon tabakası tarafından tutulmaktadır. Fakat yeryüzüne ulaşan miktarı az da olsa canlılarda en fazla hasar oluşturan UV ışınıdır. UVC ışınları (200-280 nm) ise UV ışınları içinde dalga boyu en kısa ve enerjisi en yüksek olan ışınlardır. Güneş ışınlarının UVC kısmı ozon tabakası ve/veya atmosferdeki diğer gazlar tarafından filtre edilmektedir. Canlılar için en tehlikeli UV ışını çeşididir. Güneş radyasyonunun göreceli spektral dağılımı % 7 UVA, % 1.5 UVB ve % 0.5 UVC şeklindedir [VanLoon and Duffy, 2017].

Dezenfeksiyon işlemleri 254 nm dalga boyundaki UV ışınları ile gerçekleştirilebildiğinden, endüstriyel olarak üretilen UVC lambaları kullanılmaktadır. UVC ışığı “kısa dalga boylu” veya “germisidal ışık” olarak da adlandırılmaktadır.

Fotokimyasal reaksiyonlar daha çok UV ışıklarının enerjisi ile gerçekleştirilmektedir. UV ışık kaynağı olarak endüstriyel olarak üretilen çeşitli UV lambalarının kullanımının yanında direk Güneş enerjisi de kullanılmaktadır. UV lambaların etkisi gün ışığından daha düşük olmaktadır. Güneş ışığı 310-410 nm dalga boyu aralığında ortalama 2.3 mW/cm² şiddette ışık verirken, civa ark lambaları ile

sağlanan 40 Watt'lık florasan lambanın 30 cm'den verdiği ışık şiddeti ancak 0.03 mW/cm²'dir [Akyol, 2010].

UV ışınları yüksek enerjileri sayesinde kimyasal bağları bozmakta ya da gevşetmekte veya katalizör etkisi yapmaktadır. Kimyasal bağların kırılabilmesi için UV ışık kaynağının yeterli enerjiye sahip olmasının yanında, absorplanabilmesi de gerekmektedir [Küşümler Seylam, 2011]. Tablo 3.3'de kimyasal bağların enerjileri ve ilgili dalga boyları gösterilmiştir [Tanattı, 2015].

Tablo 3.3: Bağ enerjileri ve ilgili dalga boyları.

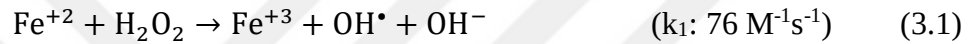
Bağ	Bağ Enerjisi (kJ/mol)	Dalga Boyu (nm)
O—H	460	260
C—H	410	290
N—H	390	310
C—O	370	320
C=C	830	140
C=N	850	140
C=O	740	160
C≡N	600	200

Işınlar madde üzerine kırılma, yansımaya, dağılma ve absorplama olarak farklı şekillerde etki edebilir. Absorplama ile ışının enerjisi moleküllere aktarılırken, kırılma, yansımaya ve dağılma durumlarında ışının enerjisi korunur ve moleküllere aktarılmaz [Karakoç, 2010].

Fotokimyasal reaksiyonların verimi, UV ışık kaynaklarının çözeltiye sağladıkları UV ışık dozuna göre değişmektedir. Bu dozu ise kontrol eden iki genel parametre UV ışın yoğunluğu (UV sensörün okuduğu değer, W/m²) ve temas süresidir. Çözelti içerisinde homojen dağılması önemli olan UV ışınlarının yoğunluğunu etkileyen parametreler, kullanılan UV lamba tipi, işletme şartları, cam/kuars reaktörün kirlenmesi, su sıcaklığı ve kalitesidir (bulanıklık, renk, çözünmüş maddeler). Sıvı ortam içerisinde UV ışınlarının yoğunluğu ışık kaynağından uzaklaştıkça düşmektedir. Temas süresini ise UV reaktörün hacmi ve suyun akım şekli (laminar/türbülans) ve debisi etkiler. Temas süresi arttıkça UV ışınlarının etkinliği artar [Tanattı, 2015].

3.1.1. Foto-Fenton Prosesi

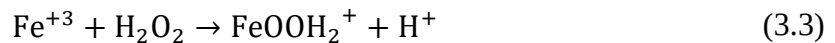
Fenton prosesi çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir İOPdir. Fenton (1894) tarafından ortaya konulan bu prosenin, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonlarının hidrojen peroksitten (H_2O_2) katalitik dekompozisyonla hidroksil radikallerini ($\text{OH}^\bullet$) oluşturduğu görülmüştür [Haber and Weiss, 1934]. pH değeri yaklaşık 2 ve 5 aralığında iken Fe^{+2} iyonlarının bulunduğu ortama H_2O_2 ilave edildiğinde gerçekleşen ve Fenton ya da Fenton benzeri birçok kompleks zincirleme reaksiyonu başlatan mekanizma Walling (1975) tarafından aşağıdaki gibi açıklanmıştır [Haber and Weiss, 1934; Neyens and Baeyens, 2003; Pignatello, 1992; Walling, 1975].



Meydana gelen hidroksil radikali ile Fe^{+2} iyonları da reaksiyona girerek Fe^{+3} oluşturabilmektedir:

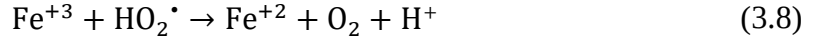
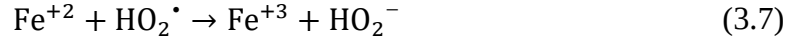
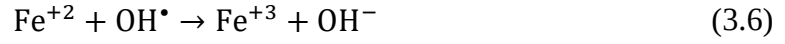


Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu ise Fenton benzeri proses olarak adlandırılır.

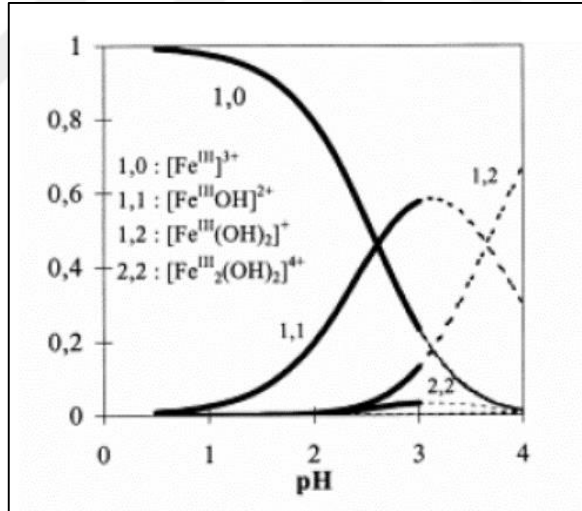


Fe^{+2} iyonu doğrudan H_2O_2 ile reaksiyona girerek $\text{HO}^\bullet$ oluştururken, Fenton benzeri reaksiyonda Fe^{+3} iyonu önce Fe^{+2} iyonuna indirgenir. Bu nedenle, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesi de aynı reaksiyonlara kaynak oluştursa da $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinin reaksiyon hızı daha yüksektir [Sirtori et al., 2009]. Reaksiyon süresi daha kısa iken oluşan radikal miktarının daha fazla olması, organik maddelerin parçalanmasındaki verimi de arttırmaktadır [Pignatello, 1992].

Fenton prosesi esnasında meydana gelen diğer reaksiyonlar ise aşağıdaki gibidir [Azak, 2012]:



Şekil 3.3'den de görüldüğü gibi, pH değeri 2'nin altında iken, Fe^{+3} türleri dominanttır. pH değeri 2'nin üzerinde iken ise, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+2}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{+4}$ gibi Fe^{+3} 'ün hidroksi kompleksleri H_2O_2 'nin ayrışmasını katalizlemektedir [Gallard et al., 1999]. Ayrıca asidik pH değerlerinde ($\sim 2.5-5$), $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+2}$ kompleksi dominant bir fotoreaktif türdür.



Şekil 3.3: Asidik çözeltilerde bulunan Fe^{+3} türlerinin sınıflandırılması.

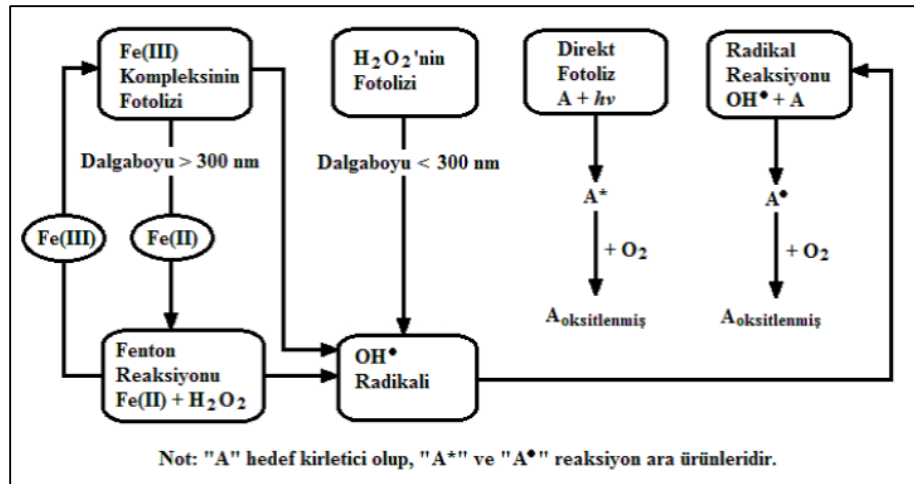
Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



Organik radikallerin üretilmesi ile beraber aşağıdaki reaksiyonlar da gerçekleşebilmektedir [Azak, 2012; Yonar, 2005].

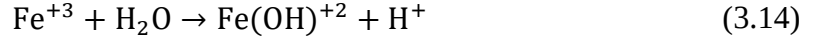


UV ışınlarının varlığında gerçekleştirilen Fenton prosesi foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Fenton reaksiyonun oksitleyici gücü, UV ya da görünür ışınların enerjisi ile büyük ölçüde artırılabilir. Fenton prosesinde Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e tam dönüşmesinden sonra reaksiyon yavaşlar ve bir süre sonra Fe^{+2} tükenmez. Faust ve Hoigne (1990) tarafından açıklanan foto-Fenton mekanizmasına göre, fotoliz ile birlikte Fe^{+3} iyonları indirgenerek Fe^{+2} iyonları tekrar oluşmakta ve oluşan Fe^{+2} iyonları H_2O_2 ile tekrar reaksiyona girerek Fenton ve benzeri reaksiyon çevrimi devam etmektedir (Şekil 3.4) [Faust and Hoigné, 1990].



Şekil 3.4: Foto-Fenton reaksiyon mekanizması.

Fe^{+3} ve/veya $Fe(OH)^{+2}$ fotoliz ile bozunarak aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi Fe^{+2} iyonuna ve $OH^{\bullet}$ radikaline dönüşmektedir. Bu reaksiyonlar dalga boyuna bağlı gerçekleşen reaksiyonlardır ve düşük dalga boylarında $OH^{\bullet}$ kuantumu artar [Faust and Hoigné, 1990].



Fotoliz sonucu bir diğer Fe^{+2} oluşturacak olan reaksiyon ise Fe^{+3} iyonlarının, karboksilat ve polikarboksilatlarla (örneğin; oksalik asit anyonu) iyon çifti oluşturacak şekilde bulunan stabil kompleksleridir [Balzani and Carassiti, 1970].



H_2O_2 'in doğrudan fotolizi ile de $\text{OH}^\bullet$ radikalleri üretilir. Fakat ortamdaki demir komplekslerinin kuvvetli foton absorpsiyon özellikleri sebebi ile, $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin bu yöntemle üretimi oldukça yavaştır.



Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak için reaksiyona girerler. Bu kompleksler, Fenton prosesinin koagülasyon kabiliyetini de oluşturmaktadır. Böylelikle organik maddeler oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki farklı yöntem ile giderilmektedir [Bigda, 1995].

Foto-Fenton proseslerinde 200 nm ile 400 nm dalga boyları arasında olan lambalar ışık kaynağı olarak kullanılabilir. Bu ışık kaynakları arasında polikromatik Hg lambaları, siyah ışıklı ampuller, floresan lambalar, görünür ışık, UV ışık kaynakları yer almaktadır [Chen et al., 2010; Diagne et al., 2009; Lu et al., 2011; Malato et al., 2003; Masomboon et al., 2010; Segura et al., 2008; Sun and Pignatello, 1993c, 1993b, 1993a].

Fenton reaksiyonlarını etkileyen faktörlerin başında çözelti pH değeri gelmektedir. Demirin düşük pH değerlerinde iyi çözünmesi nedeniyle H_2O_2 'in katalizlenmesi üzerindeki etkisi önemli ölçüde artmaktadır. H^+ iyonunun ortamdaki artışı H_2O_2 nin bozunmasını etkiler. Bu durum, Fenton reaksiyonlarının gerçekleşmesine engel olacağı gibi, H_2O_2 'nin moleküler oksijen ve suya ayrılarak oksidasyon potansiyelini kaybetmesine de sebep olur [Meeker, 1965]. Ayrıca pH değeri $\text{HO}^\bullet$ oluşum hızını da etkiler [Muruganandham, 2004]. Fenton reaksiyonlarını

etkileyen bir diğer önemli faktör ilave edilen Fe ve H₂O₂ miktarlarıdır. H₂O₂ miktarının kirletici ile oranı da önemlidir. Ortama optimum orandan daha fazla H₂O₂ ilave edildiğinde, H₂O₂ OH[•] ile reaksiyona girerek radikalleri tüketmeye başlar. Bu durumda kirletici giderim verimi azalır. Fe/H₂O₂ oranı ise reaksiyon süresi açısından önemlidir, organik giderim hızını belirler [Oturan et al., 2011; Zhang and Pagilla, 2010]. Arıtılan atıksuyun inorganik içeriği de prosesi etkileyen sebeplerdendir. Örneğin atıksudaki PO₄³⁻ pH 3 civarlarında iken H₂PO₄⁻ formunda bulunur ve Fe iyonları ile kompleks meydana getirerek demir tüketirler [Martell and Calvin, 1952].

Fenton reaksiyonlarında, Fe⁺² miktarının fazla olması halinde, kirleticiler demir hidroksil kompleksleri oluşturarak oksidasyonun yanında kimyasal koagülasyon ile de giderilmektedirler. Bu durumda ortamdaki Fe⁺²/Fe⁺³ iyonları azalır ve Fenton reaksiyonuna olumsuz etkisi olur. Foto-Fenton reaksiyonlarında ise demir hidroksil kompleksleri uygun dalga boylarındaki UV ışınları ile hidroliz olurlar ve bu durumda Fenton reaksiyonları gerçekleşmeye yani OH radikalleri üretilmeye devam eder [Lu et al., 2011; Oturan et al., 2011]. Bunun yanında demir hidroksil kompleksleri UV ışınlarını absorbe ederek ışık yoğunluğunu bir miktar azaltmaktadır [Chen et al., 2010; Tamimi et al., 2008].

Demirin kolay bulunabilir bir madde olması bu prosesi cazip bir oksidasyon prosesi haline getirmektedir. Ayrıca kurulan sistemin işletilmesinin kolay ve çevresel etkisinin olumsuz olmaması da prosesin avantajlarından. Bunun yanında düşük pH değerlerinin ihtiyacı ve meydana gelen çamurun bertarafı prosesin dezavantajları arasındadır [Majcen-Le Marechal et al., 1997; Yonar, 2005].

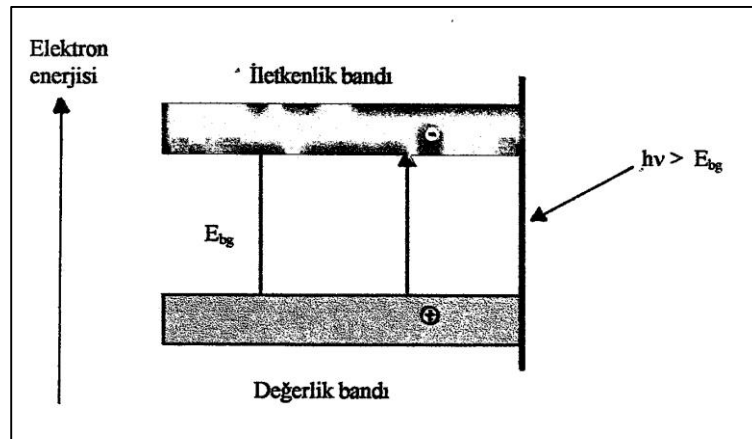
3.1.2. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi

Fotokatalitik oksidasyon yöntemi UV ışığı ve yarı iletken bir katalizör varlığında dirençli organik kirleticilerin giderimini sağlayan etkili bir İOP dir. Fotokatalitik oksidasyon sisteminde ortama ilave edilen yarı iletken katalizörler çözünmezler ve süspanse halde dağılırlar. Heterojen durumda gerçekleşen fotokatalitik oksidasyonun başlıca adımları aşağıdaki gibidir [Herrmann, 1999; Ong et al., 2018]:

- i) Organik kirleticilerin sıvı fazdan katalizörün yüzeyine doğru difüze olması,
- ii) Organik kirleticilerin katalizör üzerinde adsorplanması,
- iii) Katalizörün yüzeyinde fotokimyasal oksidasyon tepkimelerinin gerçekleşmesi,

- iv) Tepkime ürünlerinin desorpsiyonu,
- v) Tepkime ürünlerinin katalizör arayüzünden uzaklaşması.

Yarı iletken olduğu bilinen birçok metal oksit fotokatalitik oksidasyon prosesinde fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan değerlik bandı (DB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenlerde bu iki bandın arasındaki boşluk yalıtkan maddelere göre daha küçüktür [Alberty, 1987]. DB'dan İB'na elektron transferi olabilmesi için gerekli olan enerji (eşik enerjisi) 0 ile 4 eV arası olduğunda yarıiletken, 4 eV'dan yüksek olduğunda ise yalıtkan olarak tanımlanabilmektedir [Sorar, 2008]. Bir yarı iletken, DB'dan İB'na elektron transferi olabilmesi için gerekli minimum enerji ya da daha büyük bir enerji ile uyarıldığında, elektronlar DB'dan İB'na geçer ve DB'da boşluklar oluşur. Fotokatalitik reaksiyon, gerekli olan bu enerji için fotonların kullanımı ile ışıktaki enerjinin elektrokimyasal enerjiye transferidir. DB'da bulunan elektron, yarı iletkenin kendi bulunduğu band aralığından daha yüksek enerjiye sahip olan fotonu absorplar ve elektron İB'na geçerek elektron-boşluk çiftleri meydana gelir (Şekil 3.5) [USEPA, 1998; Yonar, 2005]. DB boşlukları oksitleyici, İB elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler. Fotokatalizörde oluşan boşluklar (h_{DB}^{+}) yüksek oksitleyici potansiyelleri ile organik maddenin direk oksidasyonunu sağlarlar. $OH^{\bullet}$ radikalleri ise hem suyun bozunması hem de boşlukların OH^{-} ile reaksiyonu sonucu oluşurlar.



Şekil 3.5: Uyarılmış bir yarı iletkenin elektronların değerlik bandından iletimlik bandına geçmeleri.

Gerekli olan enerji uygun dalga boyundaki fotonlar ($h\nu$) ile yarı iletken yüzeyinde sağlandığında gerçekleşen tepkimeler aşağıdaki gibidir:

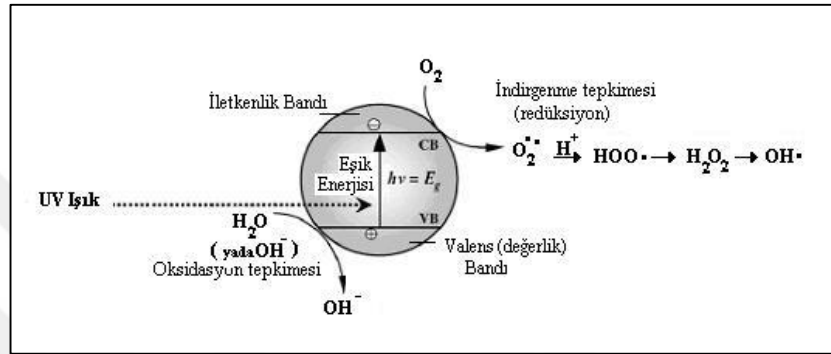


Yarı iletkenin fotonlar ile uyarılması sonucu gerçekleşen e^- ve h^+ çiftleri çözeltideki maddeler ile redoks tepkimeleri gerçekleştirmektedir. Oksidasyon reaksiyonlarının devamı için elektronların harcandığı redüksiyon tepkimelerinin de gerçekleşmesi gerekmektedir ve fotokatalitik oksidasyon prosesinde elektron (e^-) alabilecek tek madde moleküler oksijendir. Bu sebeple elektronların O_2 'yi indirgeyerek süperoksit anyonu oluşturdukları reaksiyon oldukça önemlidir. Bu radikal ise ($O_2^- \cdot$) ya organik peroksitleri ya da hidrojen peroksiti oluşturmaktadır. Oluşan hidrojen peroksit ise yine elektronlar ile reaksiyona girer ve hidroksil radikallerini oluştururlar. İB'da yer alan elektronlar ile oluşturulan hidroksil radikallerinin miktarı DB'da bulunan boşlukların oluşturduğu miktardan oldukça az olsa da, oksijenin bulunmadığı ortamlarda oksidasyonun başarılı olmadığı bilinmektedir [Glaze et al., 1993; Robertson, 1996; Wei et al., 1990]. Oluşan süperoksit anyonları organik maddeler ile direk tepkimeye de girebilmektedirler.

Ayrıca oluşan e^- ve h^+ çiftlerinin ısı açığa çıkarak yeniden birleşmeleri de söz konusudur:



Şekil 3.6’da yarı iletken bir maddenin fotoaktivasyon mekanizması gösterilmiştir:



Şekil 3.6: Yarı iletkenin fotoaktivasyon mekanizması.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinin verimli olması için prosesi etkileyen en önemli parametrelerden biri eşik enerjisidir ve 2.43 eV ile 3.2 eV aralığında olması istenir. Ayrıca İB potansiyelinin oksijen oksidasyon potansiyelinden düşük olması gerekmektedir.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde gerekli oksidasyon tepkimelerinin gerçekleşebilmesi için, fotokatalizörlerin DB oksidasyon potansiyelinin, yükseltgenecek olan maddenin oksidasyon potansiyelinden yüksek olması gerekmektedir. Tablo 3.4’te fotokatalizör olarak kullanılan çeşitli yarı iletken maddelerin DB ve İB enerjileri ve ilgili dalga boyları verilmiştir (TiO₂, SnO₂, ZnO, ZnS, CdS, CdSe, GaP) [Robertson, 1996].

Fotokatalizör olarak uygun eşik enerjisine (bandgap) sahip olan TiO₂, ZnO, CdS, ZnS yarı iletkenler araştırma çalışmalarında kullanılmaktadır [Arslan et al., 2000; Khalil et al., 1998; Li et al., 2004; Wang et al., 1992]. Bu yarı iletken katalizörler arasında yüksek eşik enerjileri (3.2 eV) ile yüksek fotoaktiviteye sahip olan ZnO ve TiO₂ (anatase) maddeleri, kararlı yapıları, kolay elde edilebilirliği, toksik etkilerinin bulunmamaları ve ekonomik olmaları gibi nedenler ile fotokatalitik oksidasyon proseslerinde tercih edilmektedirler.

Tablo 3.4: Çeşitli yarıiletkenlerin değerlik ve iletkenlik band enerjileri (pH 1).

Yarı iletken	Değerlik Bandı	İletkenlik Bandı	Eşik Enerjisi (eV)	Dalga Boyu (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	380
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.8	318
ZnO	+3	-0.2	3.2	390
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
WO ₃	+3	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	730
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	887
GaP	+1.3	-1.0	2.3	540

3.1.2.1. Çinko Oksit

Çinko oksit doğada çinko taşı (zinkit) olarak bulunan kristal örgüye sahip altıgen yapıdadır. Dört çinko atomunun bulunduğu bir grubun arasında bir oksijen atomu bulunur [Sorar, 2008].

ZnO, band aralığı oda sıcaklığında 3.2eV (DB: +3.0 eV, İB: -0.2 eV) civarında bir yarıiletkenidir. Optik olarak seçici geçirgen olarak davranırlar. İnfrared ışınlarını yansıtırlar, görünür ve UV ışınlarını absorplarlar. Elektriksel, mekanik ve optik özelliklere sahip güçlü oksidasyon yeteneği olan mükemmel bir yarı iletken oksittir. ZnO bazlı nanomateriyaller, yüksek kimyasal stabiliteleri, iyi mekanik mukavemetleri ve yüksek elektron hareketliliği nedeniyle, özellikle fotovoltaiik, elektronik ve fotokatalitik proses uygulamalarında kullanılmaktadır. ZnO'nun geniş yüzey alanı, daha fazla kirletici maddenin aktif yüzey alanına adsorbe edilmesini ve böylece daha fazla kirleticinin hidroksil radikalleri tarafından parçalanmasını sağlar. Ayrıca kolay askıda kalabilmeleri ve tekrar kullanılabilir özellikleri fotokatalitik oksidasyon proses için sağladığı avantajlar arasındadır.

ZnO'nun biyolojik olarak aktif olmaması, insan ve çevreye karşı herhangi bir toksik risk teşkil etmemesi gibi özelliklerinin yanı sıra ucuz ve bol olduğu için kolay elde edilebilir bir malzeme oluşu, çevre uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilmesini ve fotokatalizör olarak en uygun yarı iletkenlerden birisi olarak belirlenmesini sağlamaktadır [Di Mauro et al., 2017; Ong et al., 2018].

3.1.2.2. Titanyum Dioksit

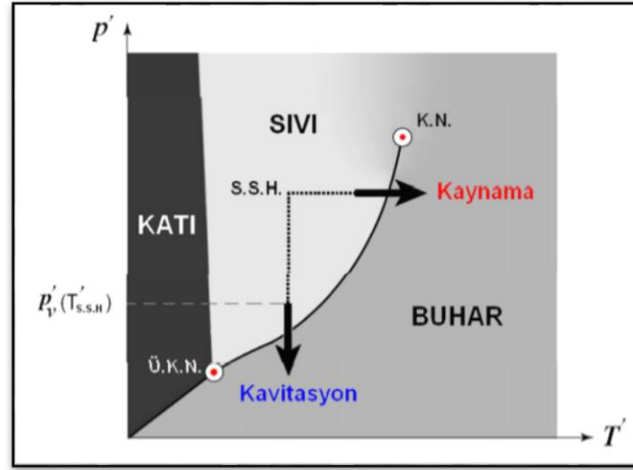
Titanyum oda sıcaklığında altıgen kristal yapıda bulunan bir metaldir. Titanyum dioksit ise titanyumun oksijenle tepkimeye girmiş halidir ve anatas ve rutil olmak üzere iki farklı yapıya sahiptir. Bu yapıların farkı, TiO_2 'i meydana getiren TiO_6 zincirlerinin bükülme ve bir araya gelme düzenlerindeki farktır. Anatas yapının Ti-Ti uzaklıkları rutil yapıdakinden büyük, Ti-O uzaklıkları ise daha küçüktür. Anatas ve rutil yapılarında bulunan bunun gibi farklar, bu iki yapının yoğunluklarında ve elektronik bant yapılarında farklılıklara sebep olur [Linsebigler et al., 1995].

Fotokatalitik proseslerde yarı iletken katalizör olarak yüksek fotokatalitik aktivitesi sebebi ile anatas yapıdaki TiO_2 tercih edilir. Bu maddenin band aralığı yaklaşık 3.2 eV'tur (DB: +3.1 eV, İB: -0.1 eV) ve 380 nm dalga boyundaki UV ışınlarını absorplayabilmektedir. Geniş pH değerlerinde kimyasal kararlılıklarını koruyabilmektedirler.

TiO_2 , geçmiş yıllarda organik maddelerin fotokatalitik bozunumunda, yarı iletkenler arasında en çok çalışılan bileşik olmuştur. Bunun en büyük sebepleri arasında ekotoksik özellik göstermeyişleri ve ekonomik açıdan kolay elde edilebilirlikleri önde gelmektedir. Bu bileşiğin en önemli kullanım alanlarından biri de fotovoltaiik hücrelerdir ve kanser hücrelerinin fototerapisinde, elektro-kromik cihazlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır [Hasan Nia et al., 2015].

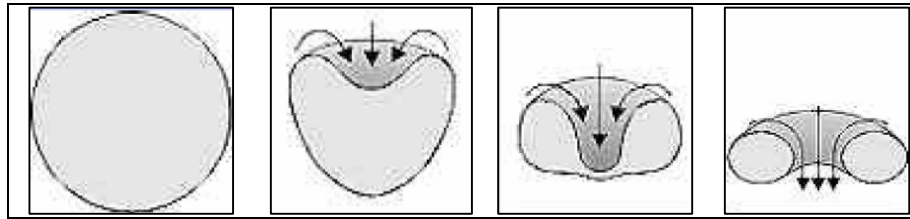
3.2. Hidrodinamik Kaviteasyon

Kaviteasyon, sıvı bir akışkanın basınç ve hızındaki değişiklikler ile meydana gelen boşlukları ve kabarcıkları ifade eden fiziksel bir olgudur. Akışkanlar dinamiğinde Bernoulli Prensibi'ne göre sıvının akışı boyunca hızda gerçekleşecek bir artış aynı anda basınçta azalmaya neden olur ve basınçtaki azalma akışkanın buharlaşma basıncını düşürerek 'soğuk kaynama' olarak da isimlendirilen kaviteasyon meydana gelir.



Şekil 3.7: Saf bir maddenin faz geçiş diyagramı (K.N.: Kritik Nokta, Ü.K.N.: Üçlü Kritik Nokta, S.S.H.: Saf Sıvı Hali, p_v : Sıvının Buhar Basıncı).

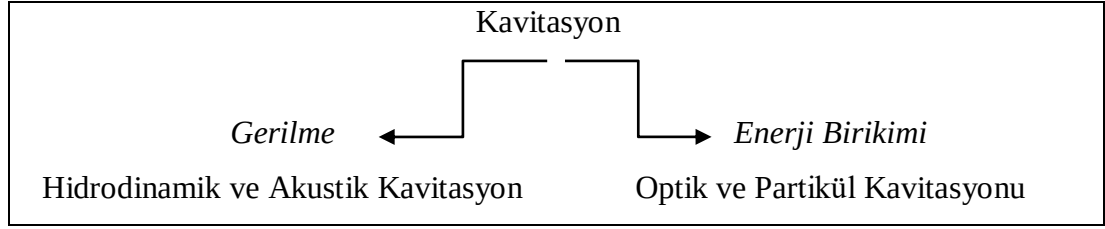
Şekil 3.7’den de görüleceği gibi kaynama olayında buhar oluşumu sıcaklık farkı ile oluşurken, kaviteasyon olayında kabarcık oluşumunu sağlayan basınç farkıdır [Başkaya, 2011]. Kaviteasyon esnasında, önce mikro kabarcık veya boşlukları oluşur ve bu boşluklar buhar ve sıvıdaki çözünmüş gazlar ile dolarak makro boyutlara genişler ve daha sonra şiddetli basınç ile aniden içe doğru çökerler (Şekil 3.8). Yüksek frekanslarda tekrarlanan bu çökmeler, ortamın sıcaklık ve basınç değerlerini önemli ölçüde artırır ve ortama büyük miktarlarda enerji salar [Ozonek, 2012].



Şekil 3.8: Kaviteasyon baloncuklarının çökmesi.

Kaviteasyon oluşum mekanizmasına göre akustik, hidrodinamik, optik ve partikül olmak üzere dört gruba ayrılır (Şekil 3.9). Hidrodinamik kaviteasyon, sistemdeki hız değişiminin neden olduğu bir akışkan sıvıdaki basınç değişimleri ile oluşur. Akustik kaviteasyon ultrason dalgaları içinden geçtiğinde sıvıda meydana gelen basınç değişiminin sonucudur. Optik kaviteasyon, sıvının yüksek yoğunluktaki ışığa veya lazere bağlı kopması sonucu oluşur. Parçacık kaviteasyonu, bir kabarcık odasında olduğu gibi bir sıvıyı kesen proton gibi temel parçacıklar ile oluşur. Fakat sadece

hidrodinamik ve akustik kavitasyonun, arıtım proseslerinde fiziksel/kimyasal değişikliklerin gerçekleştirilebilmesi için etkili bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.

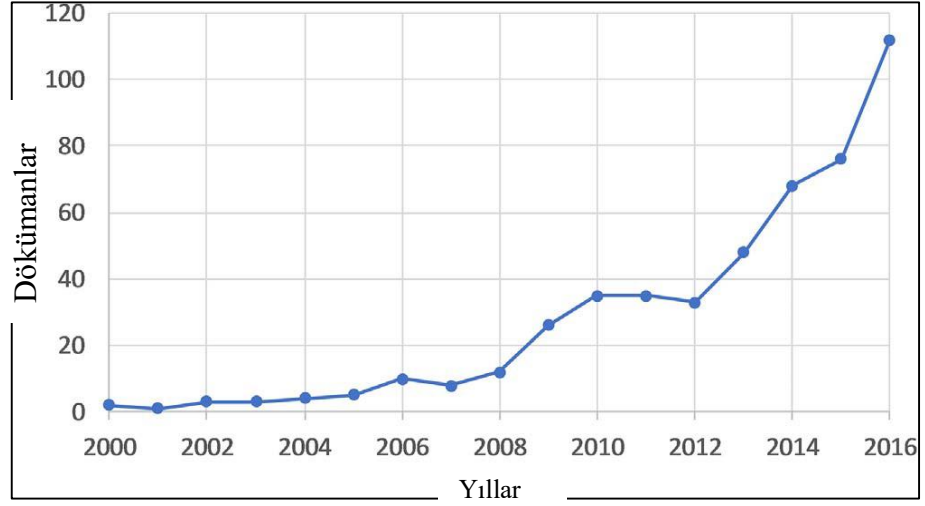


Şekil 3.9: Kavitasyon türleri.

Kavitasyon sırasında meydana gelen kabarcıklar gaz, buhar ya da gaz ve buhar karışımı içerebilirler. Kabarcık gaz içeriyorsa, genişleme, gazların sıvıdan kabarcıklara difüzyonuyla, basınç azalmasıyla veya sıcaklık artışlarıyla olabilir. Ancak, kabarcık tümüyle buhar içerdiği takdirde, ortam basıncını sabit sıcaklıkta yeterince düşürmek, boşlukların patlayıcı buharlaşmalarına neden olur. Kabarcıkların oluşumu aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [Shah et al., 1999]:

- i) Gaz kavitasyonu: gaz dolu kabarcığın içinde basıncın düşmesi veya sıcaklığın yükselmesi
- ii) Buhar kavitasyonu: buhar dolu kabarcığın içinde basıncın düşmesi
- iii) Degassing: gaz dolu bir balonun içinde difüzyon
- iv) Kaynama: buhar dolu kabarcığın içinde sıcaklığın yeterli yükselmesi

Son zamanlarda gerçekleştirilen araştırmalar kavitasyonun sıvının kontrollü akışı sağlanarak iyi bir tasarım ile yenilikçi arıtım teknolojilerinde kullanılabileceğini göstermiştir. Şekil 3.10 endüstriyel atıksularda İOPlerin kavitasyon ile birlikte kullanımının son yıllardaki önemini göstermektedir [Gagol et al., 2018a]. Hidrodinamik kavitasyon teknolojisi üzerinde çalışan araştırmacılar, oluşan kabarcıkların akustik kavitasyonda daha şiddetli çökmesine rağmen, hidrodinamik kavitasyonun üretiminin daha verimli olduğunu kanıtladı [Pandit and Joshi, 1993; Senthil Kumar et al., 2000].

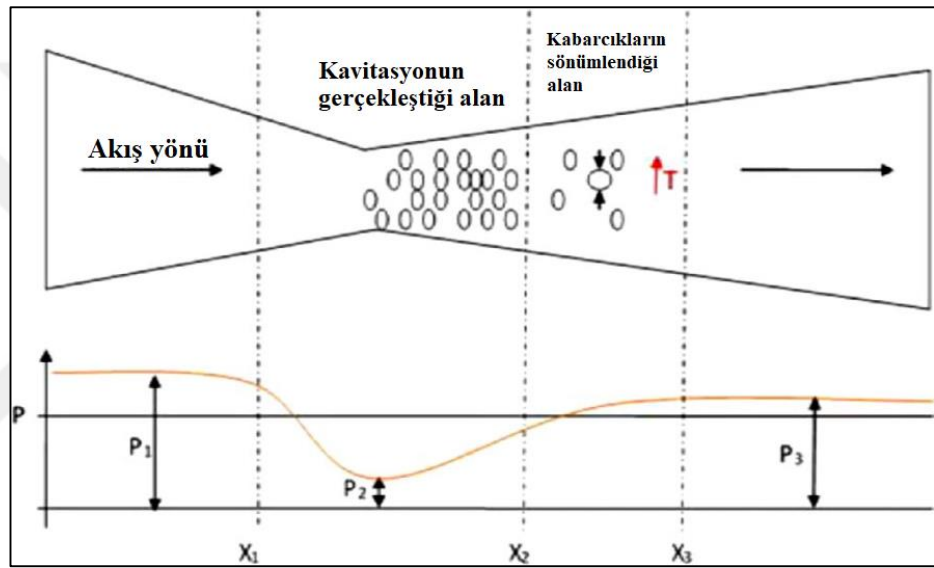


Şekil 3.10: HDK ve İOPlerin endüstriyel atıksuların arıtımında birlikte uygulamalarının 2000-2016 yılları arasındaki kullanımı.

Hidrodinamik kavitasyon, 1754'te Leonhard Euler tarafından ilk kez belirtilmiş olmasına rağmen, gemi pervaneleri, türbinler ve pompalarda 150 yıl öncesinden beri önemli bir konuydu. Hidrodinamik kavitasyonun kabarcıkların patlamaları sonucu 1kHz ile 20 kHz frekans aralığında gürültü oluşturulduğu bilinmektedir ve bu patlamalar sonucu meydana gelen yüksek enerji yoğunluğu ile mekanik ve fizikokimyasal etkileri oluşmaktadır. Kabarcıkların merkezinde artan sıcaklık da kütle transferini arttıran ve kimyasal değişimlere neden olan önemli bir etkidir [Ozonek, 2012]. Kavitasyon son derece reaktif serbest radikaller, yüksek sıcaklığa sahip bölgeler oluşturması ve sıvı sirkülasyonuna dayalı türbülans nedeniyle oksidasyon işlemleri için etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Mikro kabarcıkların aniden oluşup, hemen içeriye doğru çökmeleri çok yüksek sıcaklık ve basınç oluşumuna yol açar. Bu ekstrem koşullar altında ve bu esnada şok dalgalar şeklinde oluşan yüksek enerji ile, kabarcıklar 'mikroreaktör' gibi çalışarak su molekülünü $\text{OH}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ gibi radikal formlarına dönüştürür ve hemen çevresindeki kimyasalların parçalanmalarına yol açar. Ayrıca oldukça yüksek miktarda meydana gelen türbülans ile artan yüzey alanı dolayısıyla kütle transferinde de artışlar sağlanır.

Hidrodinamik kavitasyon, sıvının orifisli bir yapıdan ya da venturiden geçirilerek daralma bölgesinde hızının artırılması ile basıncının düşürülmesi sonucu sağlanmaktadır. Kavitasyon tüpündeki daralma, basıncın eşik değerinin altına düşebilmesi için uygun olduğunda sıvıda söz konusu kabarcıkları oluşur. Daralma çıkışında basınç geri kazanıldığında ise kabarcıkların içe doğru çökmeleri ile kavitasyon gerçekleşmiş olur. Venturi tüpü belirli açılarla akışkanın silindirik bir

boğaza giriş ve çıkış yaptığı bir tıkama elemanıdır. Hidrodinamik kavitasyon oluşumunun şematik gösterimi Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Daralan bir venturi tüpü kesiti boyunca basınç değişimleri gösterilmektedir. Şekilde kavitasyon bölgesi olarak adlandırılan bölge sıvı hızının maksimum, basıncın ise en düşük olduğu bölgedir. Bir Venturi tüpünün geometrisi, organik kirletici maddelerin uzaklaştırılması için kullanıldığında kavitasyon mekanizmasının özellikle başlaması için önemli bir etkiye sahiptir. Tüpü tasarlarken, daralma boğazının çapı ve uzunluğu veya pompalanan ortamın ilk basınç geri kazanımından sorumlu olan daralma çıkışındaki bölümün açısına özellikle dikkat edilir [Gağol et al., 2018a].



Şekil 3.11: HDK ile venturi içinde oluşan kabarcıkların oluşumu.

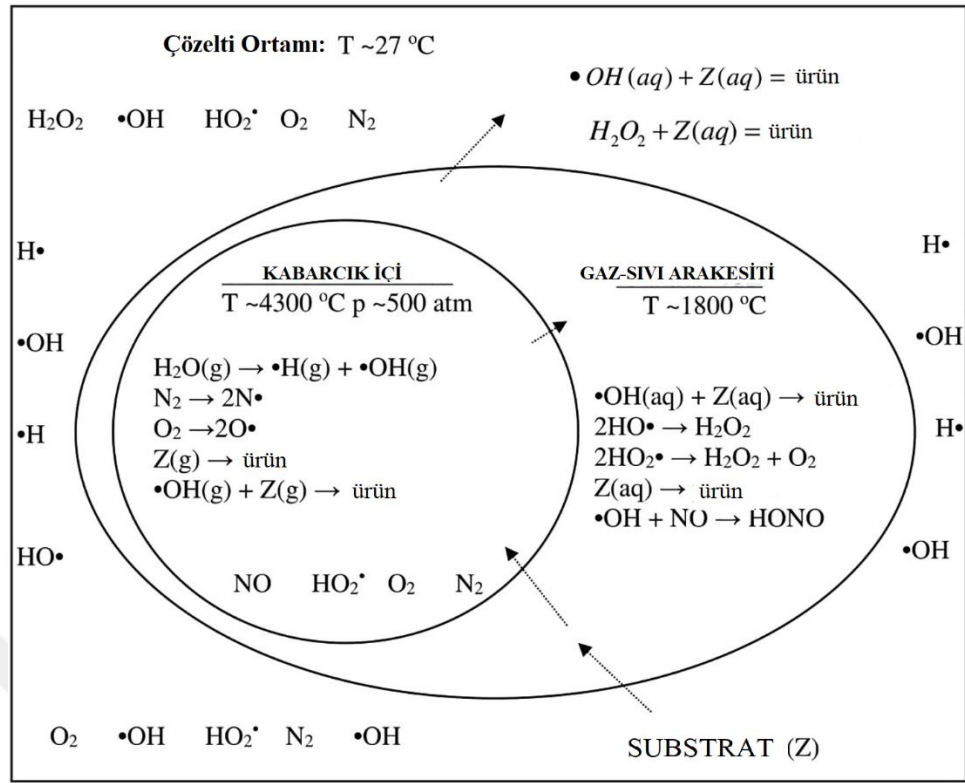
Akışkanın kavitasyon tüpünden geçmesi sırasında daralma bölgesinde artan hız dolayısıyla dinamik basıncı artar. Bernoulli Denklemi’ne göre statik ve dinamik basınçların toplamı sabit kalmaktadır. Bu prensibe göre dinamik basıncın artması, statik basıncı düşürmektedir. Kavitasyonun oluşması ya da yoğunluğu, Bernoulli Prensibi’nden yola çıkılarak, akış şartları ile ilişkilendiren ve boyutsuz bir sayı olan kavitasyon sayısı (C_v) ile ilişkilendirilir:

$$C_v = \frac{P_3 - P_v}{\frac{1}{2} \rho v_t^2} \quad (3.27)$$

Bu bağıntıda; P_3 sıvının çıkış basıncını (Pa), P_v sıvının bulunduğu sıcaklıktaki buharlaşma basıncını (Pa), ρ sıvının yoğunluğunu (kg/m^3) ve V_t sıvının daralma alanındaki hızını temsil etmektedir.

Kavitasyon olayının ideal başlangıç sayısı 1 olarak kabul edilmektedir. C_v 'nin 1 den küçük olarak hesaplandığı durumlarda kavitasyon mekanizmasının etkileri başlar. Kavitasyon sayısı azaldıkça, birim zamanda patlama ile çöken kabarcıkların sayısı artmaktadır [Franke et al., 2011]. Literatürde C_v 'nin 2'nin üzerinde olduğu durumlarda da kabarcıkların oluştuğu fakat aynı gürültü frekansı ile çökme olmadığı belirtilmiştir [Gogate and Pandit, 2000]. $C_v > 1$ olduğunda oluşan kabarcıklar salınım gösterir ve gerektiği gibi çökmezler. C_v 'nin 1'in üzerinde olduğu durumlarda atıksu içeriğindeki bazı gaz ve kirleticilerin küçük miktarlarda fiziksel ya da mekanik etki yaratabileceği, fakat istenen etkinin yaratılabilmesi için, reaktör şartlarının ve kavitasyonun gerçekleştiği daralma bölgesi geometrisinin C_v 'nin 0.1-1 aralığında olacak şekilde ayarlanması gerektiği belirtilmiştir [Bagal and Gogate, 2014; Gogate, 2002; Yan and Thorpe, 1990]. Çok düşük kavitasyon sayılarında ise yoğun kabarcık bulutlarının olumsuz etkisi görülmüştür. Çok düşük kavitasyon sayılarında ise yoğun kabarcık bulutlarının olumsuz etkisi görülmüştür.

Gerçekleşen reaksiyon, sadece bir kirleticinin uçuculuğu, kovalent bağlarının mukavemeti ve kaynama noktası ile değil, aynı zamanda kirleticinin karışımındaki yerini belirleyen hidrofilikliğiyle de etkilenir. Hidrofiliklik, bir molekülün polar çözücülere güçlü bir yakınlığını ifade eder. Fenol veya klorofenol gibi yapıları hidrofilik gruplar içeren kirletici maddeler, hem arıtmakta olan atık su kütlelerinde hem de gaz kabarcıklarının çökeldiği sıvı-kabarcık ara yüzey bölgesinde bozunacaklardır. Bu durumda bozulma çoğunlukla suyun piroliz sonucu ayrılarak üretilen hidroksil radikallerinin reaksiyonları yoluyla gerçekleşir. Diğer yandan, benzen gibi hidrofobik kirleticiler için, tek olası reaksiyon bölgesi kavitasyon kabarcığının iç kısmıdır. Kavitasyon kabarcıkları içinde hâkim olan koşullar nedeniyle bu yöntem, reaktif hidroksil radikalleri tarafından sıvı fazda hidrofilik kirleticilerin bozunması ile kıyaslandığında en hızlı ve etkili ayrışmayı sağlar. Sonuç olarak, gaz halindeki kabarcıkların içine giren uçucu hidrofobik kirleticiler, hidrodinamik veya akustik kavitasyon kullanıldığında atık su kütlelerinde çözülmüş uçucu olmayan hidrofilik kirleticilerden daha verimli olarak ayrılacaktır (Şekil 3.12) [Adewuyi, 2001; Gağol et al., 2018a].



Şekil 3.12: Kaviteasyon prosesinde yer alan üç bölge.

Aritma proseslerinde kaviteasyon kullanımının başlıca avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [Gağol et al., 2018a]:

- Hidrodinamik kaviteasyonun diğer İOP prosesleri ile kıyaslandığında düşük işletme maliyetleri.
- Klor gibi tehlikeli oksidanlar kullanılmadığında, oluşan yan ürünler organik kirletici maddelerin beklenen dekompozisyon ürünleri ile sınırlıdır.
- Çok sayıda oksidasyon mekanizmasına bağlı olarak hem hidrofilik hem de hidrofobik organik kirleticilerin etkili oksidasyonu (hem boşluk içlerinde, hem de çözelti içinde oksidasyon)
- Mikrodolaşım ve türbülans bölgelerinin oluşumu yoluyla kütle transfer direncinin azaltılması.
- İOP'lar ile kaviteasyon proseslerinin yüksek sinerjisi ile arıtım etkinliğinin artması.
- İOP'lar ile kaviteasyon kombinasyonlarının çeşitlilik olasılığı.
- Asidik ve bazik şartlarda yüksek arıtım etkinliğinin olması.

- viii) Hidrodinamik kavitasyona dayalı proseslerin tasarımının nispeten kolay olması.
- ix) Kavitasyonun kullanıldığı hibrit proseslerde hidrojen peroksit ve ozon gibi güçlü oksidanların sınırlı kullanımı.
- x) Konvansiyonel arıtım yöntemleriyle karşılaştırıldığında toksik fenol ve türevlerinin oksidasyonunun yüksek etkinliği (özellikle İOPlar ile birlikte kullanıldığında).

3.2.1. Hidrodinamik Kavitasyonu Etkileyen Parametreler

Meydana gelen kavitasyonun etkili olmasında, kabarcık dinamiğinin iki yönü çok önemlidir: 1) Çökme öncesi kabarcığın ulaştığı maksimum boyut ve 2) Kabarcığın ömrü. Kabarcık tarafından ulaşılan maksimum boyut, basınç darbesinin büyüklüğünü ve dolayısıyla sistemde elde edilebilen kavitasyon yoğunluğunu belirler. Kabarcığın ömrü, kabarcığın oluştuğu noktadan çıktığı noktaya kadar geçen mesafeyi belirler ve dolayısıyla, kavitasyon etkilerinin gözlemlendiği reaktörün aktif hacminin ölçüsüdür [Shah et al., 1999].

Hidrodinamik kavitasyon prosesini 3 ana parametre etkilemektedir. Bunlar, reaktörün ve kavitasyon tüpünün geometrisi, akışkanın fizikokimyasal özellikleri ve içeriği ve prosesin işletme şartlarıdır. Prosesin verimini etkileyen en önemli etken şüphesiz venturi bölgesidir. Kullanılan pompanın akışkana kattığı hız, giriş basıncı, venturinin geometrik yapısı ve bulunduğu konum C_v sayısını belirlemekte ve hidrodinamik kavitasyonu direk etkilemektedir. Sıvının buhar basıncı, yoğunluğu, viskozitesi, sıcaklığı, yüzey gerilimi ve çözünmüş gaz içeriği gibi özellikleri de yine C_v 'yi ve sistemi etkilemektedir. Ayrıca sistemin sıcaklık gibi parametrelerini etkileyen proses süresi gibi işletme şartları da elde edilecek olan kavitasyon verimini etkilemektedir. Tüm bu parametreler oluşacak kavitasyonun yoğunluğunu belirlemektedir. Basıncıdaki düşüşün büyüklüğü ve basınç geri kazanım oranına bağlı olarak değişen türbülansın yoğunluğunun da kavitasyon yoğunluğu üzerinde önemli bir etkisi vardır. Türbülansın istenen yoğunluğu ise sıvının daralma bölgesinden geçme koşullarının kontrolü ile sağlanabilir [Bagal and Gogate, 2014].

- Geri kazanılan basınç ve geri kazanma süresi: Bir patlamadan önce kabarcık yarıçapının maksimum değeri, geri kazanım basıncındaki bir artışla artar. Basınç

düşüşünde bir artış kavitasyon etkisini arttırır, yani üretilen basınç ve sıcaklık darbelerinin büyüklüğü, venturi boyunca basınç düşüşü ile orantılı olarak değişir. Ayrıca, kabarcığın ömrü ve aktif hacim (kavitasyonel etkinin gerçekleştiği hacim), geri kazanım basıncı ile değişir. Çıkış basıncını, basınç ve sıcaklık darbelerinin büyüklüğünü değiştirecek bir araç olarak dikkate alırsak, boşaltma basıncındaki değişim sırasında işletme maliyetindeki gerçekleşecek olan artış da dikkate alınmalıdır. Çıkış basıncı için bir optimizasyon gereklidir.

- Venturi çıkış kesitinin boyutu: Venturinin çıkış kesimindeki boru boyutundaki bir değişiklik kabarcığın ömrünü etkilemez. Bununla birlikte, büyük bir venturi boyutu ile maksimum kabarcık büyümesine ve kabarcıkların adiyabatik çöküşü sırasında daha yüksek sıcaklık ve basınç darbelerine ulaşılır. Bu nedenle, bir maksimum basınç etkisi üretmek için mümkün olduğu kadar büyük çaplı bir venturi kullanılmalıdır.
- Daralma bölgesinin boru çapına oranı: Bu orandaki değişiklik tek bir kabarcığın salınımı sırasında ulaşılan maksimum yarıçap değerini hafif ölçüde değiştirir. Bununla birlikte kabarcığın ömrü daralma bölgesinin boru çapına oran arttıkça artar. Dolayısıyla bu oranı değiştirerek, reaksiyon karışımının kavitasyon bölgesinde kalma süresini manipüle etmek mümkündür.

Sıvılardaki yoğunlaşmayan gaz fraksiyonu: Bir kabarcığın yoğunlaşmayan gaz içeriği, salınım sırasında kabarcığın çökmesini hızlandırmaya çalışır. Bu nedenle, bir kabarcığın ömrü ve dolayısıyla venturinin çıkışındaki akış hacmi kabarcığın yoğunlaşmayan gaz içeriği ile artar. Ayrıca daha yüksek yoğunlaştırılmaz gaz fraksiyonu, kabarcık salınımının daha büyük genliğinden dolayı daha büyük bir basınç darbesi sağlar [Shah et al., 1999]

Çözeltinin pH değeri de arıtma verimini etkileyen parametreler arasındadır. Ancak, bu parametrenin optimum değeri çoğunlukla kirleticinin karakteristiğine göre değişmektedir. Bu sebeple optimum pH değeri, atıksu ile yapılacak optimizasyon çalışması ile belirlenmelidir [Gağol et al., 2018a].

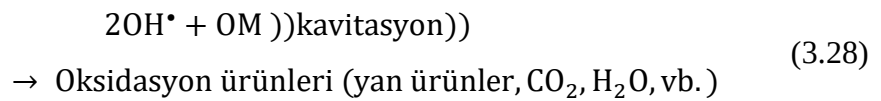
Ortam sıcaklığı hidrodinamik kavitasyon prosesini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Suyun buhar basıncı ortamın sıcaklığına önemli ölçüde bağlıdır ve sıcaklık ile birlikte artmaktadır. Kavitasyonun tek başına kullanıldığı proseslerde, sıcaklık artışı ile kirleticilerin bozulmasını olumsuz yönde etkileyen yoğun kabarcıklar

bulutlarının oluşumu gerçekleşir. Literatüre göre, sıcaklıktaki bir artış, aşırı gaz kabarcığı oluşumuna bağlı olarak kavitasyon oranlarında bir azalmaya ve sonuç olarak kabarcık çökmelerinin daha düşük enerji açığa çıkartmasına neden olur. Sıcaklığın kirletici bozunma hızına etkisi, esas olarak iki zıt olaya bağlıdır. Avantaj olarak değerlendirilen birincisi, reaksiyonların kinetik oranlarının artması ile ilgilidir; diğeri ise, kabarcıkların çökme etkinliğini azaltan kabarcıklar içinde artan çözücü buhar basıncına bağlı olarak reaksiyon hızlarının azalmasına neden olur. Sıcaklıktaki artış, kabarcık bulutlarının oluşumu ile ilgili olan fazla sayıda boşluk oluşması nedeniyle kavitasyonun etkinliğini azaltır [Gağol et al., 2018a].

Hidrodinamik kavitasyon verimliliği, kavitasyon etkisinin (giderilen kirletici madde molü) sistemin toplam enerji girdisine oranı olarak hesaplanabilir.

3.3. Hidrodinamik Kavitasyon ve İleri Oksidasyon Proseslerinin Hibrit Kullanımı ile İlgili Önceki Çalışmalar

Hidrodinamik kavitasyonun tek başına kullanıldığı proseslerde mikroorganizma gideriminde ciddi verimler elde edilmiş olsa da, toksisite içeren organik kirletici maddelerin sadece kavitasyon ile oksidasyonunun verimliliği, çoğunlukla çok düşük kalmakta, hatta % 50'yi geçmemektedir. Eğer hidrojen peroksit, ozon, monopersülfatlar, persülfatlar gibi harici oksidanlar ile ya da Fenton, fotokatalitik oksidasyon gibi prosesler ile destekleniyorsa, çoğu kirleticilerin gideriminde % 80-100 oranında verim elde edilmektedir [Bagal and Gogate, 2014; Gağol et al., 2018a].



Literatürde yer alan HDK ve İOPlerin birlikte uygulamalarına örnek çalışmalar aşağıda sıralandığı gibidir:

Rajoriya ve ark. katyonik bir boyar madde olan Rhodamine 6G (Rh6G)'nin renk giderimini ve mineralizasyonunu HDK'nın kullanımı ile çalışmışlardır [Rajoriya et al., 2017]. Bu çalışmada kavitasyon oluşumu için slit ve dairesel olarak iki farklı venturi tüpünü karşılaştırmışlardır. Slit venturi dairesel venturiye göre az bir farkla daha iyi bir renk giderimi sağlamıştır. pH değeri 10 ve giriş basıncı 5 barda iken HDK en iyi sonuca ulaşmıştır. Çalışmada Rh6G boyar maddesinin HDK ile gideriminin

güçlendirilmesi için H_2O_2 ve O_3 kullanılmıştır. Boyar maddenin H_2O_2 'ye molar oranı 1:30 olduğunda HDK ve H_2O_2 proseslerinin hibrit uygulaması % 54 renk giderimi sağlamıştır.

Cai ve ark., HDK ve heterojen Fenton (Fe^0/H_2O_2) proseslerinin birlikte uygulanmasının Orange G (OG) azo boyar maddesinin giderimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir [Cai et al., 2016]. Giriş basıncı, OG, H_2O_2 ve Fe^0 giriş konsantrasyonları, sıfır yüklü demirin pozisyonu ve ortam pH değeri gibi proses verimini etkileyen parametreler çalışılmış optimum parametreleri belirlemişlerdir. Sonuçlar asidik koşullarda daha iyi renk giderimi olduğunu göstermiştir. H_2O_2 ve ZVI konsantrasyonu arttırıldığında artan giderim verimi, boyar madde konsantrasyonu arttırıldığında düşmüştür. Aynı zamanda, renk giderim verimi ZVI'nın pozisyonu ile de ciddi bir değişim göstermiştir. Bozunma ürünleri incelendiğinde ise renk giderim mekanizmasının temelini azo bağlarının hidroksil radikallerinin etkisi ile bölünmesine dayandığını belirtmişlerdir. Sonuç olarak ise HDK ve heterojen fenton proseslerinin birlikte uygulanmasının yalnız uygulanmalarına göre renk gideriminde daha etkili ve enerji verimliliğinin daha yüksek olduğunu söylemektedirler.

Bir diğer çalışmada, TiO_2 fotokatalizörünün hidrodinamik kavitasyon varlığında renk giderimindeki performansı incelenmiştir [Bethi et al., 2016]. Hidrodinamik kavitasyon varlığında yalın haldeki TiO_2 , Fe yüklü TiO_2 ve seryum (Ce) yüklü TiO_2 'in fotokatalitik aktivitelerini Crystal Violet boyar maddesi ile hazırlanan sentetik atıksudan renk giderimi ile değerlendirmişlerdir. % 0.8 Fe içeren TiO_2 fotokatalizörünün % 98 ile maksimum renk giderimini sağladığını açıklamışlar, bu durumu ise Fe içeriğinin aynı zamanda Fenton kaynağı oluşturması ile açıklamışlardır.

Wang ve ark., azo boyar maddesinin (Reactive Brilliant Red X-3B) gideriminde fotokatalitik oksidasyon, elektroliz ve jet kavitasyon proseslerini tek başlarına ve birlikte uygulamalarını incelemişlerdir [Wang et al., 2015]. 4L çözelti hacminde yapılan çalışmalar farklı giriş konsantrasyonlarında, TiO_2 miktarlarında ve çözelti pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik-elektrolitik oksidasyon prosesi jet kavitasyon ile birlikte, 80 mg/L X-3B konsantrasyonu, 100 mg/L TiO_2 miktarı ve 6.3 pH değeri şartlarında 90 dakika süresince uygulandığında renk ve KOİ giderimleri sırasıyla % 97 ve % 71 olarak bulunmuşlardır. Uyguladıkları hibrit oksidasyon prosesi ile kavitasyon prosesini birlikte uyguladıklarında sinerjik etkilerinin arttığını belirtmişlerdir.

Wang ve ark., bir diğer çalışmalarında ise Reactive Brilliant Red K-2BP boyar maddesinin jet kavitasyon ve Fenton proseslerinin birlikte uygulanması ile giderimini çalışmışlar ve belirgin bir sinerjik etki gözlemlemişlerdir [Wang et al., 2014]. H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonları, basınç, pH değeri ve sıcaklık değişken parametreler olarak çalışılmıştır. H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarının artırılması ile boyar madde gideriminin arttığını, fakat Fe^{2+} 'nin fazla ilavesinin negatif etki gösterdiğini söylemişlerdir. Ayrıca düşük pH değeri, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartlarının K-2BP boyar maddesinin giderimi için daha uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Mishra ve Gogate 2010 yılında yaptıkları çalışmada Rhodamine B boyar maddesinin HDK destekli H_2O_2 , CCl_4 ve Fenton ile bozunumunu incelemişlerdir [Mishra and Gogate, 2010]. HDK reaktöründe orifis levha ve venturi olmak üzere iki farklı mekanizma incelenmiştir. Giriş basıncı (2.9-5.8 atm), sıcaklık (30 ve 40 °C) ve pH (2.5-11) işletme parametreleri olarak araştırılmıştır. Optimum pH değeri 2.5, optimum giriş basıncı 4.84 atm olarak bulunmuştur, fakat sıcaklığın etkisinin genelleme yapılamacağı sonucuna varmışlardır. Fenton çalışmalarında $FeSO_4:H_2O_2$ oranı 1:5 olarak sabit tutularak, H_2O_2 miktarları 10-200 mg/L arasında denenmiştir. H_2O_2 ve Fenton proseslerinin HDK ile birlikte kullanımıyla boyar maddenin % 99.9 giderimine ulaşmışlardır (10 ppm giriş konsantrasyonu). CCl_4 ve HDK'nın hibrit uygulanmasıyla ise % 82 giderime ulaşılmıştır. Çeşitli koşullarda mineralizasyon derecesinin ölçümü için TOK analizleri gerçekleştirilmiş, ana bileşiğin bozunmasının mineralizasyona göre daha hızlı olduğu gözlenmiştir.

2009 yılında Wang ve ark. Rhodamine B boyar maddesinin giderimini jet kavitasyon ve H_2O_2 oksidantının birlikte uygulanması ile incelemişlerdir [Wang et al., 2009]. H_2O_2 konsantrasyonu, ortam pH değeri, atıksu sıcaklığı, basınç ve boyar madde giriş konsantrasyonu gibi çeşitli işletme parametrelerinin boyar madde giderimi üzerine etkilerini çalışmışlardır. Rhodamine B gideriminin H_2O_2 konsantrasyonu ve basınç arttıkça arttığını, pH ve boyar madde giriş konsantrasyonu arttıkça azaldığını açıklamışlardır. Ayrıca sıcaklığın 30 °C' den 50 °C' ye çıkarttırıldığında boyar madde giderimine olumlu etkisi olduğunu, fakat 60 °C' ye çıkarttırıldığında renk gideriminin azaldığını söylemişlerdir.

Hidrodinamik kavitasyon ve ileri oksidasyon proseslerinin boyar madde giderimi haricinde çeşitli organik kirletici giderimlerindeki uygulamalarına da literatürde sıkça rastlanmaktadır. Öncelikli kirleticiler arasında yer alan 2,4,6-TCP'nin

bozunumu HDK destekli O_3 ve H_2O_2 oksidasyon proseslerinin birlikte kullanımı ile incelenmiştir [Barik and Gogate, 2018]. HDK prosesi için 2-5 bar arası ve 3-11 pH değerleri arası işletme parametreleri çalışılmış, optimum olarak 4 bar ve pH'nın 7 olduğu şartlar seçilmiştir. O_3 ve H_2O_2 'nin yalnız uygulamalarından sonra, 100-400 mg/sa aralığında farklı ozon debilerinde ve 2,4,6-TCP: H_2O_2 mol oranı 1:1 ve 1:7 olmak üzere farklı H_2O_2 dozlarında HDK destekli prosesler çalışılmıştır. HDK+ O_3 prosesi ile % 97.1 2,4,6-TCP bozunumu, % 94.4 TOK ve % 78.5 KOİ giderimine ulaşılırken, O_3 + H_2O_2 prosesi ile % 95.5 2,4,6-TCP bozunumu, % 94.8 TOK ve % 76.2 KOİ giderimine ulaşılmıştır. HC + O_3 + H_2O_2 prosesi uygulandığında ise % 100 2,4,6-TCP bozunumu, % 95.6 TOK ve % 80.9 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. HC + O_3 + H_2O_2 hibrit prosesin 2,4,6-TCP gideriminin neredeyse tamamen giderimi için etkili yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, proseslerin sinerjik etkisinin atık türüne göre değişeceğini ve özel bir kirletici için sunulmuş bir önerinin laboratuvar ölçekli araştırmalar için genelleştirilemeyeceğini vurgulamışlardır.

Boczka ve ark., endüstriyel atıksuların çıkışında oluşan katran miktarının azaltılabilmesi için İOP prosesleri (O_3 / H_2O_2 /Peroxone) destekli HDK kullanımını araştırmışlardır [Boczka et al., 2018]. Çalışmaların sonunda en etkili arıtım prosesinin O_3 destekli HDK olduğu görülmüştür (% 40 KOİ ve % 50 BOİ giderimi). HDK+ H_2O_2 , HDK+Peroxone ve HDK prosesleri sırasıyla % 20, % 25 ve % 13 KOİ giderimi ve % 49, % 32 ve % 18 BOİ giderimi sağlamışlardır. Sonuçların uçucu organik içeriğinin çoğunun bozunuma uğradığını gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıcı levhalar ve yüzdürme işlemleri gibi fiziksel arıtma metotlarından sonra ön arıtımın ikinci basamağı olarak İOP ve HDK prosesleri birlikte uygulanabileceğini, ön arıtım sırasında organiklerin parçalanması, aktif çamuru toksik organik bileşiklerden koruması gibi özelliklerle etkili bir biyobozunuma olanak sağlayacağını önemle vurgulamışlardır. Harici oksidanlarla birlikte uygulanan HDK'nın karmaşık bir sistem gerektirmeyeceğini ve kullanılan elektrik enerjisinin ortamın giriş basıncına dönüşümüne, kavitasyonun gerçekleşeceği bir aparatın kullanımına dayandığını, bu sayede gözetimsiz yürütülebilecek bir çalışmaya ve kolay proses kontrolüne izin verdiğini de eklemişlerdir.

Thanekar ve ark., HDK ve ileri oksidasyon proseslerinin birlikte uygulanmasını carbamazepine (CBZ) gideriminde incelemişlerdir [Thanekar et al., 2018]. Öncelikle, HDK prosesinin CBZ parçalanması için optimum koşullar giriş basıncı olarak 4 bar ve

giriş pH değeri olarak 4 olduğu belirlenmiştir. HDK+UV, HDK +H₂O₂, HDK+O₃, HDK+H₂O₂+O₃ kombine prosesler çalışılmıştır ve sırasıyla % 52.9, % 58.3, % 91.4 ve % 100 giderim verimlerine ulaşılmıştır.

Čehovin ve ark., çalışma sırasında çözünmüş organik karbon (ÇOK) kaynağı olarak içme suyuna ilave ettikleri 3 mg/L hümitik asit kullanmışlardır [Čehovin et al., 2017]. ÇOK giderimi O₃, H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV ve O₃/UV proseslerinin yalnız ve HDK destekli uygulamaları ile çalışılmıştır. HDK destekli 2 mg/L O₃, 4 mg/L H₂O₂ ve 300 mJ/cm² UV prosesleri ile % 5 ile % 15 arası ÇOK giderimlerine ulaşılmıştır. Hibrit HDK sistemi ÇOK giderimi için en kazançlı etkiyi H₂O₂/UV prosesinde (% 15 giderim veriminde artış ile), en olumsuz etkiyi ise O₃/UV prosesinde (% 20-30 arası ÇOK giderim veriminde azalma ile) göstermiştir. HDK sisteminin 2 mg/L O₃, 4 mg/L H₂O₂ ve 300 mJ/cm² UV kullanıldığında H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV ve O₃ proseslerine ÇOK giderimi için pozitif etkisi olduğu görülmüştür. Bu oksidanların daha yüksek dozlarda kullanıldıklarında (2 mg/L'den fazla O₃ ve 4 mg/Lden fazla H₂O₂), kütle transfer mekanizmalarının yeterince verimli olması sağlanarak, yalnız uygulandıklarında daha iyi performans gösterme eğiliminde olduğunu belirtmişlerdir. HDK'nın laboratuvar ve tam ölçek uygulamalarda kütle transferi mekanizması olarak alternatif iopler arasında giderek daha cazip hale geldiğini, HDK prosesinin hibrit kullanımının düşük oksidan/kirletici oranlarında ve toplam oksidan dozajlarının düşük olduğu proseslerde oldukça faydalı olduğunu vurgulamışlardır.

Raut-Jadhav ve ark., pestisitlerin bozunumunda hidrodinamik kavitasyon prosesinde kuvvetlendirici parametrelerin etkisini araştırmak için metomilin giderimini çalışmışlardır [Raut-Jadhav et al., 2016]. Metomilin bozundurulmasında hidrodinamik kavitasyon destekli H₂O₂, Fenton ve ozon proseslerini kullanmışlardır. Hidrodinamik kavitasyon çalışmaları için optimum giriş basıncı 5 bar (0.1 Cv sayısı ile) ve optimum pH değeri 2.5 olarak belirlenmiş, H₂O₂, Fenton ve ozon ile birlikte uygulandığında sinerjik etkileri sırasıyla 5.08, 13.41 ve 47.6 olarak hesaplanmıştır. HDK için en etkili kuvvetlendirici prosesin ozon olduğunu belirtmişlerdir.

Barik ve Gogate 2016 yılında yaptıkları çalışmada 4-klor 2 aminofenolün gideriminde hidrodinamik kavitasyon, UV fotoliz ve ozon proseslerinin birlikte uygulandıklarındaki sinerjik etkilerini incelemişlerdir [Barik and Gogate, 2016]. Belirledikleri optimum proses şartları olan 30 °C, pH 6 ve 4 bar basınçta uyguladıkları hidrodinamik kavitasyon prosesi ile HDK+UV, HDK+O₃, HDK+UV+O₃ ve UV+O₃

birleşik arıtma stratejileri denemişlerdir. % 96.85 madde bozunumu ve % 73.6 TOK giderimi ile maksimum verime HDK+UV+O₃ hibrit porsesi ile ulaşmışlardır.

2015 yılında Gogate ve Patil hidrodinamik kavitasyon ve ileri oksidasyon proseslerinin triazofos giderimi için sinerjik etkilerini araştırmışlardır [Gogate and Patil, 2015]. HDK prosesinin Fenton, ozonlama, fotokatalitik ve H₂O₂ oksidasyon prosesleri ile birlikte uygularken işletme şartlarını 5 bar basınç ve pH 3 olarak belirlemişlerdir. Farklı Fenton reaktif dozlarında çalışmışlar, optimum doz ile hidrodinamik kavitasyon ve Fenton proseslerini birlikte uyguladıklarında triazofosların bozunmasının % 83.12'ye ulaştığını görmüşlerdir. Hidrodinamik kavitasyon ile ozonlama prosesini ozonu orifise ve reaktöre beslemek üzere iki yolla denemişlerdir (0.576 g/sa ve 1.95 g/sa akış hızında). Hidrodinamik kavitasyon ve ozonlama prosesi kombinasyonunun en iyi arıtım stratejisi olduğunu belirterek 90 dakikada yaklaşık % 96 TOK giderimi gözlemlediklerini söylemişlerdir.

Raut-Jadhav ve ark., 2013 yılında hidrodinamik kavitasyon destekli ileri oksidasyon prosesleri ile bir çeşit insektisit olan imidacloprid bozunumunu çalışmışlardır [Raut-Jadhav et al., 2013a]. HDK ile birlikte uyguladıkları prosesler Fenton, foto-Fenton, fotolitik ve fotokatalitik prosesleridir. HDK+Fenton prosesinin imidacloprid bozundurulmasında önemli verim gösterdiğini ve yaklaşık 15 dk sonra bozunmanın gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Imidacloprid:H₂O₂ oranını 1:40 olarak belirleyerek, FeSO₄.7H₂O:H₂O₂ oranının da yine 1:40 olarak kullanıldığında en iyi verimleri elde etmişlerdir. HDK+Fenton ve HDK+foto-Fenton proseslerinin sinerjik etkilerini 3.636 ve 2.912 olarak hesaplamışlardır. Fotolitik ve fotokatalitik proseslerde ise sinerjik etki kaydedememişlerdir.

Diğer bir çalışmada, yüksek toksisiteye sahip ve biyobozunurluğu çok düşük, dirençli yapıda bir organik olan 2,4 DNP maddesinin HDK ve kimyasal ileri oksidasyon proseslerinin birlikte uygulanması ile bozunabilirliği çalışılmıştır [Bagal and Gogate, 2013]. İşletme parametreleri olarak giriş basıncı, sıcaklık ve çözelti pH değerini incelemişlerdir ve sırasıyla 4 bar, 35 °C ve 4 olarak belirlemişlerdir. 2,4 DNP maddesinin bozunum derecesi, bu optimum koşullarda uygulanan, HDK ve H₂O₂, Na₂S₂O₈/FeSO₄ (demir aktif persülfat) gibi kimyasal oksidasyon ve HDK ve Fenton, ileri Fenton (Fe/H₂O₂), Fenton-like(CuO/H₂O₂) gibi ileri oksidasyon prosesleri ile hibrit olarak uygulanmaları ile kıyaslanmıştır. HDK ve Fenton proseslerinin sinerjik

etkisinin 12.5 olduğunu ve bu kombinasyon ile, HDK'nın diğer prosesler ile kombinasyonlarından daha iyi bir verim elde edildiğini belirtmişlerdir.

Bir çeşit insektisit olan imidaclopridin giderimi HDK destekli H_2O_2 prosesi ile çalışılmıştır [Raut-Jadhav et al., 2013b]. Öncelikle 5-20 bar arası giriş basıncı ve 2-7.5 arası giriş pH değeri işletme parametrelerini olarak çalışmışlardır. Imidacloprid: H_2O_2 molar oranı 1:40 olarak çalışıldığında HDK + H_2O_2 prosesi ile 45 dakika içerisinde imidacloprid gideriminin neredeyse tamamlandığını açıklamışlar, hibrit prosesin sinerjik etkisini 22.79 olarak hesaplamışlardır.

Bir diğer çalışmada endüstriyel atıksuların HDK destekli sıfır değerlikli demir kullanılarak gerçekleştirilen heterojen Fenton ile arıtımı çalışılmıştır [Chakinala et al., 2009]. TOK mineralizasyonunun giriş basıncı arttırıldığında, yüksek sıcaklık şartlarında ve bakır sarmalların kullanıldığında daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir. Ön arıtımda HDK'nın kullanılmasının, yaklaşık % 50 ile % 60 arası TOK giderimi ile iyi bir iyileştirme sağladığını belirtmişlerdir.

Islık reaktör ile elde edilen HDK ile ileri Fenton prosesi birlikte uygulanarak gerçek atıksu arıtımında çalışılmıştır [Chakinala et al., 2008]. Atıksu yarı yarıya seyreltildiğinde, 1900 ppm H_2O_2 ilavesi ve 10.34 kPa giriş basıncı ile hibrit sistem uygulandığında % 60-80 aralığında en iyi TOK giderim verimini elde etmişlerdir.

4. MATERİYAL VE METOT

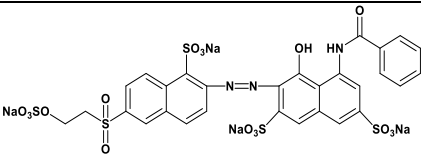
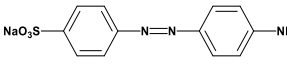
4.1. Materyal

4.1.1. Boyar Maddeler

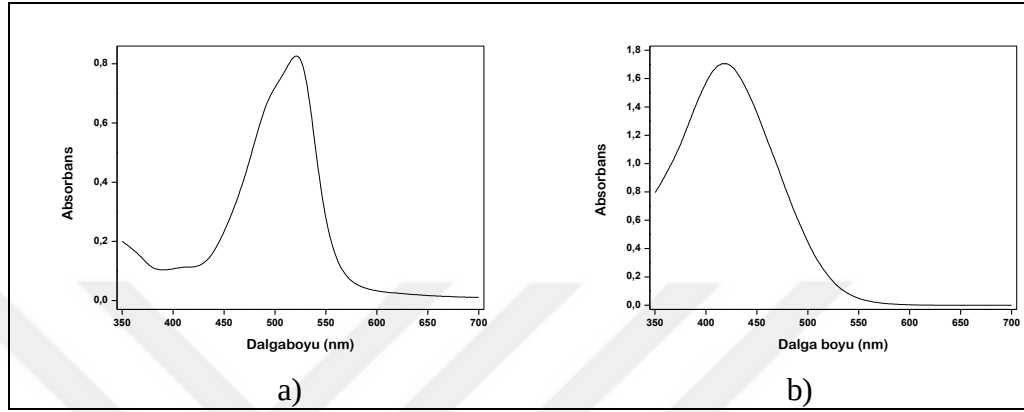
Sistemi etkileyen proses parametrelerini incelemek için laboratuvarında şebeke suyu ile hazırlanan sentetik boyar madde çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmalarda reaktif ve direkt olmak üzere boyama özelliklerine göre iki farklı tip boyar madde model olarak seçilmiştir. Bu iki boyar madde tipi ekonomik olmaları ve etkin boyama verimlerinden dolayı tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılan azo boyar maddeler grubundadır. Fakat içerdikleri kansere yol açabilen aromatik amin yapıları nedeni ile yüksek derecede çevresel risk oluşturmaktadır. Reaktif boyar madde olarak ticari ismi Remazol Brilliant Red F 3B olan Reactive Red 180 (RR180), direkt boyar madde olarak ise ticari ismi Sirius Orange K-CFN olan Direct Orange 46 (DO46) boyar maddeleri kullanılmıştır.

Tekstil endüstrisinde ticari olarak yaygın miktarda kullanılan RR180 ve DO46 boyar maddeleri Dystar firmasından temin edilmiştir. RR180 reaktif boyar madde grubunun, DO46 ise direkt boyar madde grubunun mono azo tipinde yer alan boyar madde çeşitleridir. RR 180 boyar maddesinin genel özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Reactive Red 180 ve Direct Orange 46 boyar maddelerinin genel özellikleri.

Boyar Madde	Reactive Red 180	Direct Orange 46
Molekül Yapısı		
Molekül Formülü	C ₂₉ H ₁₉ N ₃ Na ₄ O ₁₇ S ₅	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ NaO ₃ S
Molekül ağırlığı (g/mol)	933.73	299.28
UV Absorption λ _{max} (nm)	521	418

Kullanılan bu iki farklı boyar maddenin spektrofotometre cihazında taranan dalga boyları Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Dalga boyu taramalarına göre RR 180 ve DO46 boyar maddelerinin UV ışığını adsorpladığı maximum dalga boyları sırasıyla 521 ve 418 olarak belirlenmiştir. Boyar madde çözeltilerinden renk giderimleri bu dalga boylarında takip edilerek hesaplanmıştır.



Şekil 4.1: a) Reactive Red 180 ve b) Direct Orange 46 boyar maddelerinin dalga boyu taramaları.

Tekstil endüstrilerinin kullandıkları su kaynakları çoğunlukla yer altı ve yüzeysel sulardır. Bu sebeple boyar madde çözeltileri hazırlanırken şebeke suyu tercih edilmiştir. Boyar madde çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan şebeke suyunun karakterizasyonu yapılmış, değer aralıkları Tablo 4.2’de sunulmuştur.

Tablo 4.2: Şebeke suyu karakterizasyonu.

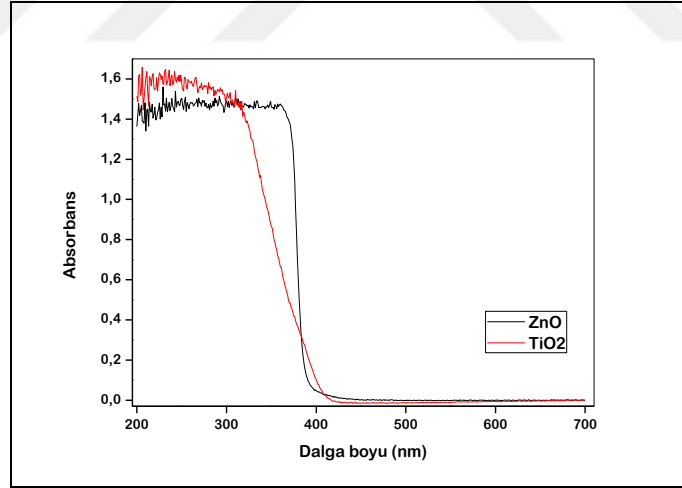
Parametre	Değer (mg/L)
pH	6.9-7.1
İletkenlik*	300-400
Klor (Cl ⁻)	3.48-5.9
Nitrat (NO ₃ ⁻)	5.73-1.95
Sülfat (SO ₄ ⁻²)	15.4-21.3
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	Tespit edilemedi
Toplam organik karbon (TOK)	Tespit edilemedi
* µS/cm	

4.1.2. Yarı iletken fotokatalizörler

Fotokatalitik oksidasyon prosesinin uygulandığı çalışmalar sırasında fotokatalizör olarak ZnO ve TiO₂ yarıiletken malzemeleri kullanılmıştır. ZnO ve TiO₂ katalizörlerinin ekonomik ve kolay ulaşılabilir olmalarının yanı sıra toksik olmamaları kullanımlarını yaygın hale getirmektedir. 3.2 eV bant aralığına sahip olan ZnO ve TiO₂ fotokatalizörler UV ışığını absorplayarak organik maddelerin mineralizasyonunda oldukça etkili olan fotokatalitik reaksiyonları başlatırlar.

Deneylerde kullanılan 5 µm'den küçük boyutta % 99 saflıkta ZnO toz katalizörü Sigma-Aldrich, 50 nm'den küçük boyutta TiO₂ (P-25) toz katalizörü ise Evonik firmasından temin edilmişlerdir.

ZnO ve TiO₂ katalizörlerinin UV-DRS dalga boyu taramaları Şekil 4.2 'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi her iki katalizör de 400 nm ve üzerinde ışığı absorblama özelliklerini kaybetmektedir. Fakat TiO₂'in 300 nm üzerindeki görünür dalgaboylarını absorblama kapasitesinin ZnO'e göre daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2: ZnO ve TiO₂ fotokatalizörlerinin UVDRS taraması.

Fotokimyasal arıtım süreçlerinde çözeltinin pH değeri kullanılan yarı iletkenlerin yüzey yükleri ile ilgili olarak önem göstermektedir. Yüzey yükleri zeta potansiyeli ölçülerek belirlenmektedir. Zeta potansiyeli, bir tanecığın bir dispersiyonda kazandığı net elektriksel yüküdür ve zeta potansiyelini etkileyen en önemli faktör pH değeridir. Bu doğrultuda katalizör yüzeyi ve kirletici arasındaki elektrostatik dengeyi etkileyici bir parametre olabilmektedir (Chen and Ray, 1998).

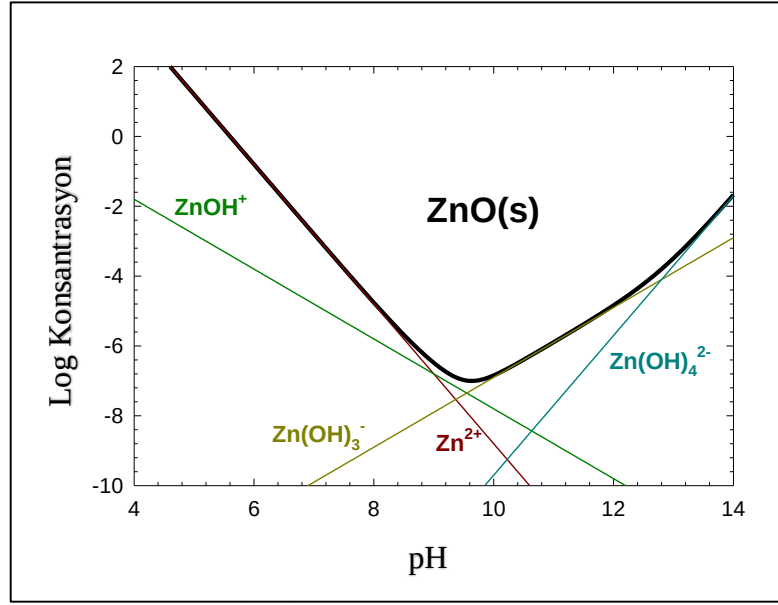
Literatürde yer alan kimi fotokatalitik çalışmalar asidik ortamlarda yüksek giderim verimine ulaşırken, kimi çalışmaların yüksek pH değerlerinde yüksek giderim verimine ulaşmaları bu dengeyi desteklemektedir [Schneider et al., 2016]. Kullanılan ZnO ve TiO₂ katalizörlerinin ve arıtımı incelenen boyar maddelerin, çalışmaların gerçekleştirildiği çözeltide (şebeke suyu, pH 7.1), zeta potansiyelleri ölçülerek kontrol edilmiştir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: Çalışmalar sırasında kullanılan katalizör ve boyar maddelerin zeta potansiyelleri (şebeke suyu, pH 7.1).

Zeta Potansiyeli (mV)	
<u>Katalizörler</u>	
ZnO	15.2
TiO ₂	18
<u>Boyar Maddeler</u>	
RR180	-32
DO46	-23.7

Literatürde bulunan değerlere göre ZnO ve TiO₂ için sıfır nokta yükü pH değerleri sırasıyla 9.0 ve 7.5 olarak verilmektedir [Fernández-Nieves et al., 1998; Yatmaz et al., 2004]. Tablo 4.3'ten de görüldüğü üzere yarı iletken TiO₂ ve ZnO'nin zeta potansiyelleri pH değeri 7.1 olan şebeke suyunda pozitif değer 15.2 ve 18 olarak saptanmıştır. Böylece bu katalizör türleri boya çözeltileri ile olan pozitif negatif yük farklılıklarından dolayı güçlü adsorbans sağlamaktadır. Bu durum, fotokatalitik reaksiyonların yüzeyde gerçekleşebilmesi için istenmektedir. Ancak ortamın pH değeri hem katalizörlerin yüzey yüklerini hem de boya çözeltisinin zeta potansiyellerini önemli derecede etkilemektedir ve reaksiyon hızına etki etmektedir.

Şekil 4.3'de gösterilen grafikte ZnO'nin çeşitli pH değerlerindeki çözünürlük eğrisi verilmektedir [Drever, 1997]. Bu eğriden de görüldüğü üzere ZnO'nin katı fazı olarak en kararlı olduğu bölge, sıfır nokta yükü, pH 9 olarak açıkça gösterilmektedir. Şebeke suyunun pH 7.1 değerinde ZnO pozitif yük taşımaktadır ve adsorpsiyon özelliği aktif, çözünürlüğü de düşüktür. Daha düşük pH değerlerinde ise ZnO çözünerek adsorbent özelliğini kaybetmeye başlamaktadır.



Şekil 4.3: ZnO ile denge içinde çözünmüş Zn türlerinin pH değerine bağlı konsantrasyonları.

TiO₂'in çözünürlüğü ZnO'e kıyasla farklı pH değerleri aralıklarında çok daha kararlı bir yapıya sahiptir ve aktif yüzey alanını korumaktadır. Ancak yüzey yükleri ortamın pH değerleri ile değişmektedir, bu da yüzey reaksiyonlarını etkilemektedir.

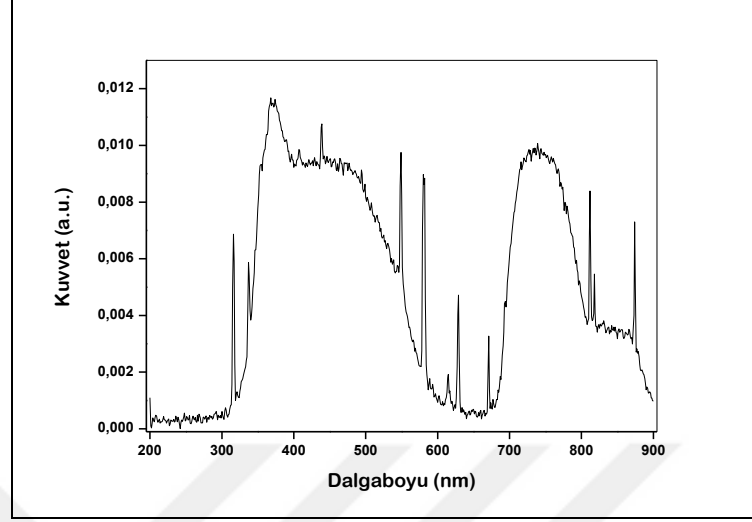
4.1.3. Diğer Kimyasal Maddeler

Fenton çalışmaları sırasında ihtiyaç duyulan Fe⁺² ve Fe⁺³ kaynağı olarak Merck firmasından tedarik edilen demir(2)sülfat (FeSO₄.7H₂O) ve demir(3)nitrat (Fe(NO₃)₃) kullanılmıştır. H₂O₂ ise Sigma Aldrich marka olup ağırlıkça % 34.5-36.5'lidir. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerdeki ve çıkış suyundaki fenton reaksiyonunun sonlandırılması için kullanılan sodyum tiosülfat (Na₂S₂O₃) yine Merck firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri Tekkim marka % 95-98'lik konsantre sülfirik asit (H₂SO₄) ile düşürülmüştür. Çalışmalar sırasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

4.1.4. Fotokimyasal Reaksiyonlarda Kullanılan Işık Kaynağı

Fotokimyasal reaksiyonların gerçekleştirilebilmesi için Philips (TL-D/Actinic BL) marka uzunluğu 41 cm ve çapı 3 cm olan 6 adet her biri 15 watt gücünde UVA

lambaları kullanılmıştır. Kullanılan lamba türünün dalga boyu dağılımı Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Philips TL-D/Actinic BL lamba tipinin dalga boyu dağılımı.

Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on illumination -CIE) sınıflandırmasına göre UVA dalga boyu aralığında yer almaktadır. Şekil 4.2’de görüldüğü üzere kullanılan her iki fotokatalizör de bu dalga boyu aralığında güçlü absorbans yapmaktadır.

Hibrit sistem için geliştirilmiş lamba sisteminde lambalar geniş bir levha üzerine eşit aralıklarla yerleştirilmişlerdir. Levha, alüminyum ile sarılarak yansıma ile ışıkların etkisinin azalması önlenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.5: Hibrit sistem için geliştirilen ışık sistemi.

Lambaların toplam ışık şiddeti, eşit aralıklarla yerleştirilen 6 lamba açıkken Lutron marka cihazda UVA sensor kullanılarak ölçülmüştür ve ortamdaki ortalama ışık şiddeti 1.43 mW/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 6 lamba açıldığında yayılan ışık yoğunluğu LX1020B model Digital Lux Meter ile lüks cinsinden de ölçülmüştür. 860 lüks ışık yayan lambalar yaklaşık 4000 cm^2 lik bir alanı aydınlatmak için kullanılmıştır. Plexiglas tank boş iken ölçülen ışık yoğunluğu, içerisinde şebeke suyu varken % 13, 20 ppm boyar madde çözeltisi varken ise % 35 azalmaktadır.

4.1.5. Arıtımı Gerçekleştirilen Tekstil Atıksuyu ve Karakterizasyonu

Sentetik atıksu çalışmalarının ışığında sistem performansını değerlendirmek üzere kullanılan gerçek boyama prosesi atıksuyu, Bursa'da 1962 yılından bu yana tekstil sektöründe hizmet veren yüksek kapasiteli bir tekstil firmasından temin edilmiştir. Firma bünyesinde iplik, dokuma, örme, boya-baskı ve konfeksiyon faaliyetleri bulunmaktadır. Temin edilen atıksu ise boyama prosesinde yer alan içerisinde reaktif boyar madde kullanılan boyama tankının çıkış suyudur.

Çalışmalar için temin edilen atıksuyun öncelikle belirli parametreleri icelenerek karakterizasyonu tespit edilmiştir. Boyama proseslerinde boyar maddelerin yanısıra yüksek miktarlarda yardımcı kimyasal kullanımı söz konusu olduğundan, atıksuyun pH değeri, iletkenlik, AKM, ÇKM, TOK, TN, Alkalinite, TP, toplam Cl ve birçok metal parametreleri incelenmiştir. Kullanılan atıksuyun tuzluluk değeri çok yüksek olduğundan KOİ analizi sırasında oksidant girişimine sebep olmaktadır ve organik içeriği hakkında doğru bilgi vermemektedir. Atıksuyun UV-VIS spektrumu da çekilerek dalga boyu taraması yapılmıştır ve renk parametresi Renklilik Sayısı (RES) metoduna göre EN ISO 7887'nin belirlediği standartlar esas alınarak 436, 525 ve 620 nm'de olmak üzere 3 ayrı dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri ile takip edilmiştir. Temin edilen boyama prosesi çıkış suyunun karakterizasyonu Tablo 4.4'te sunulmuştur.

Tablo 4.4: Boyama prosesi atıksuyu karakterizasyonu.

Parametre		Değer (mg/L)	Parametre	Değer (mg/L)
pH*		10.53	Na	18480
İletkenlik**		51.3	Ca	11
TOK		210	Mg	1.8
TN		60	K	105.84
AKM		106	Cu	0.108
ÇKM		44074	Pb	0.014
Alkalinite		8650	Ni	0.024
Cl		30000	Co	0.014
TP		17.66	Zn	1.41
TS		3694	Cd	0.008
Fe		1.16	Cr	0.068
Renk*	436	2.934	Hg	0.02
	525	2.583	Sb	0.086
	620	2		
*Birimsiz				
**mS/cm				

Tekstil boyama suları, yüksek miktarlarda yardımcı kimyasalların ilavesi ile hazırlandığından, bu prosesin atıksuları yüksek pH ve iletkenlik değerlerine sahiptir. Yardımcı kimyasal olarak kullanılan metal tuzları, atıksuyun yüksek konsantrasyondaki klor içeriğinin kaynağını oluşturmaktadır. Atıksuyun düşük AKM değerine karşın, su içerisinde çözünen boyar maddelerden kaynaklı yüksek konsantrasyonda ÇKM görülmektedir. Atıksuyun organik madde içeriği boyama prosesi atıksuları için literatür aralığı ile uyumlu ve yine boyar madde kaynaklıdır. Atıksuyun ağır metal değerleri incelendiğinde, proses için kullanılan boyar maddelerin çok düşük konsantrasyonlarda ağır metal içerdiği görülmektedir.

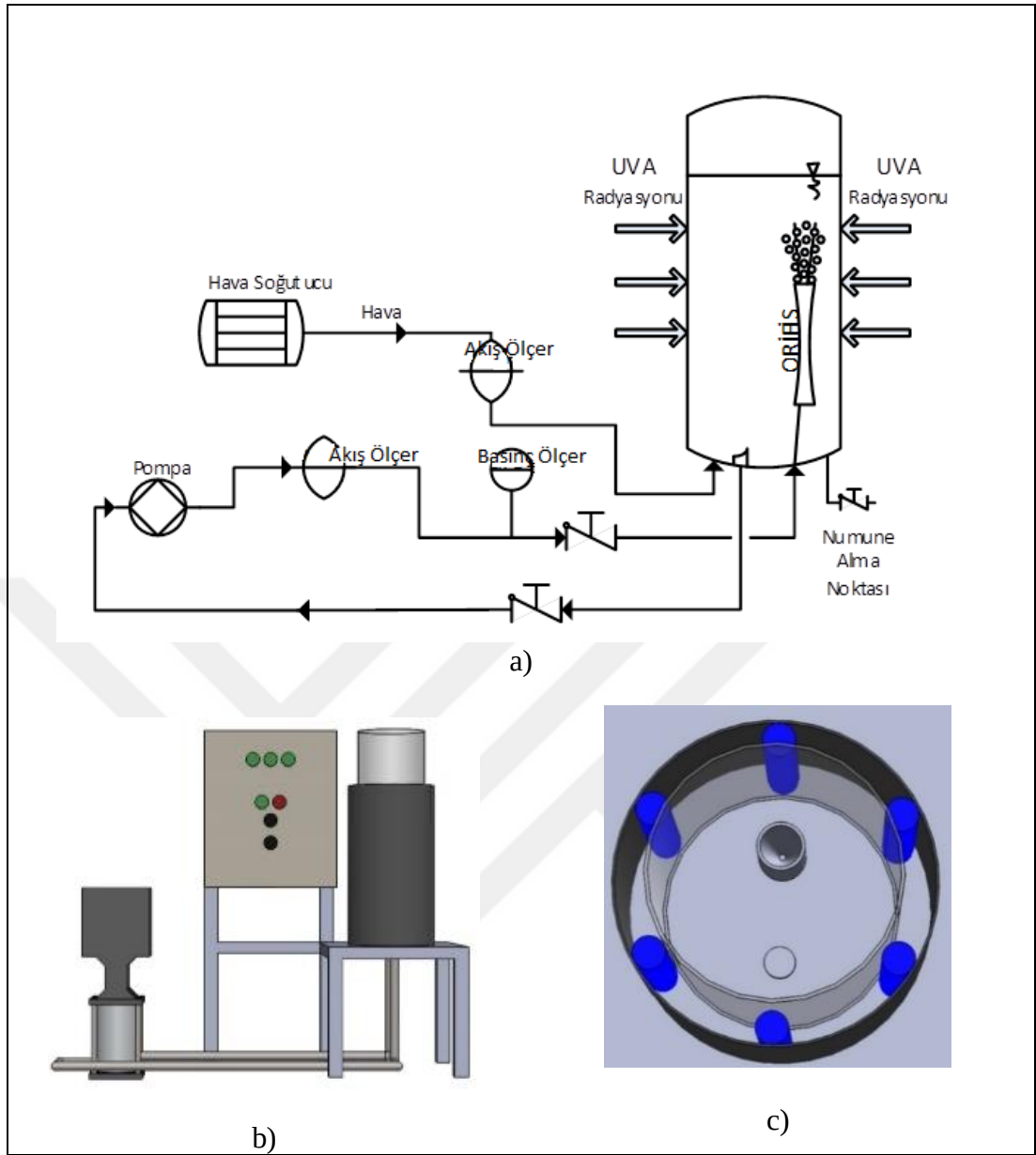
Reaktörün çalıştırılma prensibi gereği, yıkama sonrası boru hattında 6L şebeke suyu kalmaktadır. Tanka beslenen 10 L atıksu, boru hattında kalan bu 6 L şebeke suyu ile her bir deney öncesi % 37.5 oranında seyrelmektedir. Bu seyrelme işlemi ve ham atıksuyun kirlilik yükü dikkate alındığında, atıksu seyreltikten sonra ve proses sonunda izlenmesi gereken parametreler olarak, pH, iletkenlik, TOK, TN, ÇKM, Alkalinite, Cl ve TP belirlenmiştir.

4.2. Metot

4.2.1. Kullanılan Reaktör ve Çalıştırılma Prensibi

Hidrodinamik kavitasyon ve fotokimyasal oksidasyon proseslerinin sinerjik etkilerinin araştırılabilmesi için kullanılan pilot ölçekli reaktör Şekil 4.6'da gösterilmiştir. 20 L kapasiteli UVA ışık geçirgenliği yüksek plexiglass bir tank, 10 m³/sa debi basma kapasitesine sahip 2 kW gücünde trifazlı Grundfos marka 316 paslanmaz çelik dikey milli pompa ve kontrol vanalı sistemden oluşmaktadır. Hidrodinamik kavitasyon tüpü (venturi tüpü) için delrin (Polyoxymethylene-POM) malzemesi, sistemin tank dışında kalan kısmın ise paslanmaz çelik borulardan oluşmaktadır. Motor güç ünitesinde bulunan kontrol vanası ile 0-5 bar arasında istenilen basınçta çalışlabilmektedir. Motor güç ünitesi ise dijital elektronik sistem ile kontrol edilebilmektedir. Fotokimyasal prosesler gerçekleştirilirken 6 adet UVA ışığı bulunan levha silindir konumuna getirilerek tankın etrafına çevrilmektedir. Işığın dışarıya yayılmasını engellemek için üzerleri örtülmüştür. Hidrodinamik kavitasyonun uygulanmadığı diğer proses çalışmaları sürdürülürken venturi daralmasının olmadığı bir başka tüp yerleştirilmiştir. Tanktaki homojen karışım ve sisteme ilave oksijen sağlanması içine reaktörün alt kısmından hava beslenmiş, havanın reaktöre efektif dağılımı akvaryum taşlarının kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Reaktördeki suyun tahliyesi ve belirli periyotlarda alınması gereken numuneler için reaktörün alt kısmına uygun vanalar yerleştirilmiştir.

Tüm deneylerde, toplam 16 L çözelti hacmi ile çalışılmıştır. Ancak, UV ışınlarının etkisi altında kalan pleksiglas tanktaki çözelti hacmi 10 L iken çözeltinin geri kalan kısmı pompa dahil boru hatları içinde kalmaktadır ve çözelti deney süresi boyunca tank ve pompa-boru hattında devir daim olmaktadır.

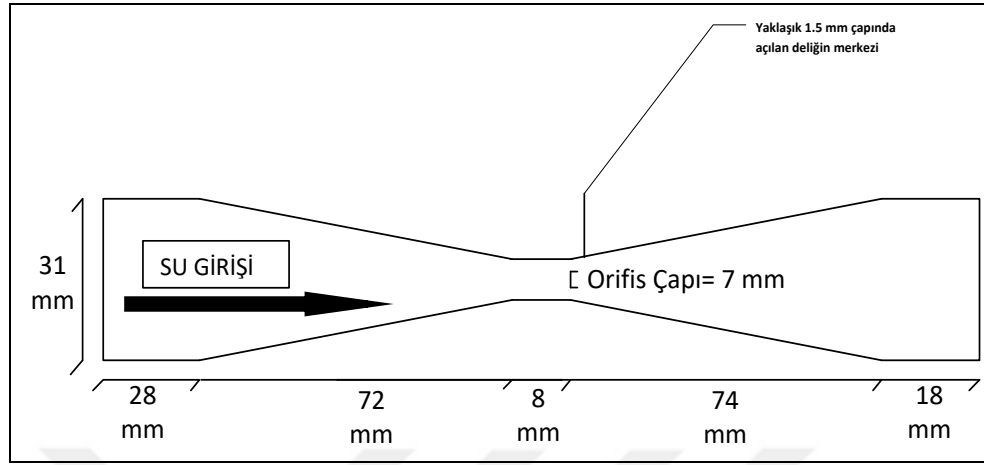


Şekil 4.6: Pilot ölçekli reaktörün a) Şematik çizimi, b) Önden görünüşü, c) Üstten görünüşü.



Şekil 4.7: Pilot ölçekli reaktörün ve venturi tüpünün çeşitli fotoğrafları.

Hidrodinamik kavitasyon prosesi çalışmaları için kullanılan venturi tüpünün geometrik şekil ve ayrıntılı ölçüleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8: Kullanılan venturi tüpünün geometrik şekil ve ayrıntılı ölçüleri.

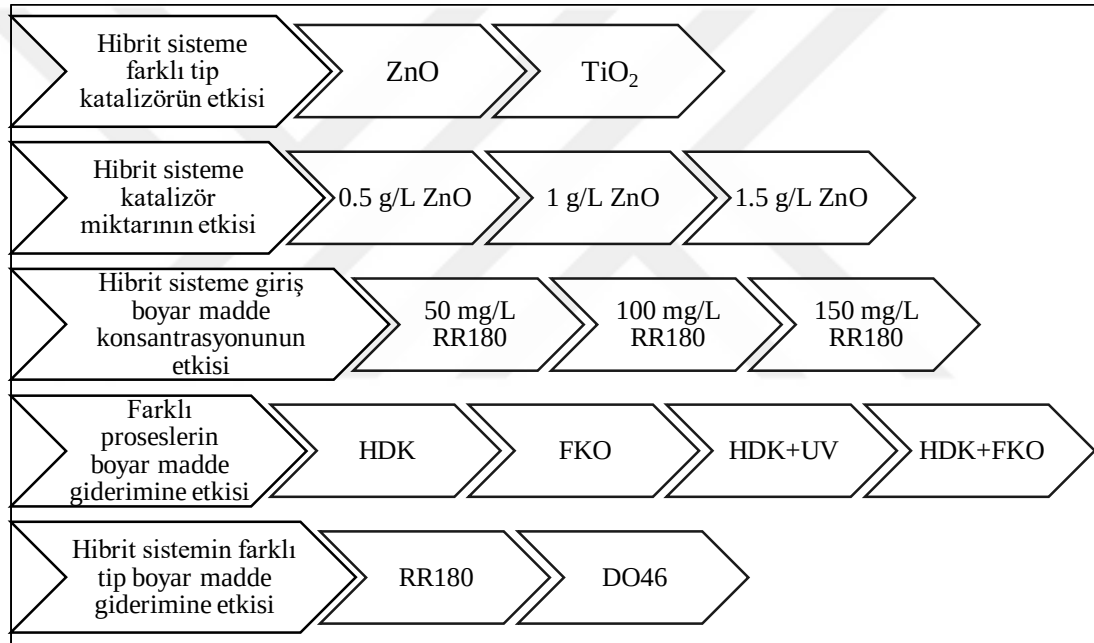
Farklı giriş basınçlarında gözlemlenen farklı akış hızları ile kavitasyon sayıları (C_v) hesaplanmış, hidrodinamik kavitasyon prosesi için uygun olan basınçta çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmalara venturinin hidrolik karakteristiğini belirleyebilmek adına farklı giriş basınçlarında hesaplanan farklı C_v sayılarının değerlendirilmesi ile başlanmıştır. C_v sayıları 1,2,3,4, ve 5 bar giriş basınçlarında reaktörde gerçekleşen farklı akış hızları ile hesaplanmıştır. Elde edilen C_v sayıları literatürdeki bilgiler ışığında değerlendirilmiş, çalışmaların 4.1 m³/sa debi ile 5 bar giriş basıncında yürütülmesi uygun görülmüştür. Hidrodinamik kavitasyonun çalıştırılmadığı fotokimyasal oksidasyon deneylerinde venturi daralmasının olmadığı başka bir tüp kullanılarak, çözeltinin aynı akış hızı ile reaktör içerisinde devir daimi sağlanmıştır.

Renk giderimi ve mineralizasyon takibi için belirlenen zaman aralıklarında numuneler alınarak, farklı sistemlerin performansları değerlendirilmiştir.

4.2.2. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi

HDK+FKO kombine prosesinin FKO prosesi ile optimum koşullar altında kıyaslanabilmesi için öncelikle 1'er g/L ZnO ve TiO₂ yarı iletken katalizörler karşılaştırılarak katalizör tipine karar verilmiştir. Seçilen ZnO katalizörünün farklı dozlarda uygulamaları da çalışılmıştır (0.5 g/L, 1 g/L ve 1.5 g/L). Bir sonraki aşamada hibrit prosesin performansı farklı RR180 giriş konsantrasyonlarında test edilmiştir (50

mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L). Belirlenen bu deney koşulları ile HDK+FKO hibrit prosesinin sinerjik etkisi 180 dakika boyunca incelenmiştir. Bu çalışma sırasında HDK, HDK+UV, FKO ve HDK+FKO olmak üzere farklı proseslerin renk giderimi üzerindeki arıtım performansları karşılaştırılmışlardır. Son olarak ise prosesin farklı tip bir azo boyar maddesindeki performansını incelemek için direkt boyar maddeler sınıfında yer alan DO46 boyar maddesinin giderimi çalışılmıştır. Farklı RR180 giriş konsantrasyonu çalışmaları hariç, tüm çalışmalarda giriş konsantrasyonu 100 mg/L olarak ayarlanmıştır. Bu çalışmada gerçekleştirilen tüm deneylerin şematik gösterimi Şekil 4.9’da sunulmuştur. Tüm deneyler şebeke suyu ile hazırlanan boyar madde çözeltisinin kendi pH değerinde yürütülmüştür.

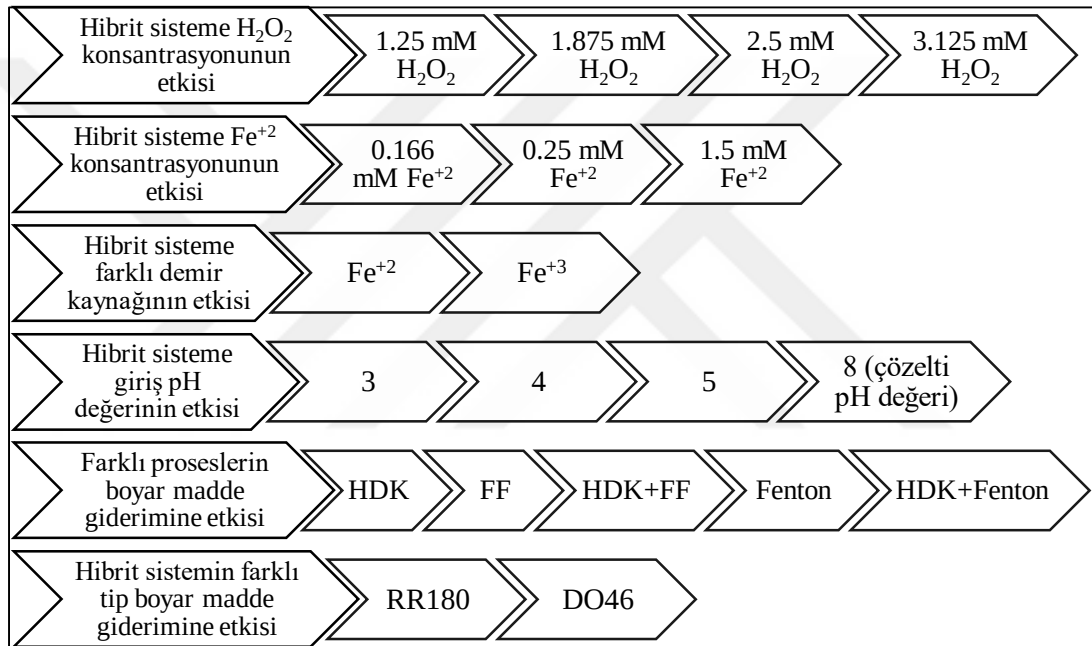


Şekil 4.9: HDK ve fotokatalitik oksidasyon prosesleri deney şeması.

4.2.3. Foto-Fenton Yöntemi

HDK+FF kombine prosesinin FF prosesi ile optimum koşullar altında kıyaslanabilmesi için öncelikle 0.25 mM Fe⁺² miktarı ile farklı H₂O₂ konsantrasyonları (1.25 mM, 1.875 mM, 2.5 mM ve 3.125 mM) denenmiştir. Devamında 2.5 mM H₂O₂ miktarı sabit tutularak farklı Fe⁺² konsantrasyonları (0.166 mM, 1.25 mM ve 0.5 mM) çalışılmıştır. Belirlenen optimum demir ve hidrojen peroksit miktarlarında Fe⁺² ve Fe⁺³ karşılaştırılmıştır. Tüm deneylerde 4’e düşürülen giriş pH değeri de yine farklı değerlerde (3, 4, 5 ve çözeltinin giriş pH değeri-8-) çalışılarak HDK+foto-Fenton hibrit

prosesine olan etkisi incelenmiştir. Belirlenen bu deney koşulları ile HDK+FF hibrit prosesinin sinerjik etkisi incelenmiştir. Deney koşullarının belirlendiği önceki çalışmalarda 100 mg/L RR180 boyar madde çözeltisi kullanılırken, farklı proseslerin incelendiği çalışmalarda proses etkisinin daha iyi gözlemlenebilmesi adına boyar madde konsantrasyonu 200 mg/L olarak hazırlanmıştır. Bu aşamada karşılaştırılan prosesler HDK, FF, HDK+FF, Fenton ve HDK+FF prosesleridir. Son olarak da yine arıtım prosesinin direkt boyar maddesinin arıtımında gösterdiği performans DO46 boyar maddesi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.10 bu çalışmalarda gerçekleştirilen tüm deneylerin şematik gösterimi sunulmuştur.



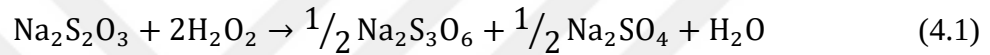
Şekil 4.10: HDK ve foto-Fenton prosesleri deney şeması.

4.2.3.1. Fenton Reaksiyonunu Durdurma Yöntemi

Fenton reaksiyonlarının oldukça yüksek hızda gerçekleşmesi, organiklerin parçalanma hızını da arttırmaktadır [Üstün vd., 2010]. Fenton reaksiyonu sırasında oluşan hidroksil radikallerinin etkisi ortamda bulunan demir ve hidrojen peroksitin varlığı süresince devam etmektedir. Bu nedenle belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde radikallerin etkisinin giderilmesi gerekmektedir. Organik maddelerin parçalanmasını sağlayan OH radikalının oluşumunun engellenmesi ile Fenton reaksiyonunun durduğu kabul edilebilir.

Fenton reaksiyonunun durdurulmasının en bilinen yöntemi, çözeltilerin pH değerlerinin NaOH ilavesi ile 9-10 aralığına getirilmesidir [Kang et al., 2002; Kwon et al., 1999; Masomboon et al., 2010, 2011; Ong et al., 2001; Wu et al., 2010b, 2010a]. Fakat bazı durumlarda kalıntı halde ortamda bulunan H₂O₂'in ortamda farklı reaksiyonlar gerçekleştiği görülmüştür [Bishop et al., 1968]. Bu sebeple ortamdaki H₂O₂'nin tüketimine dayanan Na₂S₂O₃ ilavesi de Fenton reaksiyonunu bir diğer durdurma yolu olarak gösterilmiştir [Badawy et al., 2006; Zhang and Pagilla, 2010].

Şırınga filtrelerden geçirilen numunelerdeki Fenton reaksiyonunun durdurulabilmesi için 0.1 M Na₂S₂O₃ hazırlanmıştır. Numune miktarına göre gerekli olan 0.1 M Na₂S₂O₃ miktarı ise, H₂O₂ ile verdiği reaksiyonun stokiometrik oranına göre hesaplanmıştır:



25 mL olan numunelere ilave edilen 0.1 M Na₂S₂O₃ miktarları çalışmalarda kullanılan farklı H₂O₂ miktarları için ayrı ayrı hesaplanarak, aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir (Tablo 4.5).

Tablo 4.5. Fenton reaksiyonların durdurulması için numunelere eklenen Na₂S₂O₃ miktarları.

Deneyler sırasında kullanılan H ₂ O ₂ (mM)		1.25	1.875	2.5	3.125	5	10
25'er mL numunelere ilave edilen Na ₂ S ₂ O ₃ (µl)	0.1 M	156.3	234.5	312.5	390.7	-	-
	0.5 M	-	-	-	-	125	250

4.3. Analitik Yöntemler

Fotokatalitik çalışmalar sırasında yapılan analizler öncesinde, belirlenen zaman aralıklarında alınan numunelerden katalizörleri ayırabilmek için, numuneler 10 dakika boyunca 6000 rpm hızında Hettich marka santrifüj cihazı ile santrifüjlenmiştir.

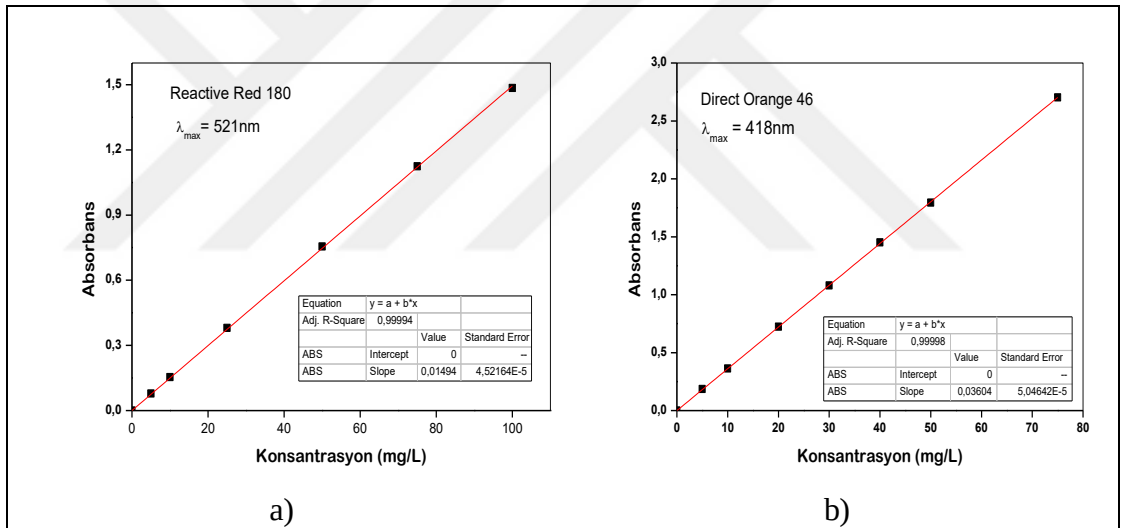
Foto-Fenton reaksiyonları her ne kadar homojen olarak gerçekleşse de, ilave edilen demirin proses sırasında oluşan bazı türleri bulanıklığa sebep olmaktadır. Bu bulanıklığa sebep olan demir partiküllerinin analizlerin sonuçlarını yanıltabileceğinden çözeltilerden ayrışmaları gerekmektedir. Bu sebeple alınan

numuneler öncelikle 0.45 µm gözenek yapılı rejenere selüloz şırınga filtre (Merck Sartorius) ile filtrasyon sağlanarak numuneler demir floklarından ayrılmıştır.

4.3.1. Sentetik Boyar Madde Çözeltisi ve Gerçek Atıksu Analizleri İçin Kullanılan Yöntemler

4.2.3.1. Renk Ölçümü

Çalışma kapsamında sentetik boyar madde çözeltilerinden renk giderimi, spektrofotometrik yöntem ile takip edilmiştir (Hach Lange DR 6000 spektrofotometre). Her iki boyar madde için de maximum absorbans gösterdikleri dalga boyunda oluşturulan kalibrasyon eğrileri ile absorbans ve konsantrasyon arasındaki bağıntılar elde edilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11: Kullanılan boyar maddeler için oluşturulan kalibrasyon eğrileri.
a)RR180 ve b)DO46.

Elde edilen bu bağıntılar ile konsantrasyon değerleri hesaplanarak aşağıdaki denklem ile renk giderimleri hesaplanmıştır:

$$\text{Renk Giderimi (\%)}: \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2’de C_0 değeri giriş konsantrasyonunu (mg/L), C değeri ise çıkış konsantrasyonunu (mg/L) temsil etmektedir.

Gerçek atıksuyun renk ölçümü, RES (Renklilik Sayısı) parametresi metoduna göre Avrupa Normu EN ISO 7887'nin belirlediği standartlar esas alınarak 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında spektrofotometrik yöntem (Hach Lange DR 6000 spektrofotometre) ile yapılmıştır. Sistem performanslarının detaylı değerlendirilmesi için atıksuların dalga boyu taramaları yine aynı spektrofotometre cihazında çekilerek UV-VIS spektrum grafikleri elde edilmiştir.

4.2.3.2. Diğer Analizler

Yapılan çalışmalarda gerekli olan tüm analizlerde izlenen metotlar ve kullanılan cihazlar Tablo 4.6' de sunulmuştur.

Tablo 4.6: Analizlerde izlenen metotlar ve kullanılan cihazlar.

Analiz	Metot
Sıcaklık	TFA Wertheim 30.1040 termometre
pH ve iletkenlik	Mettler Toledo SevenGo Duo pro multimetre
KOİ	Standart Metotlar STM 5220 C closed reflux
TOK	Hach-Lange IL-550 TOC-TN ölçer
TN	Hach-Lange IL-550 TOC-TN ölçer
TP	Perkin Elmer Optima 7000 DV ICP OES (indüktif olarak eşleşmiş optik emisyon spektrometresi)
AKM	Standart Metotlar STM 2540D
ÇKM	Standart Metotlar STM 2540C
Alkalinite	Standart Metotlar STM 2320 B
Toplam Cl	Standart Metotlar STM 4500 Cl D Potentiometric Metot
Metaller	Perkin Elmer Optima 7000 DV ICP OES (indüktif olarak eşleşmiş optik emisyon spektrometresi)

4.3.2. Yarıiletken Fotokatalizörlerin Karakterizasyonu

Fotokatalitik deneyler sırasında, özellikle hidrodinamik kavitasyon prosesinin yarıiletken katalizörlerin yapılarında herhangi bir değişikliğe yol açıp açmadığı UVDRS, XRD, SEM, boyut analizi ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılarak kontrol edilmiştir. Reaksiyon sonrası çıkış suyundan çöktürülerek ayrılan katalizörlerin analizleri, saf su ile yeteri kadar yıkanıp kurutulduktan sonra yapılmıştır. Yapılan analizler için kullanılan cihazlar Tablo 4.7'de sunulmuştur.

Tablo4.7: Katalizör karakterizasyonu için kullanılan cihazlar.

Analiz	Cihaz
UVDRS Spektrofotometre	Shimadzu UV-2600
Toz Kırınım Difraktometresi (XRD)	Rigaku D-MAX 2200V/PC XRD analyzer
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Philips XL 30 SFEG
Boyut analizi	Malvern Zeta lazerli zeta-nano sizer
Zeta potansiyeli	Malvern Zeta lazerli zeta-nano sizer

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Deneyler Sırasında Kullanılan Venturi Tüpünün Hidrolik Karakteristiği

Venturi bölgesinden geçen akışkanın hızı arttıkça basınç düşmesinde artma gerçekleşir. Akışkanın buhar basıncı ve venturi bölgesindeki basıncı arasındaki yüksek sapmaya bağlı olarak kabarcıkların oluşumuna ve basınç geri kazanıldığında ise patlamasına sebep olur. Kavitasyon olayını açıklayabilmek için kavitasyon yoğunluğunu akış şartlarına bağlayan boyutsuz bir sayı olan kavitasyon katsayısı (C_v) kullanılır. Kavitasyon olayının başlangıcında meydana gelen C_v sayısı kavitasyon başlangıç sayısı olarak bilinmektedir ve 1'den küçük durumlarda kavitasyon olayı başlar. Dolayısıyla bu sayı küçüldükçe kavitasyon etkisi artacaktır.

$$C_v = (P_2 - P_v) / (1/2 * \rho * V_t^2) \quad (5.1)$$

Bu bağıntıda; P_2 sıvının çıkış basıncını (Pa), P_v sıvının bulunduğu sıcaklıktaki buharlaşma basıncını (Pa), ρ sıvının yoğunluğunu (kg/m^3) ve V_t (m/s) sıvının daralma alanındaki hızını temsil etmektedir. Venturinin çıkış noktası atmosfere açıldığından P_2 basıncı 101325 Pa (1 atm), HDK prosesi sırasında 60 °C'lere kadar yükselen sıcaklıktaki suyun buharlaşma basıncı olan P_v ise 24997 Pa olarak alınmıştır. Suyun yoğunluğu ise 1000 kg/m^3 'tür. Sıvının daralma alanındaki hızı ise aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi çalışılan basınçta sistemin ulaştığı debinin ($V_o\text{-m}^3/\text{sn}$) daralma alanına ($a_o\text{-m}^2$) oranı ile hesaplanmaktadır.

$$V_t(\text{m/sn}) = (V_o/a_o) \quad (5.2)$$

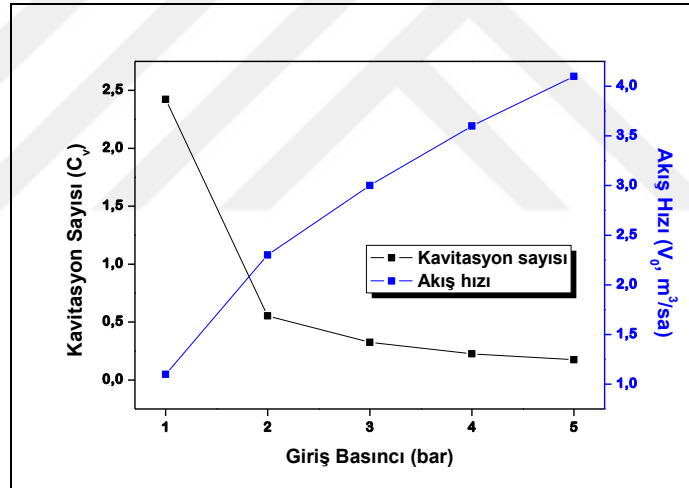
$$a_o(\text{m}^2) = (\pi/4) * d_o^2 \quad (5.3)$$

Temel olarak akış hızının artırılması, sistemde kullanılan venturinin geometrik tasarımına bağlı olarak istenen kabarcıkları sağlayabilmektedir. Yapılan çalışmada venturinin hidrodinamik karakteristiği farklı basınçlarda oluşan farklı akış hızları ile incelenmiştir. Giriş basıncı değiştirildiğinde ulaşılan debi ile C_v katsayısının değişimi

Tablo 5.1 ve Şekil 5.1’de gösterilmiştir. 1 bar giriş basıncı ayarlandığında 1 m³/sa debi ile çalışılabilmekte ve bu debi ile C_v katsayısı 2.42 olarak hesaplanmaktadır. Bu şartlarda hidrodinamik kavitasyondan bahsetmek mümkün olmamaktadır. Ancak giriş basıncı 5 bara yükseltildiğinde, ulaşılan debinin 4.1 m³/sa olması ile birlikte venturideki akışın hızı artmakta ve hesaplanan C_v katsayısı 0.17’ye düşmektedir.

Tablo 5.1: C_v katsayısının giriş basıncı ile değişimi.

Giriş Basıncı (Bar)	Akış Hızı (m ³ /sa)	V _t (m/sn)	C _v
1	1.1	7.94	2.423
2	2.3	16.59	0.554
3	3	21.65	0.325
4	3.6	25.97	0.226
5	4.1	29.58	0.177



Şekil 5.1: C_v katsayısının giriş basıncı ile değişimi.

Literatürde yer alan çalışmalara göre HDK prosesi, 0.1-0.2 aralığında kalan kaviteasyon sayısı ile etkili olmaktadır [Rajoriya et al., 2017; Saharan et al., 2011, 2013]. Organik kirleticilerin gideriminde giriş basıncının etkisini araştıran birçok literatür çalışması vardır. 4L çözelti hacmi ve 20 ppm giriş konsantrasyonu ile çalışan Barik ve Gogate (2016), 5L çözelti hacmi ve 25 ppm giriş konsantrasyonu ile çalışan Raut-Jadhav ve ark. (2016) ve 6L çözelti hacmi ve 10 ppm giriş konsantrasyonu ile çalışan Rajoriya ve ark. optimum giriş basınçlarını sırasıyla 4, 5 ve 5 bar olarak belirlemişlerdir. Bu giriş basınçlarında ise kaviteasyon sayılarını yine sırasıyla 0.32, 0.13 ve 0.11 olarak hesaplamışlardır. Bethi ve ark. ise 50 ppm giriş boyarmadde

konsantrasyonu ve 5 L toplam çözelti hacmi ile gerçekleştirdikleri çalışmada 0.15 kavitasyon sayısı ile 5 kg/cm² (4.9 bar)'de HDK prosesinin renk giderimindeki performansını incelemişlerdir [Bethi et al., 2016]. Raut-Jadhav ve ark. (2013) giriş basıncının artırıldığında türbülans yoğunluğunun da artmasının sağlandığını belirtmişlerdir. Giriş basıncındaki değişimin, yüksek oranda venturinin geometrik yapısından etkilenmekte olduğunu da belirtmişlerdir. Patil and Gogate 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada methyl parathion giderimi için optimum giriş basıncının 4 bar, Saharan ve ark. ise 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada RR120 boyarmaddesinin giderimi için optimum giriş basıncını 5 bar olarak bulmuşlardır. Raut-Jadhav ve ark. 2016 yılına metomilin giderimini inceledikleri çalışmada ise optimum giriş basıncını 0.15 kavitasyon sayısı ile 5 bar olarak belirlemişlerdir. Bu değerlendirmelerin yanı sıra, çok düşük kavitasyon sayılarında çok yoğun bir şekilde kabarcık oluşumunun buhar ile dolu kabarcık bulutlarına sebep olarak hidrodinamik kavitasyon prosesinin verimine olumsuz etkisi olduğu da literatürde belirtilmiştir [Raut-Jadhav et al., 2013b, 2016; Saharan et al., 2011]. Saharan ve ark. (2011) tarafından da venturi için optimum C_v aralığı 0.13-0.18 olarak değerlendirilmiştir.

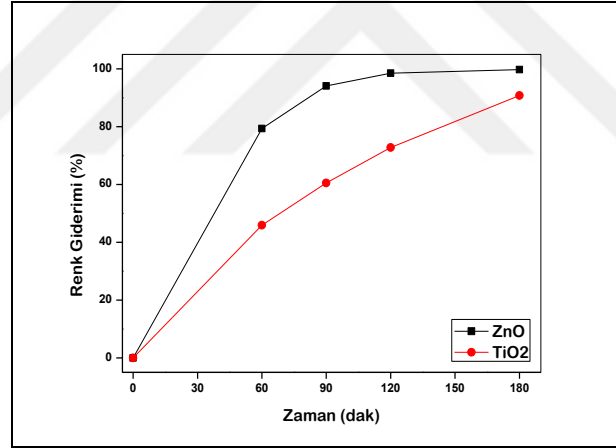
Tüm bu literatür çalışmaları değerlendirildiğinde, yürütülen bu çalışmadaki hidrodinamik kavitasyon deneyleri sırasında giriş basıncı 5 bar olarak ayarlanarak akışkanının debisi 4.1 m³/sa'e sabitlenmiştir. Bu işletme şartlarında kavitasyon sayısı 0.177 olarak hesaplanmıştır ve verimli bir kavitasyon prosesi için uygun olduğu tespit edilmiştir.

5.2. Hidrodinamik Kavitasyon ve Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinin Sinerjik Etkileri

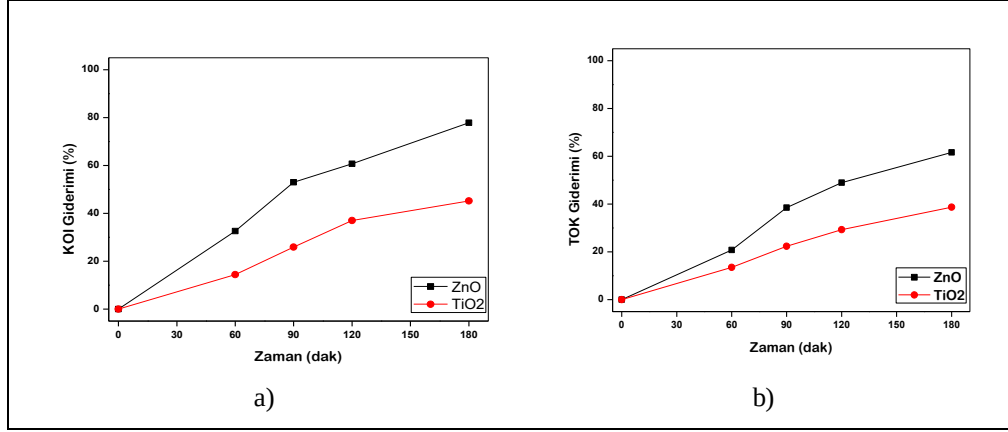
5.2.1. Katalizör Tipinin HDK+FKO Hibrit Prosesine Etkisi

HDK prosesinin FKO prosesi ile hibrit uygulamasının performansının değerlendirileceği çalışmada, öncelikle sistem için uygun fotokatalizör belirlenmiştir. FKO prosesin performansının artırılması adına, yarıiletken fotokatalizör olarak hangi katalizörün kullanılması gerektiği bu hibrit proses için oldukça önemlidir. ZnO ve TiO₂ kararlı yapılarına ve tercih edilen band aralığında olmalarına bağlı olarak fotokatalitik oksidasyon prosesinde en yaygın şekilde tercih edilen katalizörlerdir [Kisch, 2015]. Deneylerde her iki katalizör için 1 g/L katalizör miktarı kullanılmıştır.

Renk, KOİ ve TOK giderimleri Şekil 5.2 ve 5.3'te sunulmuştur. Şekil 5.2'den de görüldüğü üzere, ZnO ve TiO₂ katalizörleri ile sırasıyla % 99.7 ve % 90.7 renk giderim verimleri elde edilmiştir. ZnO TiO₂'e göre TOK ve KOİ gideriminde daha yüksek bir giderim verimi gerçekleştirmiştir. 180 dakikanın sonunda ZnO % 77.9 KOİ, % 45.2 TOK giderimi sağlarken, TiO₂ % 61.6 KOİ, % 38.7 TOK giderimi gerçekleştirmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda ZnO hibrit proses için uygun katalizör tipi olarak seçilmiştir. ZnO'nin üstün kuantum verimliliği, azo-reaktif boyarmaddelerin giderimini inceleyen diğer çalışmalarla da desteklenmektedir [Akyol and Bayramoğlu, 2005; Akyol et al., 2004; Chakrabarti and Dutta, 2004; Daneshvar et al., 2004; Sakthivel et al., 2003]. ZnO ve TiO₂ kuantum verimleri UV dalga boyunun geniş bir yelpazesi altında incelenmiş ve ZnO'nin aynı koşullar altında TiO₂'den daha fazla kuantum verimine sahip olduğu literatürde açıklanmıştır [Akyol and Bayramoğlu, 2005]. Ayrıca ZnO'nin, solar spektrumu absorplama kapasitesinin TiO₂'e göre daha yüksek olduğu da belirtilmiştir [Chakrabarti and Dutta, 2004].

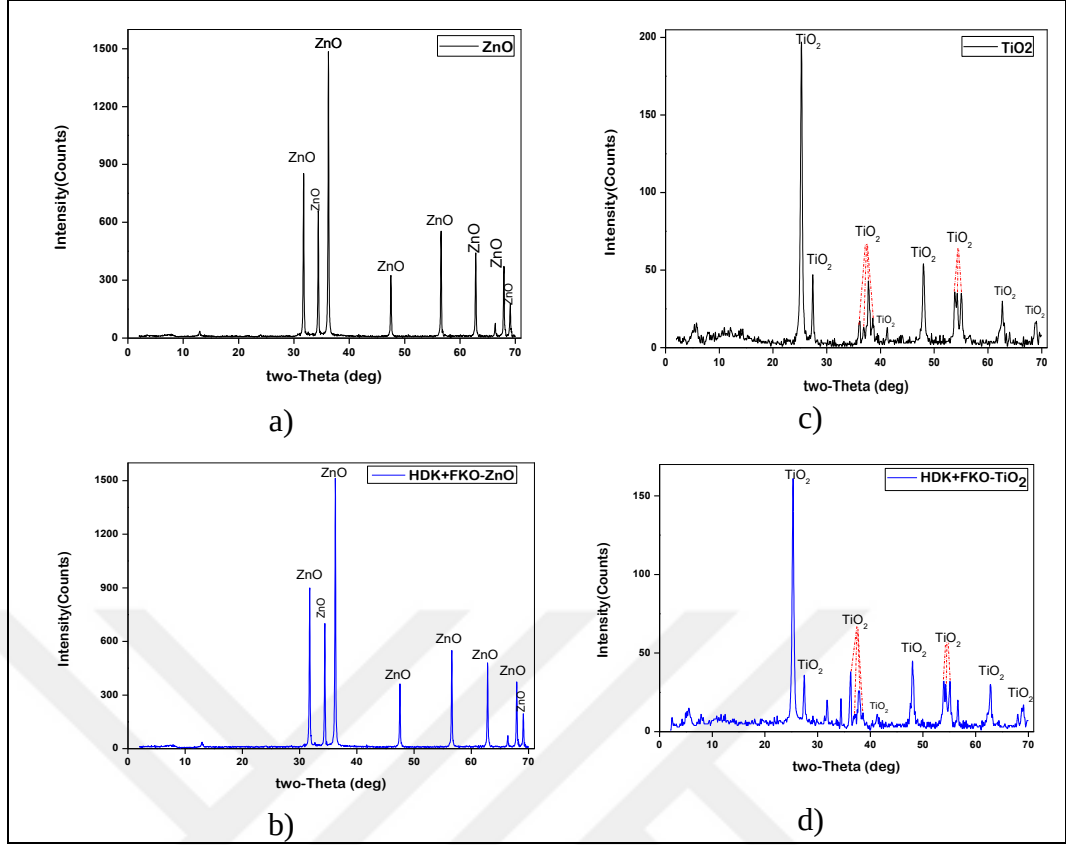


Şekil 5.2: Renk giderimi üzerine katalizör tipinin etkisi (HDK+FKO, 100 mg/L RR180 ve 1g/L katalizör yüklemesi).



Şekil 5.3: a) KOİ ve b) TOK giderimleri üzerine katalizör tipinin etkisi (HDK+FKO, 100 mg/L RR180 ve 1g/L katalizör yüklemesi).

Şekil 5.4 hibrit prosesin uygulamasından önce ve sonra ZnO ve TiO₂ fotokatalizörlerinin XRD analizlerini göstermektedir. Şekilde verilen XRD sonuçlarına göre, kullanılan katalizörlerin yapılarında deney öncesi ve sonrası kalıntı ve değişiklik tespit edilmemiştir. Dolayısıyla hibrit arıtım prosesi sonrası katalizörlerin yapısında farklılık olmamıştır.

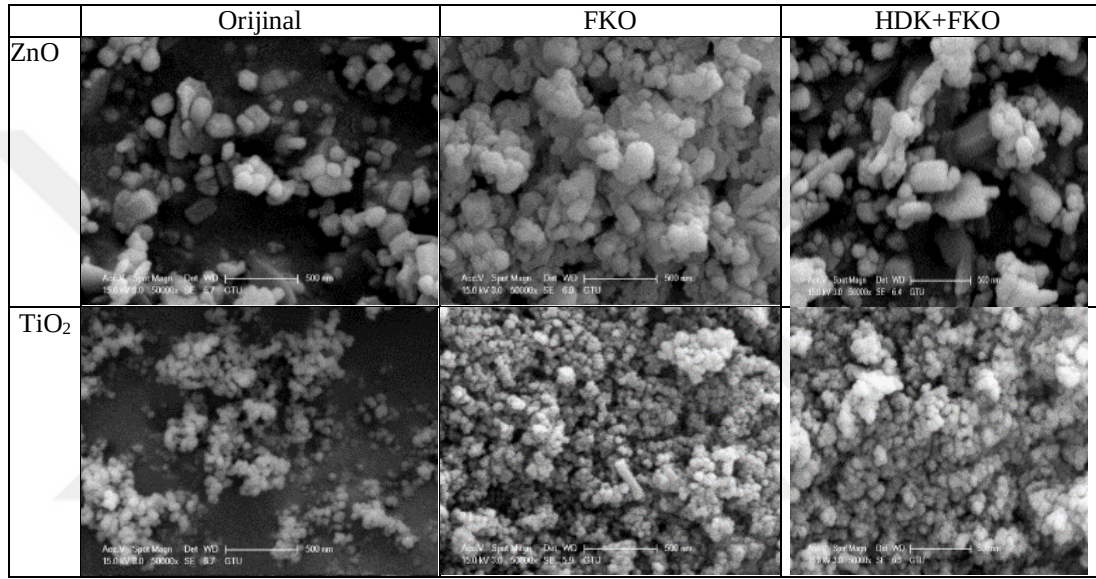


Şekil 5.4: HDK+FKO prosesinde kullanılan yarı iletken katalizörlerin XRD analizleri (a) Orijinal ZnO, b) HDK sonrası ZnO, c) Orijinal TiO₂, d) HDK sonrası TiO₂).

ZnO ve TiO₂ yarı iletkenlerinin orijinal SEM görüntüleri ile HDK+FKO ve FKO proseslerinde kullanıldıktan sonrasına ait SEM görüntüleri Tablo 5.2’de karşılaştırılmıştır. Foto-katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrasındaki yüzey görüntüleri, yüzey morfolojisindeki değişimleri görüntülemek amacıyla taramalı elektron mikroskopunda aynı büyütme oranlarında (500 nm) incelenmiştir. Katalizörlerin orijinal SEM görüntüleri incelendiğinde, kullanılan ZnO partiküllerinin genel olarak hekzagonal bir morfolojik yapıya sahip iken, TiO₂ partiküllerinin daha küresel bir yapıda olduğu görülmektedir. FKO ve HDK+FKO prosesleri sonrasında elde edilen SEM görüntüleri, katalizörlerin hafif derecede kümeleştiğini göstermektedir. Bu kümeleşmenin her iki hibrit proses için de önemli derecede olmadığı, ZnO ve TiO₂ foto-katalizörlerinin orijinal ve HDK+FKO ve FKO proseslerinden sonraki tanecik boyutu analizleri ile de desteklenmektedir (Tablo 5.3). Orijinal ZnO katalizörünün tanecik boyutu yaklaşık 4 µm iken, FKO sonrası 4.32 µm’ye, HDK+FKO sonrası ise 7.04 µm’ye çıkmaktadır. HDK prosesi kullanıldığında artan sıcaklığın etkisi ile ZnO katalizörünün partikül büyüklüğü FKO prosesine göre

bir miktar daha artış gösterse de, bu artış miktarı ZnO foto-katalizörünün verimini etkilememiştir. Orijinal tanecik boyutu 0.37 μm olan TiO_2 ise FKO ve HDK+FKO prosesleri sonrası aynı oranda kümeleşerek 5 μm 'ye ulaşmıştır. TiO_2 'in orijinal halinin daha küçük yapıda olması kümeleşmesinin ZnO'ye göre daha kolay olmasına sebep olmaktadır. SEM görüntüleri ve boyut analizleri sonuçları ile değerlendirilen söz konusu kümeleşmeler, HDK kullanımı ile ciddi derecede etkilenmemiştir.

Tablo 5.2: HDK+FKO ve FKO proseslerinde kullanılan yarı iletken katalizörlerin SEM görüntüleri (500 nm görüntüler).

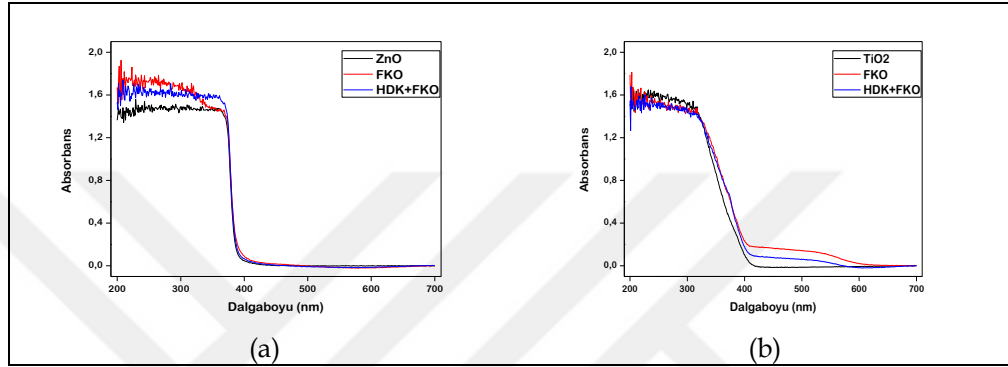


Tablo 5.3: HDK+FKO ve FKO proseslerinde kullanılan yarı iletken katalizörlerin boyut analizleri.

	Boyut (μm)	
	ZnO	TiO ₂
Orijinal	3.99	0.37
FKO	4.32	5.55
HDK+FKO	7.04	5.17

Şekil 5.5 ise ZnO ve TiO_2 foto-katalizörlerinin FKO ve HDK+FKO sonrası UV-VIS absorbans spektrumlarını göstermektedir. Bu iki yarıiletkenin UV-VIS spektrumları kıyaslandığında, ZnO foto-katalizörünün reaksiyonlardan sonra görünür dalga boyunda herhangi bir absorbans artışı görülmemektedir. Ancak TiO_2 foto-katalizörünün görünür dalga boyunda reaksiyon sonrası az da olsa absorbans artışı izlenmektedir. Bu iki katalizörün görünür dalga boyunda gözlenen bu sonuçlar

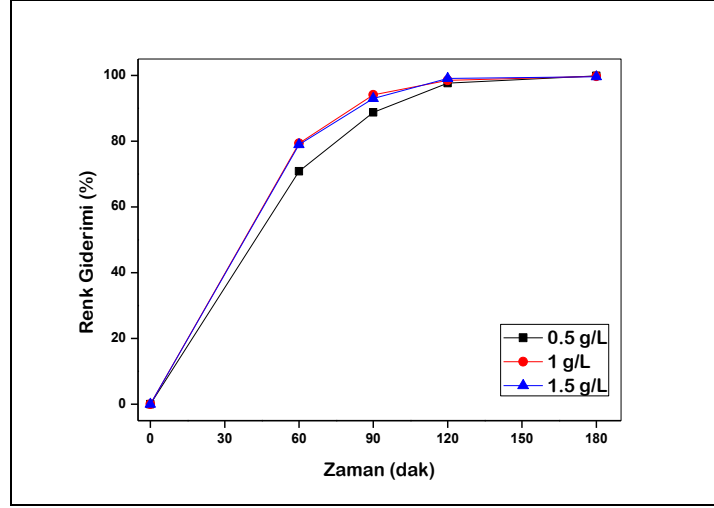
kıyaslandığında, reaksiyon sonrası TiO_2 'in yüzeyinde, FKO prosesinde HDK+FKO hibrit prosesine göre bir miktar daha fazla olmak üzere, boyar madde kalıntılarının olduğunu göstermektedir (Şekil 5.5.b). Her iki katalizörün 400 nm altındaki spektrumları kıyaslandığında ise, ZnO katalizörünün yüzeyinde boyarmaddenin parçalanması ile oluşan yan ürünlerin daha çok kaldığı anlaşılmaktadır. Bu kalıntı ise HDK+FKO hibrit prosesinden sonra FKO prosesine kıyasla daha az görülmektedir (Şekil 5.5.a).



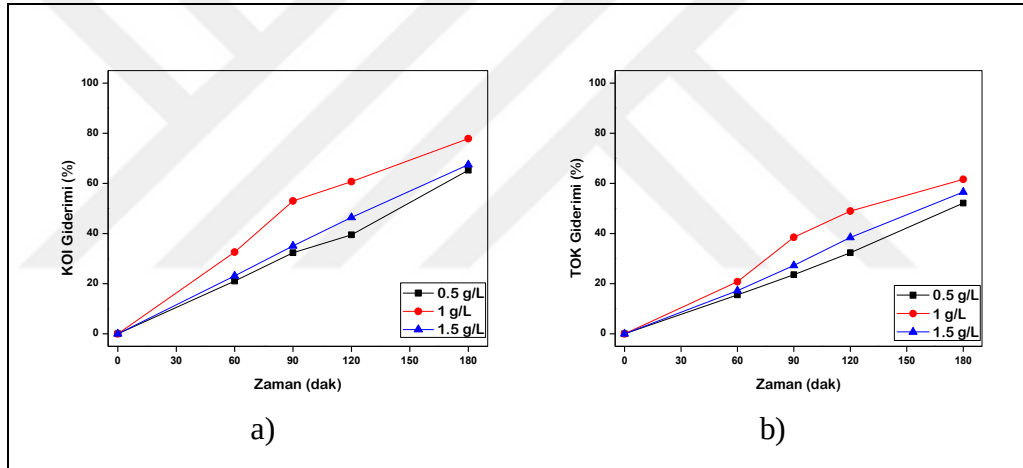
Şekil 5.5: HDK+FKO prosesinde kullanılan yarı iletken katalizörlerin UV-VIS analizleri.

5.2.2. Katalizör Miktarının HDK+FKO Hibrit Prosesine Etkisi

HDK+FKO hibrit prosesi için uygun katalizör olarak belirlenen ZnO 'in optimum katalizör miktarı çalışmanın ikinci adımı olarak belirlenmiştir. 0.5 g/L, 1 g/L ve 1.5 g/L katalizör miktarları kullanılarak renk giderimi ve mineralizasyon sonuçları incelenmiştir. 3 farklı katalizör miktarı için neredeyse aynı orada renk giderimi gerçekleşmiş, verim 120 dakikanın sonunda % 100'e ulaşmıştır (Şekil 5.6). Fakat KOİ ve TOK değerleri dikkate alındığında, sonuçlar optimum katalizör miktarının 1 g/L olduğunu göstermektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.6: Renk giderimi üzerine katalizör miktarının etkisi (HDK+FKO, 100 mg/L RR180 ve 1g/L katalizör yüklemesi).



Şekil 5.7: a) KOİ ve b) TOK giderimleri üzerine katalizör miktarının etkisi (HDK+fotokatalitik oksidasyon, 100 mg/L RR180 ve ZnO katalizörü).

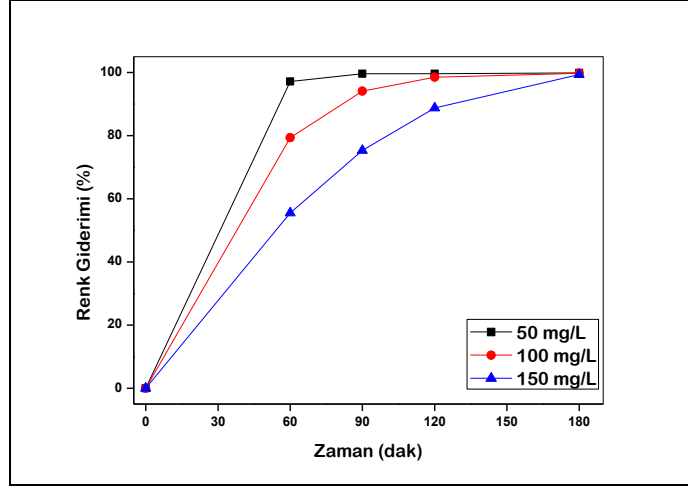
Fotokatalitik prosesler, ışık fotonlarının dağılımı ve etkili emilimine bağlı olarak kullanılan katalizörün miktarı ve aktif yüzey alanından etkilenirler. Bu nedenle, katalizör miktarının artırılması ulaşılan verimi optimum bir değere kadar artırır. Ulaşılan optimum katalizör miktarı, ışığın yayılması ve partikül arayüzeyi arasında gerçekleşen mekanizmanın dengeye ulaştığı miktar olarak açıklanmaktadır [Akyol and Bayramoğlu, 2005; Akyol et al., 2004; Chakrabarti and Dutta, 2004; Tekbaş et al., 2008; Yatmaz et al., 2004]. Hibrit proses için katalizör miktarı değerlendirildiğinde ise, kavitasyon sırasında ortamda katı partiküllerin bulunması kabarcık oluşumu için ilave etki sağlarken, diğer yandan aşırı katalizör ilavesinin kabarcıkların yeteri kadar

gelişmesini engelleyerek kavitasyon etkisini azaltmasına ve bu sebeple kavitasyon veriminin azalmasına sebep olur [Raut-Jadhav et al., 2013a].

Şekil 5.7’den de açıkça görüldüğü gibi, 0.5 g/L ZnO kullanıldığında % 65.3 KOİ ve % 52.2 TOK giderimi gerçekleşirken, 1 g/L ZnO kullanıldığında verimler sırasıyla % 77.9 ve % 61.6’ya ulaşmaktadır. Katalizör miktarının arttırılması, UV ışınları için daha fazla aktif yüzey alanı sağlanmakta, böylece oluşan hidroksil radikallerinin miktarını yani boya moleküllerinin parçalanma verimini arttırmaktadır [Ahn et al., 2008; Akyol and Bayramoğlu, 2005; Akyol et al., 2004; Chakrabarti and Dutta, 2004; Tekbaş et al., 2008; Yatmaz et al., 2004]. Ancak, şekilden de anlaşılabileceği gibi, katalizör miktarının 1.5 g/L’ye çıkartılması mineralizasyon verimlerini düşürmektedir. Bunun sebebinin, ortamda bulunan yoğun partiküler madde sebebi ile ışık geçirgenliğinin azalması ile katalizör ve ışık etkileşiminin engellenmesi olduğu söylenebilir [Jiang et al., 2010]. Yine hibrit sistem düşünüldüğünde ise, ortamdaki yoğun katı madde kabarcıkların yeterli gelişimine engel olacağından kavitasyon verimini de düşürmektedir [Raut-Jadhav et al., 2013b; Shah et al., 1999]. Bu sebeple HDK’un fotokatalitik oksidasyonu destekleyici etkisi, katalizör miktarı 1.5 g/L’ye çıkartıldığında azalmaktadır. Bu sebeplerle hibrit proses için uygun olan katalizör miktarının 1 g/L ZnO olduğu tespit edilmiştir

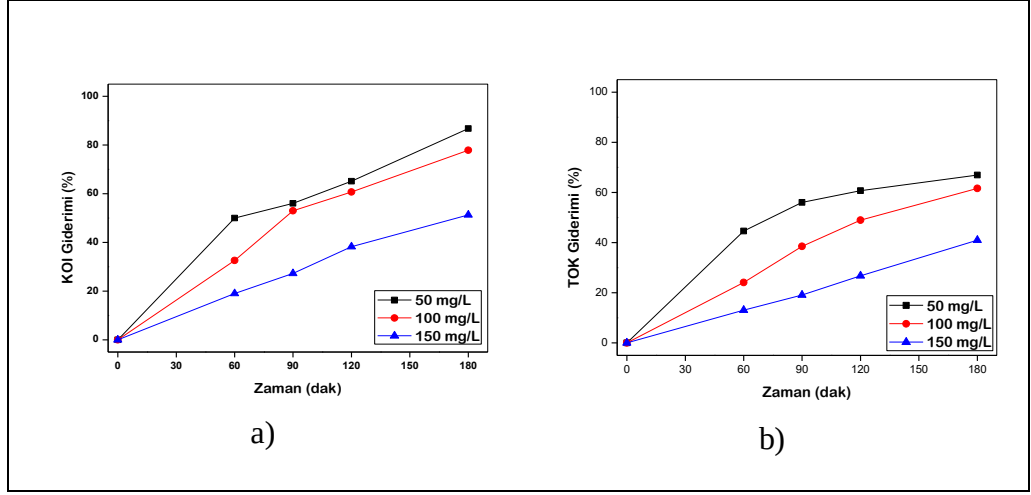
5.2.3. Giriş RR180 Konsantrasyonunun HDK+Fotokatalitik Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi

Hibrit prosese giren organik yükün miktarının arttırılmasının arıtıma olan etkisinin incelenmesi için RR180 boyarmaddesinden 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L olmak üzere 3 farklı giriş konsantrasyonu hazırlanarak deneyler yapılmıştır. Deneylerde 1 g/L ZnO kullanılmıştır. Sistemin tüm şartları aynı olacak şekilde sağlandığından ortamda oluşan serbest radikaller aynı miktarda, fakat RR180 molekülünün miktarı daha fazla olduğundan dolayı giriş konsantrasyonu arttıkça, giderim verimi beklendiği gibi düşmektedir (Şekil 5.8 ve Şekil 5.9) [Wang et al., 2009].



Şekil 5.8: Renk giderimi üzerine RR180 giriş konsantrastonu etkisi (HDK+FKO, RR180 ve 1g/L ZnO).

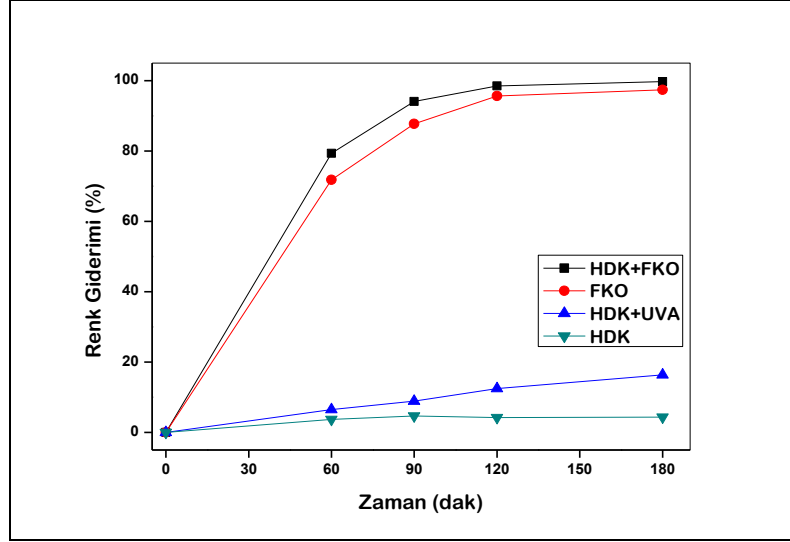
50 mg/L giriş konsantrasyonu ile çalışıldığında prosesin ilk 60 dakikasında %97 renk giderimi, 180 dakika sonunda ise %86.7 KOİ ve %67 TOK giderim verimleri gerçekleşmiştir. Giriş RR180 konsantrasyonu 50 mg/L'den 150 mg/L'ye yükseltildiğinde, KOİ ve TOK verimleri sırasıyla %51.3'e ve %41'e düşmektedir. Bu bulgular organik madde miktarı giriş konsantrasyonu ile paralel bir şekilde artarken, organik yapının parçalanmasını sağlayan serbest radikallerin miktarının sabit kalması ile açıklanabilir. Bunun yanında, ışık etkileşimi ile serbest radikallerin olduğu katalizörlerin aktif yüzeylerinde boyarmaddenin ya da yan ürünlerinin adsorpsiyonlarına bağlı bir azalma meydana geldiği de düşünülmektedir [Daneshvar et al., 2003; Regulska et al., 2016]. Grafikten çıkarılan sonuçlardan bir diğeri de organik bileşiklerin mineralizasyonu için gerekli olan sürenin, renk giderimi için gerekli olan süreden daha fazla olduğudur. Öncelikle kromofor gruplar (N=N) kırılmakta ve renk giderimi sağlanmakta, daha sonra mineralizasyon gerçekleşmektedir [Yatmaz et al., 2017].



Şekil 5.9: a) KOİ ve b) TOK giderimleri üzerine RR180 giriş konsantrasyonu etkisi (HDK+FKO, RR180 ve 1g/L ZnO).

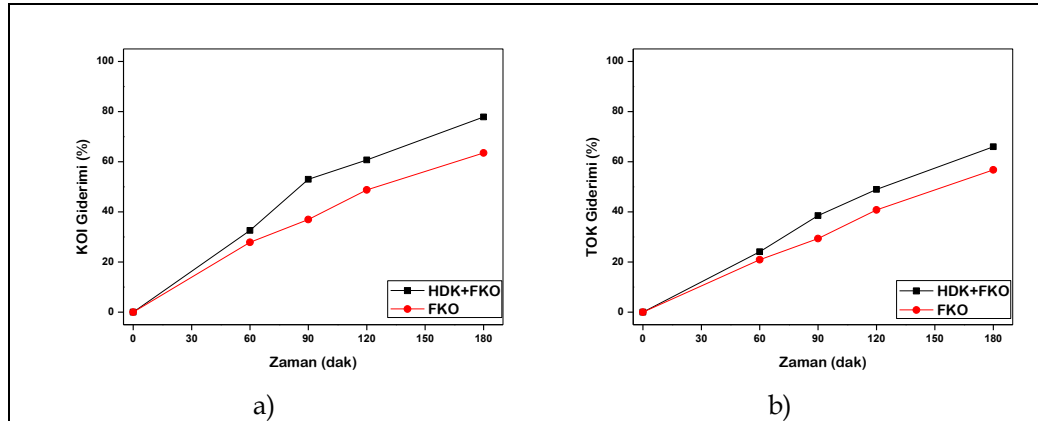
5.2.4. FKO ve HDK Proseslerinin Hibrit Kullanımlarının RR180 Giderimine Etkileri

HDK, UV+HDK, FKO ve HDK+FKO proseslerinin kullanımlarının boyarmadde çözeltisinin renk giderimi üzerine etkisi incelenmiş ve Şekil 5.10'da sunulmuştur. HDK prosesi tek başına uygulandığında renk giderimi gözlenmemiştir. UVA'nın fotoliz etkisi ile HDK prosesi uygulandığında ise renk giderim verimi % 4.6' dan % 16.4'e çıkmıştır. 1 g/L ZnO ile çalışılan fotokatalitik oksidasyon prosesi tek başına ve HDK ile birlikte 180 dk boyunca uygulandığında sırasıyla % 97.4 ve % 99.7 renk giderim verimlerine ulaşmıştır. RR180 boyarmaddesinin HDK ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinin birlikte kullanımları sonucunda gideriminin etkisi artarak, 90 dk. içerisinde % 95 verime ulaşılmaktadır.



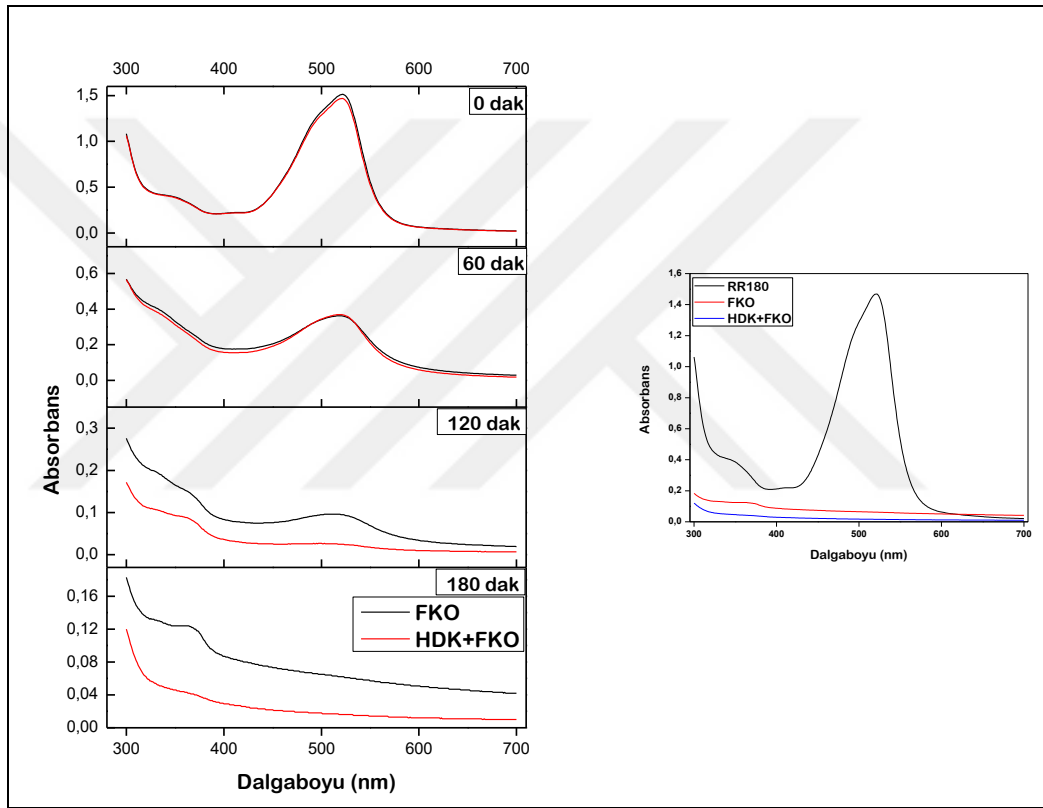
Şekil 5.10: Renk giderimi üzerine proses değişimin etkisi (100 mg/L RR180 ve 1g/L ZnO).

HDK ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinin sinerjik etkisi, Şekil 5.11'de sunulan KOİ ve TOK analizleri ile ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. KOİ ve TOK giderimleri aynı eğilimi göstermektedir. Hibrit arıtım prosesinin boyarmaddenin mineralizasyonu üzerindeki sinerjik etkisi 90 dk içerisinde kendini açıkça belli etmektedir. Proses sonlandırıldığında ise fotokatalitik oksidasyon prosesi tek başına uygulandığında % 63.5 KOİ ve % 56.7 TOK giderimi sağlarken, HDK ve fotokatalitik oksidasyon prosesleri birlikte uygulandıklarında % 77 KOİ ve % 66 TOK giderimi gerçekleşmektedir. Bu sonuçlar HDK ve fotokatalitik oksidasyonun sinerjik etkisini ortaya koymaktadır.



Şekil 5.11: a) KOİ ve b) TOK giderimleri üzerine proses değişimin etkisi (100 mg/L RR180 ve 1g/L ZnO).

Fotokatalitik oksidasyon tek başına ve HDK ile birlikte uygulandığında gerçekleşen UV-VIS absorbens spektrum değerlerinin zamanla değişimi izlenmiş ve Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Farklı zaman aralıklarında 400 nm'nin altında kalan absorbens piklerindeki azalmalar, boya moleküllerinin dönüştüğü daha küçük moleküler ara ürünleri göstermektedir. Tüm absorpsiyon pikleri zamanla azalma göstermiş, reaksiyon sırasında yeni absorpsiyon pikleri görülmemiştir. Fotokatalitik oksidasyon prosesinin HDK ile birlikte uygulanması daha iyi bir sonuç göstermekte ve mineralizasyon sonuçları ile birbirini doğrulamaktadır.



Şekil 5.12: Hibrit arıtım prosesinin UV-VIS spektrum sonuçları.

KOİ ve TOK giderim verimleri aşağıda verilen eşitlik kullanılarak birinci dereceden Pseudo kinetik modeli ile değerlendirilerek, k sabitleri belirlenmiştir.

$$\ln C_0/C_t = k * t \quad (5.4)$$

Bu eşitlikte,

- C_0 = TOK veya KOİ değerlerinin giriş konsantrasyonu (mg/L)
- C_t = TOK veya KOİ değerlerinin t anındaki konsantrasyonu (mg/L)
- k = Birinci dereceden Pseudo kinetik sabiti (dk^{-1})
- t = Zaman (dk)

Belirlenen bu k değerleri ile aşağıdaki eşitlik yardımıyla proseslerin sinerjik etkileri hesaplanarak Tablo 5.4'te sunulmuştur.

$$\text{Sinerjik Etki} = \frac{k_{HDK+FKO}}{(k_{HDK} + k_{FKO})} \quad (5.5)$$

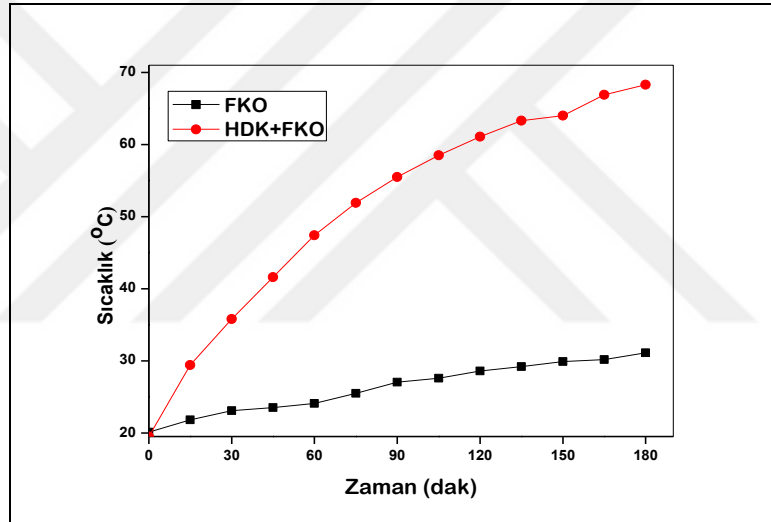
Tablo5.4: Farklı proseslerin Pseudo-Birinci dereceden kinetik modeli sabitleri ve sinerjik etkileri.

Proses	$k \cdot 10^{-3} (dk^{-1}) (R^2)$		Renk Giderimi
	KOİ	TOK	
HDK+FKO	8.3 (0.992)	5.5 (0.993)	33.6 (0.989)
FKO	5.6 (0.997)	4.7 (0.990)	21.4 (0.961)
HDK	İhmal edilebilir	İhmal edilebilir	0.2 (0.620)
Sinerjik Etki	1.48	1.17	1.55

Fotokatalitik oksidasyon ve HDK'un birlikte uygulanmaları sırasında oluşan serbest radikallerin, bu proseslerin tek başlarına uygulanmalarına göre daha fazla üretildiği sonucuna varılmaktadır. Fotokatalitik oksidasyon prosesi sonucunda oluşan OH radikallerinin yanı sıra, HDK sırasında da güçlü oksitleyiciler oluşmaktadır. Kavitasyon sırasında, kabarcıkların oluşması, gelişmesi ve devamında patlaması ile yüksek miktarda enerji açığa çıkması sonucu serbest radikallerin oluşumu gerçekleşmektedir. Chakinala ve ark. HDK sırasında, UV ışığının etkileşimi ile OH radikali oluşumu sağlayan H_2O_2 üretiminin de gerçekleştiğini belirtmişlerdir [Chakinala et al., 2009]. Barik ve Gogate 2016 yılında 4-chloro 2-aminophenol giderimini HDK, UV ve ozon kullanarak çalışmışlardır ve hibrit uygulamaları ile artan

etkili hidroksil radikalleri sayesinde giderim veriminin arttığını açıklamışlardır. Behnajady ve ark. (2008) ve Saharan ve ark. (2011) boya moleküllerinin oksidasyonunun serbest hidroksil radikalleri ile başladığını, devamında ise kabarcıkların arayüzeyinde termal pirolizin de gerçekleştiğini açıklamışlardır. Tüm bunların dışında, normalde fotokatalitik oksidasyon prosesini olumsuz etkileyen katalizör yüzeyinin kirlenmesi, kavitasyon koşulları altında ortaya çıkan türbülans sayesinde etkili bir şekilde önlenmiştir [Gogate and Patil, 2015].

Şekil 5.13, HDK prosesinin FKO prosesi ile birlikte uygulandığında, reaksiyon süresince sıcaklığın nasıl değiştiğini göstermektedir. FKO prosesi 180 dakika boyunca uygulandığında sıcaklık sadece 10 derece yükselerek 31 °C'ye çıkarken, HDK+FKO hibrit prosesi uygulandığında yaklaşık 48 derece artarak 68 °C'ye çıkmaktadır.



Şekil 5.13: FKO ve HDK+FKO prosesleri için zamanla sıcaklık değişimi.

Kavitasyon sırasında meydana gelen kabarcıklar yalnızca akışkan içerisinde çözünen gazla değil, aynı zamanda su buharıyla da ilgilidir. Suyun sıcaklığı arttığında, suyun buhar basıncı da artar. Bu durum, sudaki düşük basınç bölgesinin genişlemesi ile daha fazla miktarda kavitasyon kabarcığının oluşmasını sağlar. Daha fazla kabarcık oluşması daha yüksek giderim verimi gerçekleştirebilecekken, kabarcıkların su buharı ile dolu olması sebebi ile patlama esnasında meydana gelen sıcaklık ve basınç değerleri düşük kalır ve organik bileşiklerin parçalanma verimini düşürür [Wang et al., 2014]. Mishra ve ark. da yüksek sıcaklığın, meydana gelen kabarcıkların miktarını arttırsa da kavitasyon etkisinin azalacağını belirtmişlerdir [Mishra and Gogate, 2010]. Wang ve ark.'nın HDK prosesi varlığında Rhodamine B giderimini inceledikleri çalışmada,

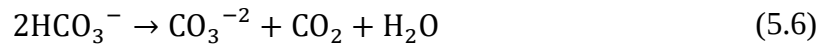
sıcaklığın 30 °C'den 50 °C'ye çıkartıldığında verimin arttığını, 60 °C'ye çıkartıldığında ise azaldığını belirtmişlerdir [Wang et al., 2009].

Sürdürülen çalışmada, HDK prosesinin sıcaklığı 60 °C'nin üzerine çıkartması organiklerin parçalanma verimini şüphesiz olumsuz etkilemiştir. Fakat sistemde kullanılan pompanın gücü, reaktörün mekanik yapısı gibi çeşitli sebepler ile alınmaya çalışılan tüm önlemler yetersiz kalmış, sıcaklık yine yükselmiştir. Sıcaklığın önemli ölçüde yükselmesi sebebi ile hazırlanan sentetik atıksuyun proses öncesi ve sonrası toplam sertlik ve toplam alkalinite analizleri yapılarak çözeltideki CaCO₃ dengesinin sıcaklığa bağlı bir değişime uğrayıp uğramadığı izlenmiştir.

Tablo 5.5: FKO ve HDK+FKO prosesleri sonrası toplam sertlik ve toplam alkalinite değişimleri.

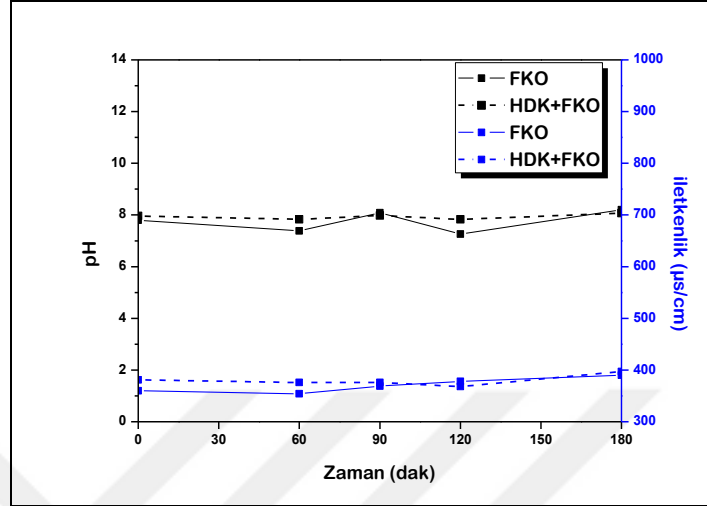
	Toplam Sertlik (mg CaCO ₃ /L)		Toplam Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	
	FKO	HDK+FKO	FKO	HDK+FKO
Şebeke	115		150	
Çıkış	120.5	114	170	110

Suyun sertlik değeri, içeriğindeki katyonların toplam konsantrasyonuna eşdeğer kalsiyum karbonat konsantrasyonu cinsinden ifade edilir. Alkalinite ise sudaki bikarbonat, karbonat ve hidroksitlerin ölçümüdür. Suyun sıcaklığı arttırıldığında, numunedeki HCO₃⁻(aq) içeriği CO₃⁻², CO₂ ve H₂O'ya dönüşür. Oluşan CO₃⁻² ise sudaki katyonlarla tepkimeye girerek çökelti oluşturur. Oluşması muhtemel bu çöktiller, suyun sıcaklığı arttıkça çözünürlükleri azalacağından geçtiği boruların çeperlerine yapışır. Bu durum sistemin basıncını ve akış hızını etkiler.



Sentetik atıksu hazırlanırken kullanılan şebeke suyundaki sertlik değerleri uygulanan arıtım prosesleri sonrasında önemli bir değişikliğe uğramamaktadır. Şebeke suyunun alkalinite değerinde ise, HDK+FKO prosesi sonrasında FKO prosesi sonrası ile kıyaslandığında azalma gerçekleşmektedir. Bu sonuç HDK prosesinin alkalinite giderimi sağladığını da göstermektedir.

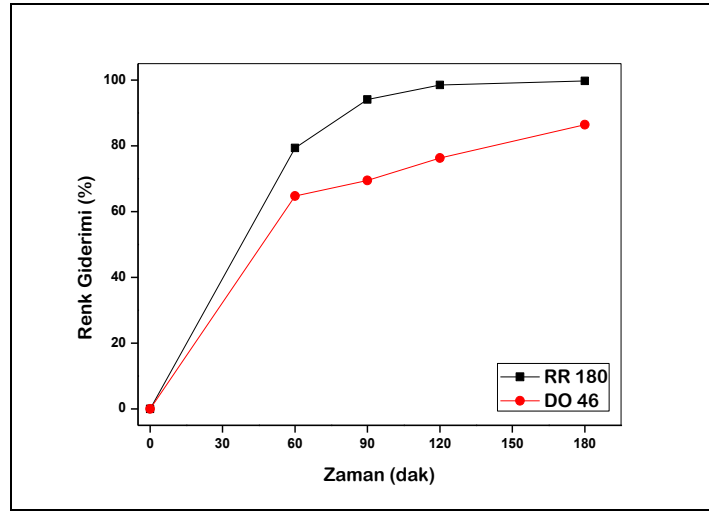
Çözeltinin pH ve iletkenlik değerleri FKO ve HDK+FKO prosesleri sırasında izlenmiştir. Şekil 5.14 FKO prosesinin HDK ile birlikte hibrit olarak uygulandığında da pH ve iletkenlik üzerinde önemli değişikliklere sebep olmadığını göstermektedir.



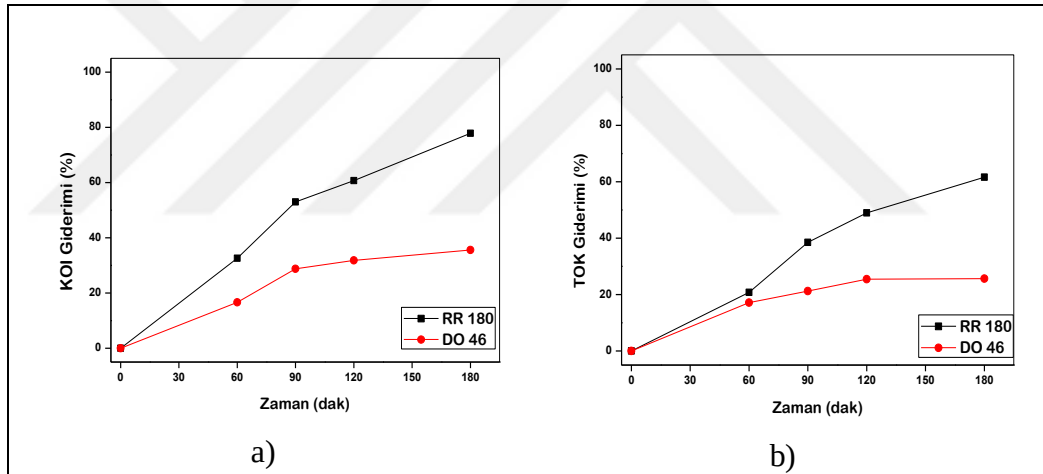
Şekil 5.14: FKO ve HDK+FKO prosesleri için zamanla pH ve iletkenlik değişimi.

5.2.5. Farklı Boyar Madde Moleküllerine Sahip Azo Boyarmaddelerin Arıtımının HDK+Fotokatalitik Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi

Arıtım performansının incelendiği hibrit sistemin proses şartları değiştirilmeden farklı boyama türünde yer alan iki azo boyarmadde giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reaktif boyarmadde grubunda yer alan RR180 boyarmaddesi ile karşılaştırılmak üzere direkt boyarmadde grubunda yer alan DO46 boyarmaddesi tercih edilmiştir. HDK ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinin hibrit olarak uygulandığı sistem 5 bar giriş basıncı ile 1 g/L ZnO ve 100 mg/L giriş boyarmadde konsantrasyonu kullanılarak çalıştırılmıştır. Şekil 5.15 ve Şekil 5.16 farklı türdeki boyarmaddelerin renk, KOİ ve TOK giderim verimlerini göstermektedir. Arıtım sonucunda, RR180 ve DO46 boyarmaddeleri için sırasıyla % 99.7 ve % 86.4 olmak üzere oldukça yüksek renk giderim verimlerine ulaşılmıştır. Ancak farklı kimyasal yapıları sebebi ile KOİ ve TOK giderimleri ciddi ölçüde farklılık göstermiştir. Sistemde organik kirletici olarak RR180 yerine DO46 kullanıldığında KOİ giderim verimi % 77.9'dan % 35.6'ya, TOK giderim verimi ise % 61.6'dan % 25.6'ya düşmektedir.



Şekil 5.15: Renk giderimi üzerine farklı azo boyarmadde kullanımının etkisi (HDK+FKO, 100 mg/L giriş boyar madde konsantrasyonu, 1g/L ZnO).



Şekil 5.16: a) KOİ ve b) TOK giderimleri üzerine farklı azo boyarmadde kullanımının etkisi (HDK+FKO, 100 mg/L giriş boyar madde konsantrasyonu, 1g/L ZnO).

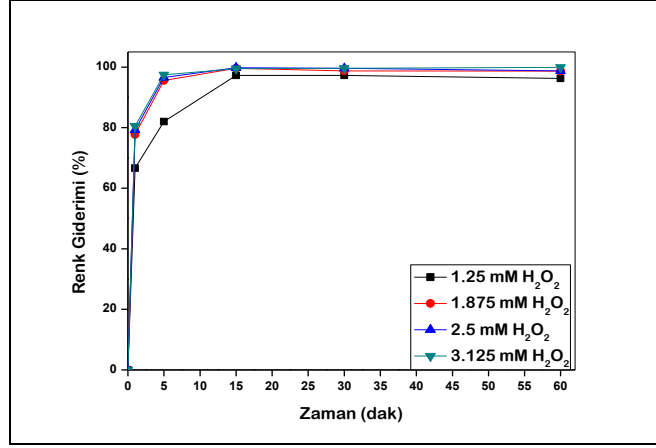
Renk giderimi ve mineralizasyon sonuçları, kullanılan hibrit sistemin RR180 gideriminde DO46 giderimine göre çok daha etkili olduğunu göstermektedir. Bu durum, RR180 boyarmaddelerin moleküler yapısında iyonik fonksiyonel gruplar ağırlıklı olarak bulunurken (NaSO_3^-), DO46 boyarmaddesinin moleküler yapısında daha çok amin gruplar (NH_2^-) bulunması ile açıklanmaktadır. Sülfanik gruplar amin gruplara göre daha fazla iyonik karakter göstermektedirler. Wawrzyniak ve Morawski 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, boyaların molekül yapılarında yüksek miktarda sülfonik asit gruplarının bulunması ile daha kısa süre içerisinde renk giderimlerinin

gerçekleştirdiğini belirtmişlerdir [Wawrzyniak and Morawski, 2006]. Sülfonik iyonik fonksiyonel grupların amin gruplarına kıyasla daha kolay parçalanabildiği bunun yanında aromatik amin gruplarının inhibisyon etkisi gösterdikleri Chung ve Stevens tarafından da açıklanmıştır [Chung and Stevens, 1993].

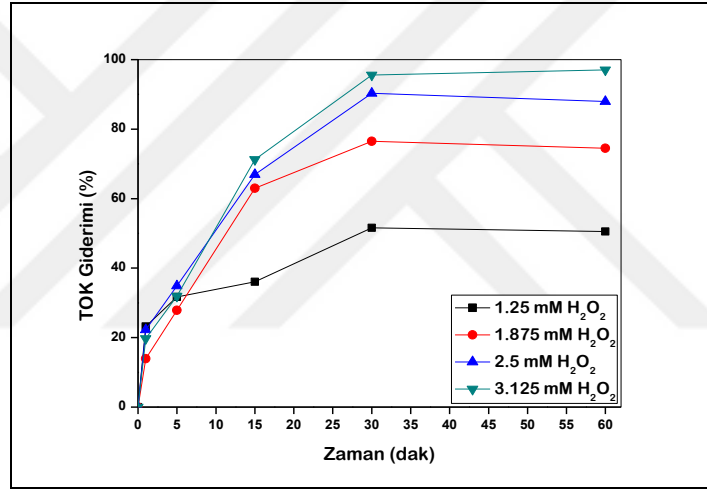
5.3. Hidrodinamik Kaviteasyon ve Foto-Fenton Oksidasyonunun Sinerjik Etkileri

5.3.1. H₂O₂ Miktarının HDK+Foto-Fenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi

Fenton proseslerini etkileyen ana faktörlerden birinin H₂O₂ miktarı olduğu bilinmektedir. Genellikle, kirletici maddenin parçalanma veriminin, hidrojen peroksit dozu arttıkça arttığı gözlenmiştir. Ancak gerekenden fazla hidrojen peroksitin prosesi önemli ölçüde olumsuz etkilemekte ve önerilmemektedir. [Aljuboury et al., 2014; Eisenhauer, 1964; Kang and Hwang, 2000; Lin and Lo, 1997; Lin et al., 1999]. Uygulanan hibrit proses için kullanılması gereken H₂O₂ miktarı, 0.25 mM Fe⁺² miktarı kullanılarak belirlenmiştir. Her reaksiyon öncesi 100 mg/L RR180 çözeltisinin pH değeri 4'e düşürülmüştür. FeSO₄:H₂O₂ molar oranları 1:5, 1:7.5, 1:10 ve 1:12.5'e denk gelecek şekilde, 1.25 mM, 1.875 mM, 2.5 mM ve 3.125 mM H₂O₂ miktarları sisteme ilave edilerek karşılaştırılmıştır. Şekil 5.17'de görüldüğü gibi 1.25 mM haricinde kullanılan H₂O₂ miktarları reaksiyonun başlatılması ile birlikte hemen etkisini göstererek neredeyse tüm rengi gidermektedir. 1.25 mM H₂O₂ miktarı kullanıldığında da renk giderimi yine ilk 15 dakikada gerçekleşmektedir.



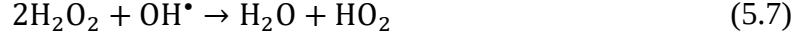
Şekil 5.17: Renk giderimi üzerine farklı H₂O₂ miktarının etkisi (HDK+FF, 100 mg/L RR180, 0.25 mM Fe²⁺, giriş pH 4).



Şekil 5.18: TOK giderimi üzerine farklı H₂O₂ miktarının etkisi (HDK+FF, 100 mg/L RR180, 0.25 mM Fe²⁺, giriş pH 4).

Farklı H₂O₂ miktarlarının TOK giderimi üzerine olan etkileri ise renk giderimi ile benzerlik göstermemektedir (Şekil 5.18). 1.25 mM H₂O₂ ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen % 50 TOK giderim verimi, ilave edilen H₂O₂ miktarı 3.125 mM'a çıkartıldığında % 97'ye ulaşmaktadır. Şekil 5.18'den açıkça görüldüğü gibi, ilk 30 dakikada gerçekleştirilen TOK giderim veriminin reaksiyon sonunda hemen hemen aynı değerlerde kalması, foto-Fenton reaksiyonlarının yüksek hız sabitlerini desteklemektedir. Hibrit prosesin 30 dakika olarak uygulanabilirliği dikkate alındığında, kullanılacak optimum H₂O₂ miktarı 2.5 mM olarak belirlenmiştir. 30 dakika içerisinde 3.125 mM H₂O₂ % 95, 2.5 mM H₂O₂ ise % 90 TOK giderimi sağlamışlardır.

İlave edilen H₂O₂ miktarı arttıkça RR180 boyarmaddesinin giderim veriminin artması, Fenton reaksiyonları ile daha çok H₂O₂'nin parçalanması ile ortamdaki hidroksil radikallerinin miktarının artmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Ancak gerektiğinden fazla miktarda kullanıldığında, H₂O₂'nin OH radikalleri ile de reaksiyona girdiği bilinmektedir [Bagal and Gogate, 2013; Boczkaj et al., 2018; Patil et al., 2014; Raut-Jadhav et al., 2013b].



Bu reaksiyonunun hızı H₂O₂ konsantrasyonu ile artmakta ve H₂O₂, OH radikalleri ile reaksiyona girmek için yarışmaktadır. Reaksiyon sonucunda meydana gelen hidroperoksil radikalleri hem hidroksil radikallerinden daha az reaktiftirler hem de hidroksil radikalleri ile yine reaksiyon verebilirler:



Bu durum ortamdaki organik kirleticiyi parçalayacak olan hidroksil radikallerinin miktarını azaltmaktadır [Boczkaj et al., 2018; Módenes et al., 2012]. Bu sebeple H₂O₂ konsantrasyonu foto-Fenton prosesi için sınırlayıcı bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır [Wang et al., 2014, 2009]. HDK+FF hibrit prosesi 30 dakika çalıştırıldığında, 3.125 mM H₂O₂ ile gerçekleşen TOK giderim verimi ile 2.5 mM H₂O₂ ile ulaşılan giderim verimi birbirine oldukça yakın değerler olduğundan dolayı, 2.5 mM H₂O₂ HDK+FF hibrit prosesi için optimum H₂O₂ konsantrasyonu olarak seçilmiştir.

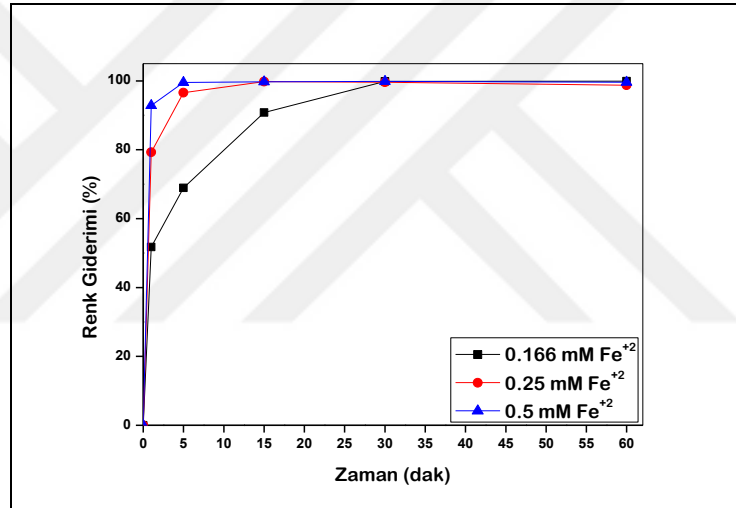
Ayrıca Mishra ve ark., da hibrit reaktörde gerçekleşen kaviteasyon yoğunluğu, kirleticinin yapısı ve konsantrasyonu gibi etkilerin de H₂O₂'nin parçalanma kapasitesini belirlediğini ve H₂O₂ miktarının optimum konsantrasyonunun belirlenmesinin önemini vurgulamışlardır [Mishra and Gogate, 2010].

5.3.2. Fe⁺² Miktarının HDK+Foto-Fenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi

Fenton mekanizmasını etkileyen en önemli faktörlerden bir diğeri ortama ilave edilen demir iyonu miktarıdır. Katalizör miktarındaki artış, hidroksil radikallerinin

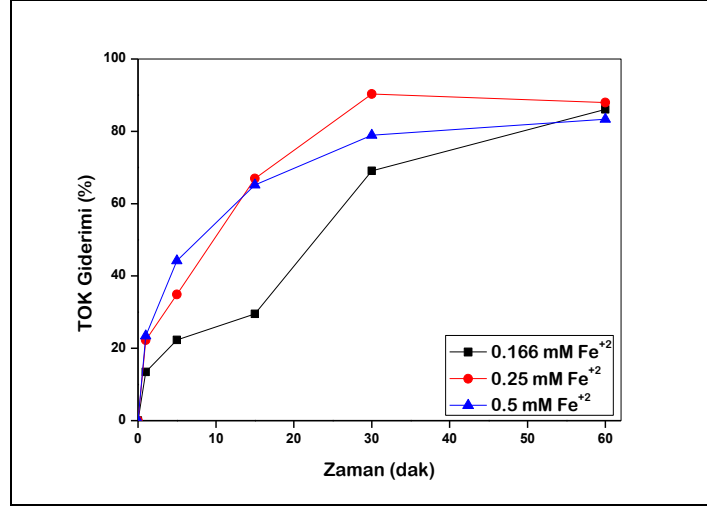
üretimini hızlandırarak daha yüksek bir organik mineralizasyon seviyesi sağlar. Ancak, söz konusu katalizör olarak kullanılan demirin gerektiğinden fazla kullanılması radikaller ile reaksiyon eğilimi göstererek radikali tutucu etki gösterir [Aljuboury et al., 2014; Martins et al., 2010].

HDK+FF hibrit arıtım prosesi için optimum demir miktarı çalışmaları, pH değeri 4'e düşürülen 100 mg/L RR180 çözeltisine 2.5 mM H₂O₂ ilavesi ile çalışılmıştır. Fe⁺² iyonunun sisteme olan etkisi, FeSO₄:H₂O₂ molar oranları 1:15, 1:10 ve 1:5'e denk gelecek şekilde, 0.166 mM, 0.25 mM ve 0.5 mM FeSO₄ miktarlarının karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Şekil 5.19'da görüldüğü gibi 2.5 mM H₂O₂ ile birlikte uygulanan tüm Fe⁺² iyonu miktarları 30 dakika sonunda neredeyse tüm renk giderimini sağlamışlardır.



Şekil 5.19: Renk giderimi üzerine farklı Fe⁺² iyonu miktarının etkisi (HDK+FF, 100 mg/L RR180, 2.5 mM H₂O₂, giriş pH 4).

Farklı Fe⁺² iyonu miktarlarının TOK giderimi üzerine olan etkilerinin gösterildiği grafik Şekil 5.20'de sunulmuştur. 0.166 mM Fe⁺² miktarının kullanıldığı çalışmada, 30 dakika süresince TOK giderim verimi diğer oranlara kıyasla oldukça düşük kalsa da, 60 dakika sonunda yaklaşık aynı verimi sağlamıştır. 0.25 mM ve 0.5 mM Fe⁺² konsantrasyonları kullanıldığında ilk 30 dakikada ulaşılan TOK değerleri sırasıyla % 90.3 ve % 78.9'dur.



Şekil 5.20: TOK giderimi üzerine farklı Fe⁺² iyonu miktarının etkisi (HDK+FF, 100 mg/L RR180, 2.5 mM H₂O₂, giriş pH 4).

Fe⁺² konsantrasyonu 0.25 mM'in üzerine çıkartıldığında RR180 molekülünün mineralizasyon verimi 15 dakika sonunda diğer Fe⁺² iyon konsantrasyonlarına göre azalmaya başlamıştır. H₂O₂'nin ayrışmasını önemli ölçüde arttıran Fe⁺² katalizörü belirli bir miktara kadar daha fazla hidroksil radikalının üretilmesini ve boyarmaddenin giderim veriminin artmasını sağlamaktadır. Ancak, gerektiğinden fazla miktarda ilave edilen Fe⁺² mineralizasyonu sistemi olumsuz etkilemektedir. Bu durum, Fe⁺²'nin hidroksil radikalleri için RR180 molekülü ile yarışa girmesi ile açıklanabilir [Wang et al., 2014]. Bunun yanında ortamda iki değerlikli demir iyonlarının gereğinden fazla olması, UVA fotonlarının tüm reaktif ortama nüfuz etmesine engel olarak, hidroksil radikallerinin verimini ve reaksiyon hızını azaltmaktadır [Módenes et al., 2012].

Demir iyonu türlerinin ve miktarlarının çeşitli reaksiyonlar sonucunda uğradığı değişimler dikkate alındığında, HDK+FF hibrit prosesinin birlikte uygulandığı şartlarda optimum TOK giderim verimini gerçekleştiren Fe⁺² iyon miktarı 0.25 mM olarak belirlenmiştir.

100 mg/L RR180 boyarmadde molekülünün HDK+FF hibrit prosesi ile arıtımının incelendiği çalışmada, kullanılan tüm demir iyonu konsantrasyonları için reaksiyon öncesi ve sonrasında atıksuyun toplam demir içerikleri ölçülerek Tablo 5.6'da sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi, 0.25 mM Fe⁺² konsantrasyonu ile gerçekleşen organik maddenin parçalanma verimi de göe alındığında, Fe⁺² iyonlarının kullanım ve dönüşüm veriminin daha etkili olduğu açıktır.

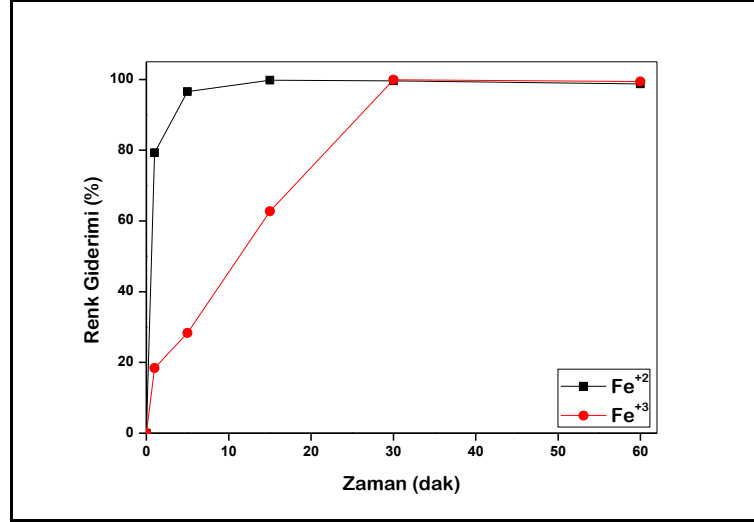
Tablo 5.6: Farklı Fe^{+2} iyonu konsantrasyonu çalışmalarının reaksiyon sonrası çözeltide kalan toplam Fe^{+2} miktarına etkisi.

	Toplam Demir (mg/L)	
	Giriş	Çıkış
0.166 mM Fe^{+2}	6.6	3.5
0.25 mM Fe^{+2}	11.58	9.42
0.5 mM Fe^{+2}	30.45	19.26

5.3.3. Fe İyonu Tipinin ($\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$) HDK+FotoFenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi

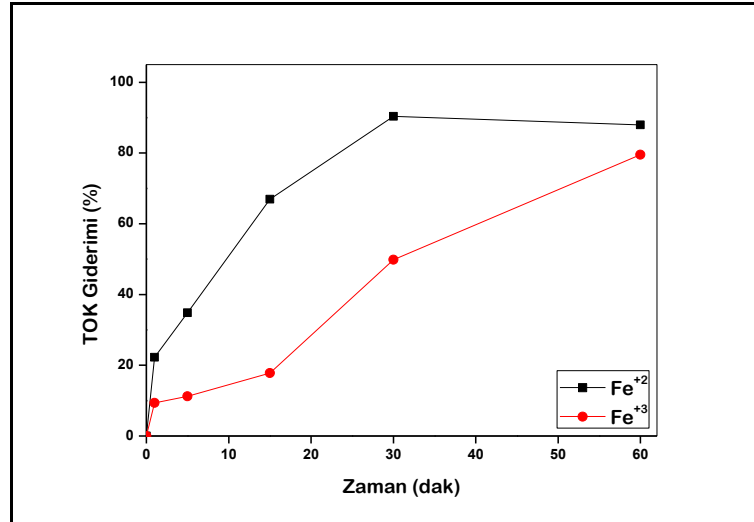
Fenton proseslerinde H_2O_2 'in parçalanması için gerekli Fe^{+2} iyonunun yerine farklı yüke sahip demir türlerinin kullanılabildiği (Fe^0 , Fe^{+3}) gibi, demir haricinde farklı metaller (Cu, Mn, Ce gibi) de kullanılmaktadır. Bu tür prosesler Fenton-benzeri olarak tanımlanmaktadır. FeSO_4 ticari olarak kolay ulaşılabilir olsa da, farklı demir kaynakları da kullanılmakta, fakat arıtım verimini özellikle gün ışığının altında ciddi ölçüde etkilemektedir [Bautitz and Nogueira, 2007; Trovó et al., 2011, 2012]. Foto-Fenton prosesinde demir kaynağı, kirletici maddenin kimyasal yapısına ve kullanılan ışık kaynağına göre belirlenmelidir [Bautitz and Nogueira, 2007; Mirzaei et al., 2017; Nogueira et al., 2005]. Performansı değerlendirilen HDK+FF hibrit prosesinde, demir kaynağı olarak Fe^{+2} yerine Fe^{+3} kullanılmasının nasıl bir etki gösterdiği incelenmiştir. Fe^{+3} kaynağı olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ilave edilmiş, renk ve TOK giderim verimleri FeSO_4 ilavesi ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.21'de demir kaynağı olarak Fe^{+3} kullanıldığında Fe^{+2} ile aynı renk giderim verimine ancak 30 dakika sonunda ulaşabildiği görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı üzere Fe^{+2} ile giderim verimi 10 dk'nın altında gerçekleşmektedir. Bu sonuç, organikleri parçalayan hidroksil radikallerinin Fenton-benzeri prosesinde gerçekleşen reaksiyon zincirleri ile daha yavaş oluştuğunu açıklamaktadır. Fe^{+2} , Haber–Weiss mekanizmasına göre, Fenton reaksiyonlarının başlaması için önemli bir rol oynamaktadır. Başlangıçta ortama sadece Fe^{+3} ilave edildiğinde, oksidasyon reaksiyonunu başlatan Fe^{+2} üretimi yavaş gerçekleşmektedir [Xue et al., 2009].



Şekil 5.21: Renk giderimi üzerine Fe kaynağı tipinin etkisi (HDK+FF, 100 mg/L RR180, 0.25 mM Fe, 2.5 mM H₂O₂, giriş pH 4).

Fe⁺² ve Fe⁺³ kullanıldığında ulaşılan TOK giderim verimlerinde gözlenen farklılık ise Şekil 5.22’de sunulan grafik ile gösterilmiştir. Fe⁺² iyonunun demir kaynağı olarak kullanımı önemli derecede daha iyi bir TOK giderim verimi sağlamaktadır. Fe⁺³ iyonunu kullanıldığında reaksiyon 60 dakikayı doldurduğunda % 79.5 TOK giderim verimine ulaşmaktadır. 30 dakika sonunda, Fe⁺² ve Fe⁺³ kullanıldığında ulaşılan TOK giderim verimleri sırasıyla % 90.3 ve % 49.9’dur.



Şekil5.22: TOK giderimi üzerine Fe kaynağı tipinin etkisi (HDK+FF, 100 mg/L RR180, 0.25 mM Fe, 2.5 mM H₂O₂, giriş pH 4).

Oliveira ve ark. foto-Fenton prosesi ile arıtımını gerçekleştirdikleri atıksuda Fe⁺² ve Fe⁺³’ü karşılaştırmışlardır ve sırasıyla % 40 ve % 18 KOİ giderimi

gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir [de Oliveira et al., 2007]. Ayrıca foto-Fenton prosesinde, demirsülfatın demir klorür'den de daha iyi performans gösterdiği literatürde belirtilmiştir [Ortega-Liébaña et al., 2012; Rahim Pouran et al., 2015].

Reaksiyon sonunda kalan Fe^{+2} iyonunun konsantrasyonunun kullanılan demir tipine göre değişip değişmediği kontrol edilerek Tablo 5.7'de sunulmuştur. Sonuçlar, reaksiyon sonunda kalan Fe iyonu konsantrasyonunun kullanılan kaynaktaki demirin iyonik yüküne göre değişmediğini göstermektedir.

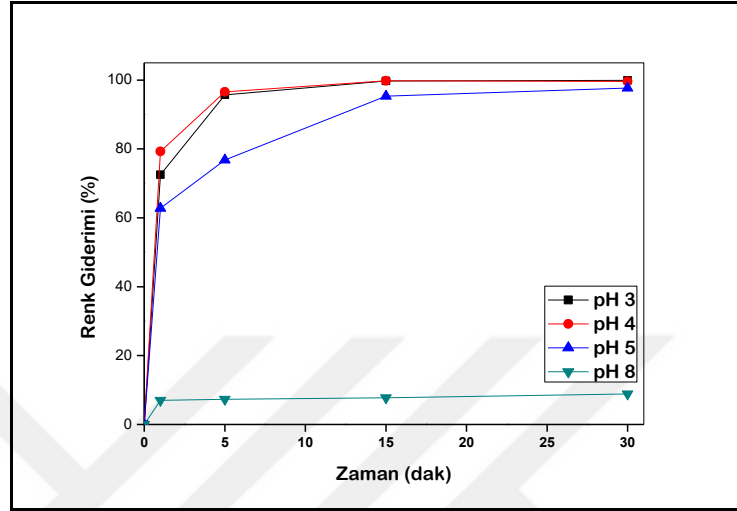
Tablo 5.7: Farklı Fe kaynağı kullanıldığında reaksiyon sonrası çözeltide kalan toplam Fe^{+2} miktarına etkisi.

	Toplam Demir (mg/l)	
	Giriş	Çıkış
0.25 mM Fe^{+2}	11.58	9.42
0.25 mM Fe^{+3}	12.15	9.36

5.3.4. Giriş pH Değerinin HDK+Foto-Fenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi

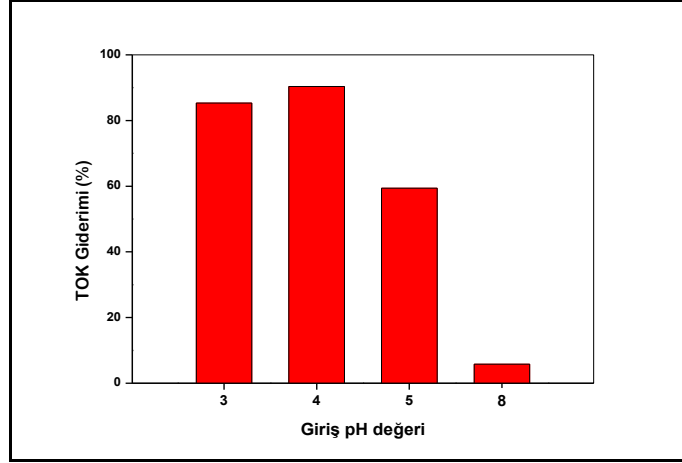
FF proseslerinin reaksiyon mekanizmaları pH 3 ve altında daha iyi mineralizasyon verimi sağlamaktadırlar, dolayısıyla FF prosesi için asidik koşullar gerekmektedir [Batista and Nogueira, 2012; Kwon et al., 1999; Mirzaei et al., 2017; Shemer et al., 2006]. pH değerinin demir iyonlarının konsantrasyonunu ve hidroksil radikallerinin üretimini kontrol ettiğinden dolayı Fenton prosesleri için çok önemli olduğu vurgulanmıştır [Aljuboury et al., 2014; Pera-Titus et al., 2004]. Mohajeri ve Abdul Aziz de pH değerinin esas olarak ortamdaki demir ve hidrojen peroksitin türlerini etkilediğinden dolayı prosesin verimini etkilediğini belirtmişlerdir [Aljuboury et al., 2014; Chu et al., 2012]. Bu sebeple, optimum çalışma şartlarının belirlenebilmesi için çözelti pH değerinin önemi büyüktür. Pilot ölçekli hibrit sistemde sürdürülen çalışmamızda, minimum asit ilavesi ile organik giderimi hedeflenmiştir. RR180 boyarmadde çözeltisinin ortam pH değeri (~ 8) ile başlanan çalışmalara, pH değerleri 5, 4 ve 3'e indirilerek devam edilmiştir. Çalışmalar 100 mg/L RR180 giriş konsantrasyonunda 0.25 mM Fe^{+2} ve 2.5 mM H_2O_2 ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca H_2O_2 ve Fe^{+2} konsantrasyonlarının etkilerinin incelendiği çalışmalar arıtım süresi için 30 dakikanın yeterli olacağını gösterdiğinden, reaksiyon 30 dakika sonunda

sona erdirilmiştir. Şekil 5.23'ten de anlaşılacağı gibi çözeltinin kendi ortam pH değeri değiştirilmediğinde Fenton reaksiyonları gerçekleşmemiş, renk giderimi gözlenmemiştir. HDK+FF hibrit arıtım prosesi 30 dakika sonunda diğer tüm pH değerlerinde neredeyse tüm renk giderimini sağlamıştır.



Şekil 5.23: Renk giderimi üzerine giriş pH değerinin etkisi (HDK+FF, 100 mg/L RR180, 0.25 mM Fe²⁺, 2.5 mM H₂O₂).

Farklı pH değerlerinin TOK giderim verimi üzerindeki etkileri ise Şekil 5.24'te sunulan grafikte verilmektedir. pH değeri 5'e düşürüldüğünde % 59.4 TOK giderim verimi sağlayan proses, pH değeri 4'e düşürüldüğünde verim % 90.3'e çıkmaktadır. Li ve ark.'nın farklı pH değerlerinde Fenton prosesi ile sentetik olarak hazırladıkları atıksuyun arıtımını inceledikleri çalışmada optimum pH değerini 4 olarak bulmuşlardır [Li et al., 2009b].



Şekil 5.24: TOK giderimi üzerine ortam pH değerinin etkisi (HDK+FF, 100 mg/L RR180, 0.25 mM Fe⁺², 2.5 mM H₂O₂).

pH değeri 4'ün üzerine çıktığında oksidasyon veriminin düşmesine sebep olan önemli etmenlerden biri demirin hidroksit olarak çökmesidir [Wang et al., 2014]. Pek çok çalışmada, pH değeri 5'in üzerine çıkartıldığında demir hidroksit oluşumunun gerçekleştiği açıklanmıştır [Escher et al., 2006; Gogate and Pandit, 2004; Hartmann et al., 2010; Kwon et al., 1999; Mirzaei et al., 2017; Velásquez et al., 2014].

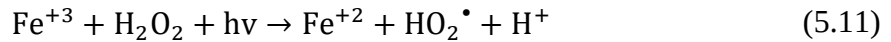


Demir hidroksit çökmesi sadece demir iyonlarını tüketip Fenton reaksiyonlarını inhibe etmekle kalmaz, aynı zamanda zayıf çözünürlüğü sebebi ile çözeltinin bulanıklığını arttırarak UV ışınlarının sudaki dağılımına da engel olmaktadır [Alalm et al., 2015]. Yüksek pH değerlerinde, reaktivlikleri düşük olan demir oksohidroksitler ve demir hidroksit çökeltilerinin oluşumu nedeniyle de Fenton reaksiyonlarının gerçekleşme oranı azalmaktadır. Fe⁺² ve H₂O₂ arasındaki reaksiyonu engelleyen demir türevlerinin oluşumu kirleticilerin parçalanmasını da yavaşlatmaktadır [Mohajeri et al., 2010; Oliveira et al., 2014]. Bazik ortamlarda serbest radikalleri tutucu etki gösteren iyonların (CO₃⁻², HCO₃⁻ gibi) salınması da hidroksil radikalının konsantrasyonunu düşürmektedir [Alaton et al., 2002; Song et al., 2007; Wang et al., 2009]. Ayrıca, yüksek pH değerlerinin, H₂O₂'nin stabilitesini düşürdüğü ve radikallerin oksidasyon potansiyelini düşürdüğü de literatürde bildirilmiştir [Aljuboury et al., 2014; Chu et al., 2012; Mohajeri et al., 2010; Oliveira et al., 2014].

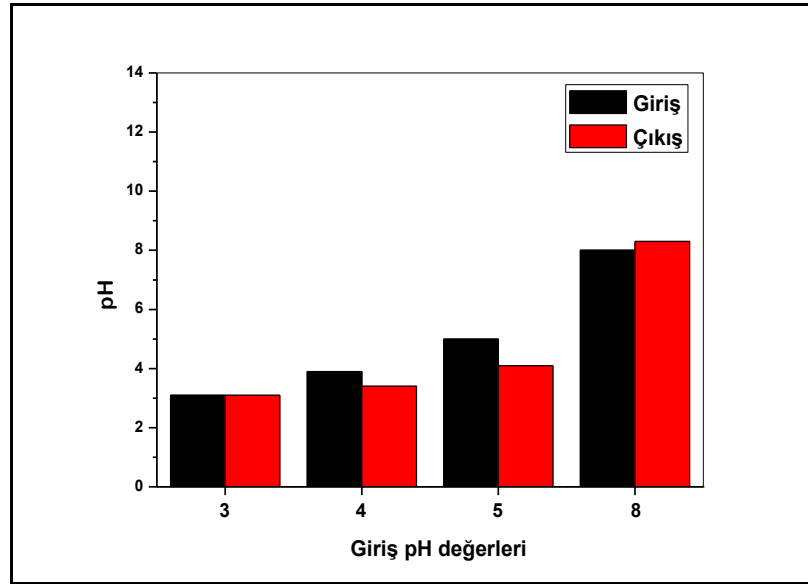
Tüm bu sebepler ile ortamın pH değeri düşürüldüğünde RR180 boyarmadde molekülünün parçalanma verimi artmaktadır. Fakat diğer bir taraftan, pH değeri 3'ün altında olduğunda, hidroksil radikallerinin oluşumunun ciddi derecede azaldığı bilinmektedir. Bunun en önemli sebeplerinden biri H^+ iyonlarının hidroksil radikalleri ile reaksiyona girme eğilimidir [Lucas and Peres, 2006; Spinks and Woods, 1990]. Bu reaksiyon için gereken elektron, demir iyonundan sağlanmaktadır [Michael et al., 2010; Mirzaei et al., 2017; Shemer et al., 2006; Tang and Huang, 1996].



Oliveira, ortamda bulunan fazla H^+ iyonlarının H_2O_2 ile de reaksiyona girerek, kararlı bir yapıya sahip olan ve Fe^{+2} ile reaksiyona girmeyen $H_3O_2^+$ ürettiğini, böylece hidroksil radikallerinin azaldığını açıklamıştır [Aljuboury et al., 2014; Oliveira et al., 2014]. Fenton mekanizmasının kuvvetli asidik şartlardan olumsuz bir şekilde etkilenmesinin bir diğer sebebi, meydana gelen $[FeOH]^{2+}$, $[Fe^{2+}(H_2O)]^{2+}$ ve $[H_3O_2]^+$ komplekslerinin H_2O_2 ile reaksiyona girerek Fe^{+2} 'ye göre daha düşük miktarda hidroksil radikali oluşturmalarıdır [Gogate and Pandit, 2004; Mirzaei et al., 2017; Shemer et al., 2006; Tekin et al., 2006]. Çok düşük pH değerlerinde, ortamda $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ olarak bulunan demir türevleri ise diğer demir türlerine göre H_2O_2 ile verdiği reaksiyon oldukça yavaştır [Aljuboury et al., 2014; Pera-Titus et al., 2004]. Kuvvetli asidik şartlarda, foto-Fenton mekanizmasına göre Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye dönüşümü de azalacaktır. Çünkü, H^+ iyonlarının çok fazla olduğu asidik şartlarda reaksiyon sola doğru gerçekleşecek ve hidroksil radikallerinin oluşumu azalacaktır (Li et al., 2009).



Giriş pH değerlerinin HDK+FF hibrit prosesine olan etkilerinin incelendiği bu çalışmada, reaksiyon sonlarında gerçekleşen pH değişimleri gözlenmiş Şekil 5.25'te sunulmuştur. Şekilden de anlaşılabacağı üzere reaksiyon sonrası pH değerlerinde önemli bir değişme gözlenmemiştir.



Şekil 5.25: Farklı giriş pH çalışmalarının reaksiyon sonunda pH değerleri.

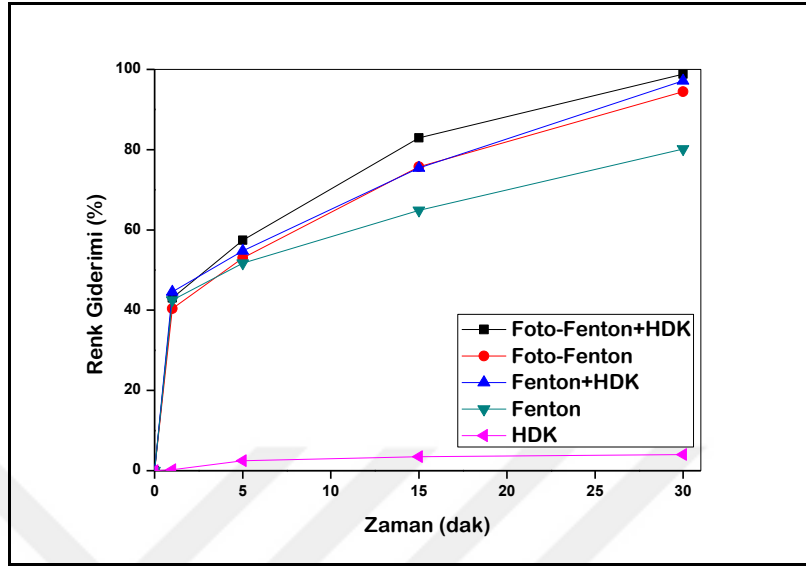
Tüm bunların yanı sıra, pH değeri ortamdaki kirleticilerin çözünürlüklerini etkilediği gibi yapılarını ve karakteristik özelliklerini de değiştirerek meydana gelecek parçalanma reaksiyonlarını da etkileyebilmektedir. Bir kirleticinin çözündüğü ortamın pH değeri pKa değerinden düşük olduğunda, kirletici moleküler yapısını korurken, ortamın pH değeri pKa değerinden büyük olduğunda proton kaybeder ve negatif yüklenir. Bu durumda da gerçekleşecek olan reaksiyonlar değişiklik gösterebilmektedir [Mirzaei et al., 2017].

Ayrıca asidik şartların pilot sistemi korozyona bağlı olumsuz etkileyeceği düşünüldüğünden, pH değeri 3'ün altında iken proses veriminin incelenmesine gerek duyulmamıştır.

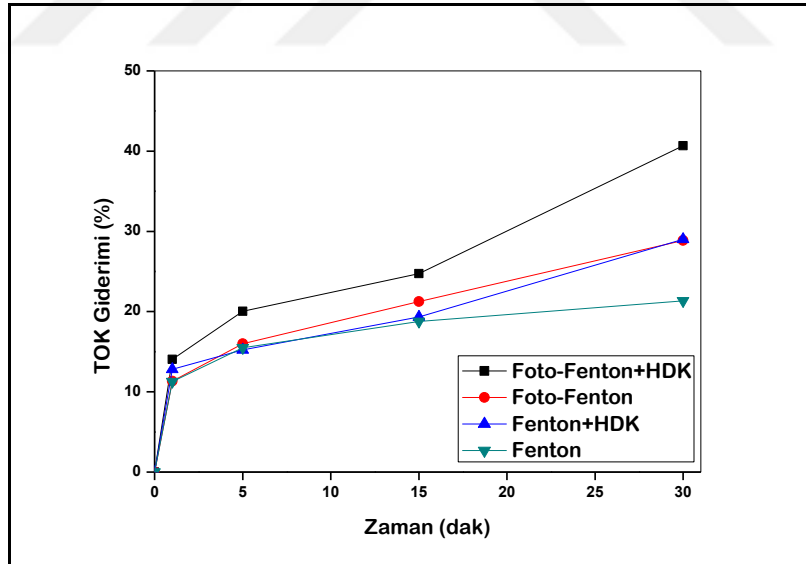
5.3.5. Farklı Proseslerin ve Hibrit Kullanımlarının RR180 Giderimine Etkileri

Fenton prosesinin farklı uygulamaları ile RR180 boyarmadde çözeltilisinin renk giderimi incelenmiş ve Şekil 5.26'da sunulmuştur. Fenton proseslerinin hem güçlü oksidasyon kapasitesi hem reaksiyon hız sabitleri düşünülerek, farklı proses etkisi çalışmaları için 200 mg/L giriş konsantrasyonu kullanılmıştır. HDK prosesinin tek başına kullanıldığı denemede renk giderimi gerçekleşmemiştir (Şekil 5.26). Fenton prosesi 30 dakika uygulandığında % 80 renk giderimi gerçekleşirken, foto-Fenton prosesi ile renk giderim verimi % 94'e ulaşmıştır. Fenton prosesi ve HDK prosesinin hibrit uygulanması foto-Fenton prosesi ile yaklaşık aynı etkiyi göstererek % 97 renk

giderimi gerçekleşmiştir. En etkili ve hızlı renk giderimi ise foto-Fenton ve HDK proseslerinin hibrit uygulanmaları ile elde edilmiştir (% 98).



şekil 5.26: Renk giderimi üzerine proses değişimin etkisi (200 mg/L RR180, 0.25 mM Fe⁺², 2.5 mM H₂O₂, giriş pH 4).



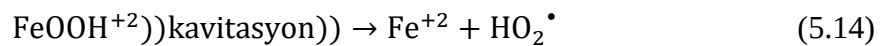
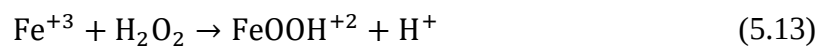
şekil 5.27: TOK giderimi üzerine proses değişimin etkisi (200 mg/L RR180, 0.25 mM Fe⁺², 2.5 mM H₂O₂, giriş pH 4).

şekil 5.27’de Fenton prosesinin çeşitli uygulamaları ile TOK giderim veriminin değişimi sunulmuştur. Fenton prosesi HDK prosesi ile birlikte uygulandığında foto-Fenton prosesinin gerçekleştirdiği TOK giderim verimini arttıarak, renk giderimi ile

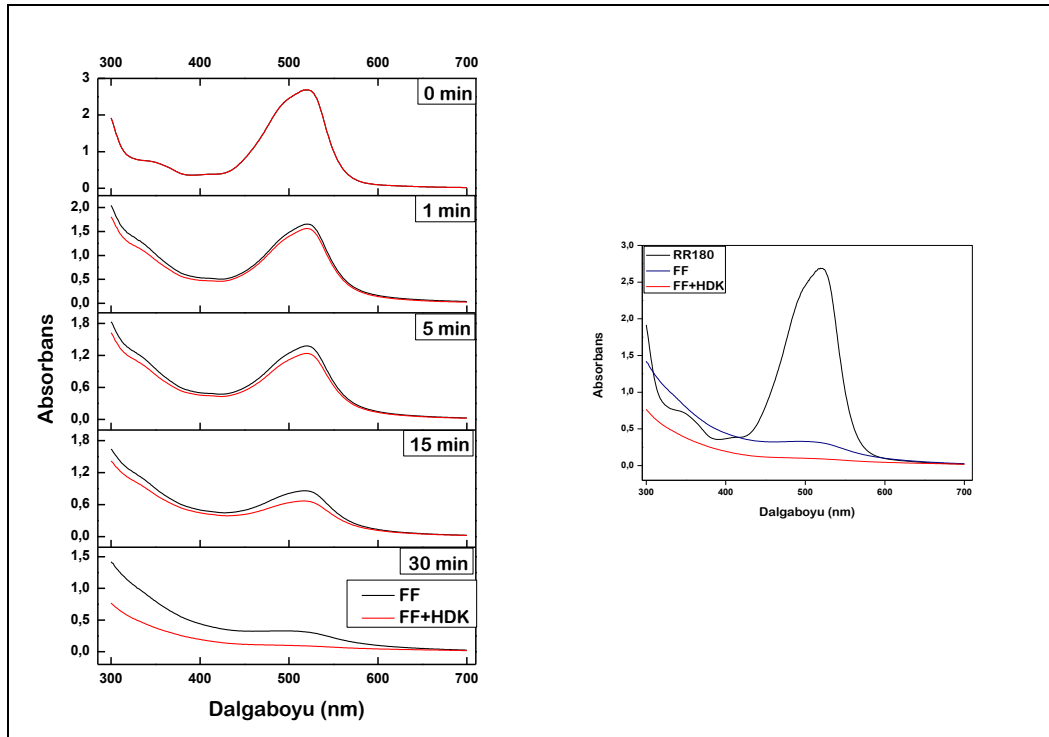
örtüşen bir sonuca ulaşılmıştır. Fenton ve foto-Fenton prosesleri tek başına uygulandıklarında sırasıyla % 21 ve % 28 TOK giderim verimi, HDK ile hibrit olarak uygulandıklarında ise yine sırasıyla % 29 ve % 40 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Fenton ve foto-Fenton prosesleri karşılaştırıldığında UVA'nın etkisi 5 dakika sonunda kendini göstermektedir. UVA'nın parçalama gücü düşük olsa da, Fenton prosesi ile kullanıldığında organik kirleticinin parçalanmasında oldukça fayda sağlamaktadır [Lucas and Peres, 2006]. Fenton prosesinde Fe^{+2} iyonu ve H_2O_2 ile başlayan reaksiyon zincirlerinde yüksek miktarda OH radikalının üretildiği bilinmektedir. Bu reaksiyonların dışında, eşitlik 5.12' de gösterildiği gibi, HDK şartlarında ortama ilave edilen H_2O_2 direkt hidroksil radikallerine de dönüşmektedir [Joshi and Gogate, 2012; Patil and Gogate, 2012; Raut-Jadhav et al., 2013a].



HDK şartları altında su moleküllerinin serbest radikallere ve ortamdaki H_2O_2 'nin de OH radikallerine parçalanması sonucu, HDK ve Fenton prosesleri birlikte uygulandıklarında oluşan OH radikallerinin miktarı, bu proseslerin tek başına uygulandıklarında oluşturdukları OH radikalleri miktarından daha fazla olmaktadır. Ayrıca, HDK prosesinin temelini oluşturan kabarcıkların yüzeyinde organik kirleticiler, piroliz gibi mekanizmalarla da giderilmektedir. Yine HDK şartları altında gerçekleşen yüksek türbülans yoğunluğu ile artan kütle transferi OH radikallerinin RR180 boyarmaddesini daha etkin bir şekilde parçalanmasını sağlamıştır ve tüm bunlar foto-Fenton ve HDK proseslerinin sinerjik etkisini meydana getirmiştir. Foto-Fenton ve HDK proseslerinin hibrit uygulanması ile organik maddelerin parçalanmasındaki artışa etki eden diğer bir mekanizmanın da, Fenton reaksiyonları sırasında oluşan Fe^{+3} 'ün HDK şartları altında Fe^{+2} 'ye dönüşerek hidroksil radikallerinin miktarını arttırması olduğu literatürde belirtilmiştir (Eşitlik 5.13 ve 5.14) [Bagal and Gogate, 2013; Gogate and Patil, 2015; Joshi and Gogate, 2012; Pradhan and Gogate, 2010; Raut-Jadhav et al., 2016; Weng et al., 2013].



Şekil 5.26 ve Şekil 5.27’de sunulan renk ve TOK giderim verimleri Fenton prosesinin iki aşamalı olduğunu destekler niteliktedir [Lucas and Peres, 2006; Malik and Saha, 2003]. Birinci aşama $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ aşamasıdır. Bu aşamada, demir ve hidrojen peroksit arasında gerçekleşen reaksiyonlar ile oluşan hidroksil radikallerinin yüksek reaktiviteleri sonucu azo bağları hızlı bir biçimde parçalanmakta ve renk giderimi hızlı bir şekilde artmaktadır. Eşitlik (3.1)’de oluşan demir içerikli iyonlar H_2O_2 ile reaksiyona girerek hidroperoksil radikallerini ve iki değerlikli demir iyonlarını oluşturur (Eşitlik 3.3 ve 3.4). Bu sırada $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ kısmı olan ikinci aşama başlar. Tekrar üretilen iki değerlikli demir iyonları, H_2O_2 ile reaksiyon vererek hidroksil radikali üretirler. Oluşan hidroksil ve hidroperoksil radikalleri boyarmaddeyi parçalamaya devam ederler. İkinci aşamanın oksidasyon hızı, Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} iyonlarına dönüşüm hızının yavaş olması sebebi ile birinci aşamaya göre daha yavaştır. Fakat HDK prosesinin sinerjik etkisi ile ikinci aşamada gerçekleşen aromatik yapıların giderimi hız kazanmış, 15 dakika sonrasında TOK giderim verimini arttırmıştır (Şekil 5.27). Ayrıca Fenton ve foto-Fenton proseslerinin TOK giderim verimleri incelendiğinde, ikinci aşamada UVA’nın etkisinin de hidroksil radikallerinin üretiminde önemli bir rolü olduğu açıkça gözükmemektedir.



Şekil 5.28: Hibrit arıtım prosesinin UV-VIS spektrum sonuçları (200 mg/L RR180, 0.25 mM Fe^{+2} , 2.5 mM H_2O_2 , giriş pH 4, 30 dk).

Azo boyaların oksidasyonu sırasında, parçalanmadan önceki yapısına göre daha uzun ömürlü reaksiyon ara maddelerinin oluşabileceği bilinmektedir. Foto-Fenton tek başına ve HDK ile birlikte uygulandığında gerçekleşen UV-VIS absorbans spektrum değerlerinin zamanla değişimi izlenerek, RR180 boyarmaddesinin mineralizasyonunu sağlama kapasiteleri karşılaştırılmıştır (Şekil 5.28). HDK prosesinin fotokatalitik oksidasyon prosesine olan katkısının incelendiği kısımda 400 nm'nin altında kalan piklerin boya moleküllerinin parçalanması ile oluşan ara ürünleri temsil ettiği HDK+FKO prosesinin incelendiği kısımda açıklanmıştır. Reaksiyon süresince belirlenen zaman aralıklarında temin edilen numunelerin spektrumları kavitasyonlu ve kavitasyonsuz şartlarda karşılaştırılmıştır. Şekilden de anlaşılabacağı üzere, RR180 molekülünün 521 nm'de görülen karakteristik yapıları 30 dakika sonunda her iki proses ile de parçalanmıştır. Fakat 400 nm'nin altında görülen yapılar mineralizasyonun tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Foto-Fenton prosesinin 30 dakika sonunda oluşturduğu ara ürünler, 300-400 nm bandı aralığında absorbansı arttırmıştır. HDK prosesi ile birlikte uygulandığında ise oluşan ara ürünlerin de 30 dakika sonunda parçalandığı Şekil 5.25'den açıkça görülmektedir. Yüksek miktarda OH radikali üretimi, Fe⁺² iyonunun HDK ve UVA şartlarında gerçekleşen reaksiyonlar ile yeniden oluşumu, HDK prosesinin çok iyi bir karışım gerçekleştirmesi gibi katkıları, kullanılan hibrit arıtım prosesinin sinerjik etkisini meydana getirerek RR180 molekülünün daha etkin bir şekilde parçalanmasını sağlamaktadır [Raut-Jadhav et al., 2013a]. Yoğun türbülans sebebi ile UV ışınlarının uniform olmadığı foto-reaktörde, H₂O₂'nin daha iyi dağılımı ve kütle transferi gerçekleşmektedir [Čehovin et al., 2017].

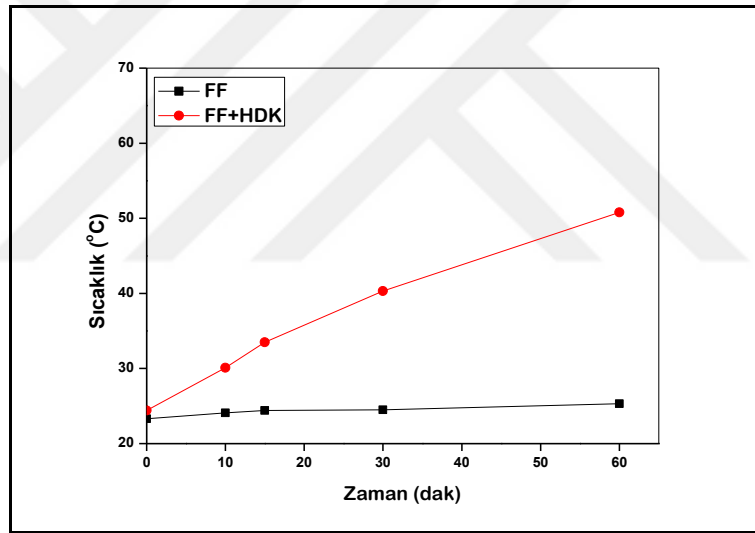
Foto-Fenton, HDK ve hibrit kullanımlarının TOK ve renk giderim verimlerinin birinci dereceden Pseudo kinetik modeli (Eşitlik 5.4) ile değerlendirilerek hesaplanan k sabitleri ve eşitlik 5.15 ile hesaplanan sinerjik etkisi Tablo 5.8'de sunulmuştur. Değerlendirilen sonuçlara göre, HDK+FF hibrit prosesi incelenen diğer Fenton proseslerine nazaran daha iyi bir arıtım teknolojisi olarak karşımıza çıkmaktadır.

$$\text{Sinerjik Etki} = \frac{k_{\text{HDK+FF}}}{(k_{\text{HDK}} + k_{\text{FF}})} \quad (5.15)$$

Tablo 5.8: Farklı proseslerin Pseudo-Birinci dereceden kinetik modeli sabitleri ve sinerjik etkileri.

Proses	$k \cdot 10^{-3} \text{ (dk}^{-1}) \text{ (R}^2)$	
	TOK	Renk Giderimi
HDK+Foto-Fenton	14.2 (0.87)	137.9 (0.974)
Foto-Fenton	9.1 (0.8)	87.6 (0.976)
HDK	İhmal	0.6 (0.929)
Sinerjik Etki:	1.56	1.56

Şekil 5.29 HDK prosesinin FF prosesi ile birlikte uygulandığında, reaksiyon süresince sıcaklığın nasıl değiştiğini göstermektedir. FF prosesi 60 dakika boyunca uygulandığında sıcaklıktaki artış ihmal edilebilecek düzeyde iken, HDK+FF hibrit prosesi uygulandığında yaklaşık 25 derece artarak 50 °C'ye ulaşmaktadır.

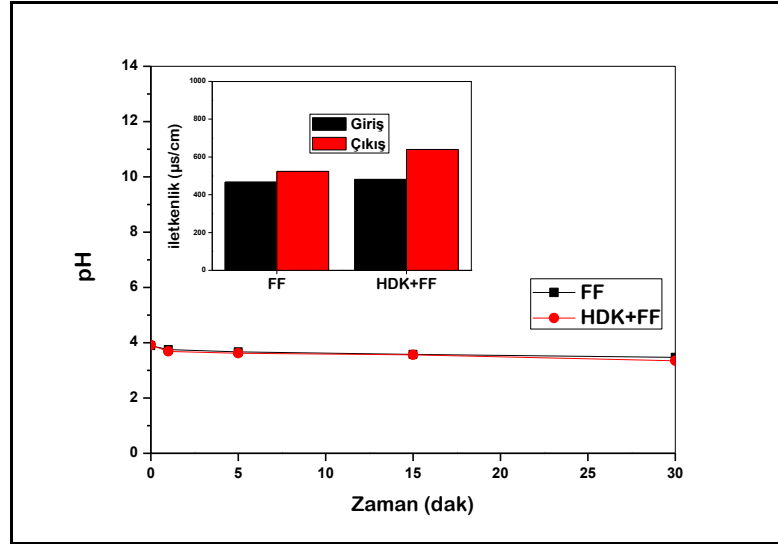


Şekil 5.29: FF ve HDK+FF prosesleri için zamanla sıcaklık değişimi.

HDK+FKO proseslerinin sinerjik etkisinin incelendiği bölümde açıklandığı gibi, kavitasyon sırasında sıcaklığın artışına bağlı olarak içi su buharı dolu olan kabarcıkların miktarının artması organik bileşiklerin parçalanma verimini azaltmaktadır. Çünkü kabarcıkların içi gaz ile değil su buharı ile dolu olduğunda, patlamaları esnasında oluşan sıcaklık ve basınç değerleri azalmaktadır [Mishra and Gogate, 2010; Wang et al., 2014]. Literatürde kimi çalışmalarda, sıcaklık artışının etkisi ile kavitasyon yoğunluğu azalsa da, Fenton prosesleri sırasında oluşan hidroksil radikallerinin miktarının arttığı belirtilmiştir [Aljuboury et al., 2014; Chakinala et al., 2009; Entezari and Kruus, 1996; Kavitha and Palanivelu, 2005; Kenneth S. Suslick et

al., 1997; Nilesh P. Vichare et al., 2000; Oliveira et al., 2014; Rivas et al., 2003; Rodrigues et al., 2009; Sun et al., 2007; Wang et al., 2009; Zhang et al., 2005]. Ortam sıcaklığının bir miktar artışının organik kirleticilerin parçalanması üzerindeki bu pozitif etkisi, Arrhenius Teorisi'ne göre sıcaklığın kinetik sabiti üzerine olan etkisi ile açıklanmaktadır. Hartmann ve ark. belirli bir sıcaklığa kadar, her 10 °C lik artışta, H₂O₂'nin parçalanma hızının 2 katı arttığını açıklamışlardır [Mirzaei et al., 2017]. H₂O₂'nin 50 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda termal olarak ayrıştığından, literatürde birçok foto-Fenton çalışma için oda sıcaklığı tercih edilmiştir [González et al., 2007; Hermosilla et al., 2009; Monteagudo et al., 2011; Muthukumari et al., 2009; Primo et al., 2008; Rahim Pouran et al., 2015; Yip et al., 2005]. Yine Arrhenius Teorisi'ne göre, sıcaklıktaki artış Fe(OH)⁺² konsantrasyonunu arttırarak daha yüksek miktarda hidroksil radikalinin oluşumunu sağlamaktadır [Zapata et al., 2010]. Literatürde yer alan bir çalışmada, diclofenac maddesinin foto-Fenton ile mineralizasyonu 50 °C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir [Rahim Pouran et al., 2015]. 50 °C' nin üzerine çıkıldığında ise, flokların destabilizasyonu organik kirleticilerin parçalanmasını negatif yönde etkilediğinden, foto-Fenton prosesinin verimi de olumsuz etkilenmektedir [Aljuboury et al., 2014] Literatürde yer alan bu bilgiler ışığında, uygulanan hibrit proses ile sıcaklık 50 °C'nin üzerine çıkmadığı düşünüldüğünde, HDK+FKO prosesinde proses verimine göstermiş olduğu olumsuz etkinin benzeri bir durum HDK+FF prosesinde oluşmamaktadır.

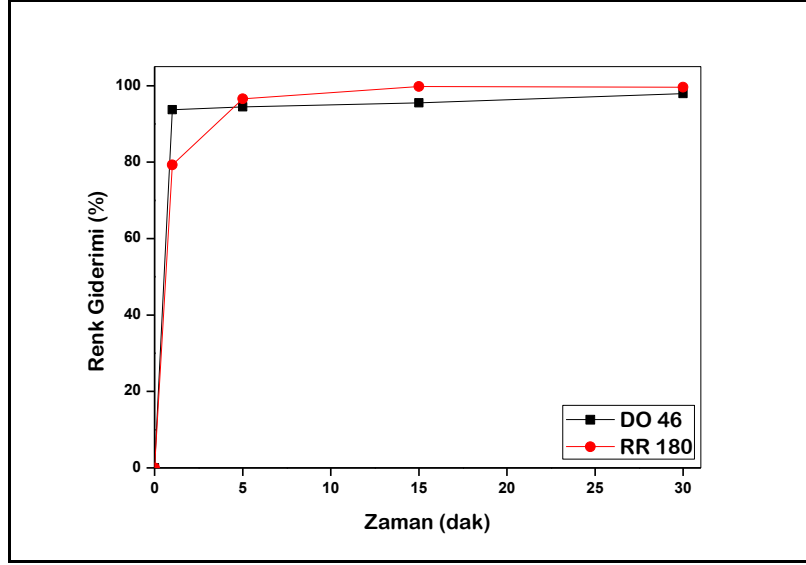
Çözeltilerin pH ve iletkenlik değerleri FF ve HDK+FF prosesleri sırasında izlenmiştir. Şekil 5.30'dan görüldüğü gibi, FF prosesinin HDK ile birlikte hibrit olarak uygulandığında pH ve iletkenlik değerleri önemli ölçüde etkilenmemektedir.



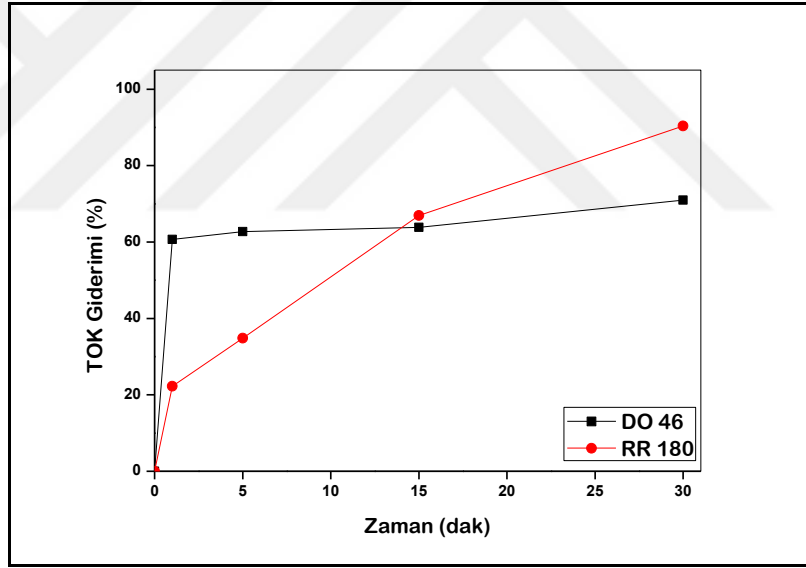
Şekil 5.30: FF ve HDK+FF prosesleri için zamanla pH ve iletkenlik değişimi.

5.3.6. Farklı Boyar Madde Moleküllerine Sahip Azo Boyarmaddelerin Arıtımının HDK+Foto-Fenton Oksidasyon Hibrit Prosesine Etkisi

Genelde kullanılan RR180 reaktif boyar maddeden farklı olarak boyama özelliğine göre direkt boyar madde olarak sınıflandırılan DO46 boyar maddesi, giderim verimlerini kıyaslamak için kullanılmıştır. İki farklı boyama türünde yer alan boyarmaddelerin HDK+FF hibrit oksidasyon prosesi ile arıtılmaları sonucu elde edilen renk giderim verimleri Şekil 5.31’de karşılaştırılmıştır. Şekil 5.31’den de anlaşıldığı üzere uygulanan hibrit arıtım prosesi oldukça hızlı bir biçimde hem reaktif boyarmaddesinin hem direkt boyarmaddesinin sebep olduğu rengin neredeyse tamamını gidermiştir. TOK giderim verimleri incelendiğinde ise reaktif ve direkt boyarmaddeler ciddi ölçüde farklılık göstermiştir (Şekil 5.32). DO46 boyarmaddesinin daha ilk dakikada yüksek bir verimle parçalandığı gözükmemektedir. Renk giderim veriminin de reaksiyonun başlatıldığı ilk dakikanın sonunda %93.8 olduğu göze alındığında, HDK+FF hibrit arıtım prosesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların DO46’ nın molekül yapısını RR180’in molekül yapısında kıyasla daha hızlı bir şekilde parçaladığı anlaşılmaktadır. Ancak, 30 dk sonunda RR180 boyar maddesi DO46 boyar maddesine kıyasla daha iyi TOK giderim verimi vermektedir. Reaksiyon sonundaki TOK giderim verimleri RR180 için % 90.3, DO46 için % 70.9’dur (Şekil 5.32).



Şekil 5.31: Renk giderimi üzerine farklı azo boyarmadde kullanımının etkisi (HDK+FF, 100 mg/L, 0.25 mM Fe, 2.5 mM H₂O₂, giriş pH 4).



Şekil 5.32: Renk giderimi üzerine farklı azo boyarmadde kullanımının etkisi (HDK+FF, 100 mg/L, 0.25 mM Fe, 2.5 mM H₂O₂, giriş pH 4).

HDK+FKO hibrit prosesinde olduğu gibi RR180 boyarmaddesinin mineralizasyonunu DO46 boyarmaddesine göre HDK+FF hibrit prosesi ile daha etkili gerçekleştirmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, bu durum RR180 boyarmaddesinin moleküler yapısında ağırlıklı olarak iyonik fonksiyonel gruplar bulunurken (NaSO₃⁻), DO46 boyarmaddesinin moleküler yapısında daha çok amin grupların (NH₂⁺) bulunması ile açıklanmaktadır. Sülfonik gruplar amin gruplara göre daha fazla iyonik

karakter göstermektedirler. Dolayısıyla parçalanma ve renk giderim verimlerinin daha kısa süre içerisinde gerçekleştiği belirtilmiştir [Wawrzyniak and Morawski, 2006]. Bunun yanında sülfonik iyonik fonksiyonel grupların amin gruplarına kıyasla daha kolay parçalanabildiği açıklanmasının dışında aromatik amin gruplarının inhibisyon etkisi gösterdikleri de ayrıca belirtilmiştir [Chung and Stevens, 1993]. Ancak RR180 boya molekül yapısı DO46 boyarmaddesine göre daha büyük yapıya sahiptir ve molekül ağırlığı fazladır. Bu sebeple organik olarak mineralizasyonu daha fazla zaman almaktadır.

5.4. Gerçek Tekstil Atıksu ile Uygulamalar

Gerçek atıksuların içerdiği çeşitli yardımcı kimyasallar arıtma proseslerinin verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Yenilikçi teknolojilerin performanslarının bilimsel açıdan değerlendirilmesi her ne kadar sentetik atıksular ile gerçekleştirilse de sentetik atıksu ile belirlenen optimum işletme parametreleri, proseslerin uygulanması esnasında birebir örtüşmemekte yalnızca yol gösterici olmaktadır. Bu sebeple sentetik atıksu ile yapılan çalışmaların ardından HDK destekli fotokimyasal proseslerin etkisi boyama prosesi çıkışından temin edilen atıksu ile de incelenerek uygulamaya yönelik değerlendirmeler yapılmıştır.

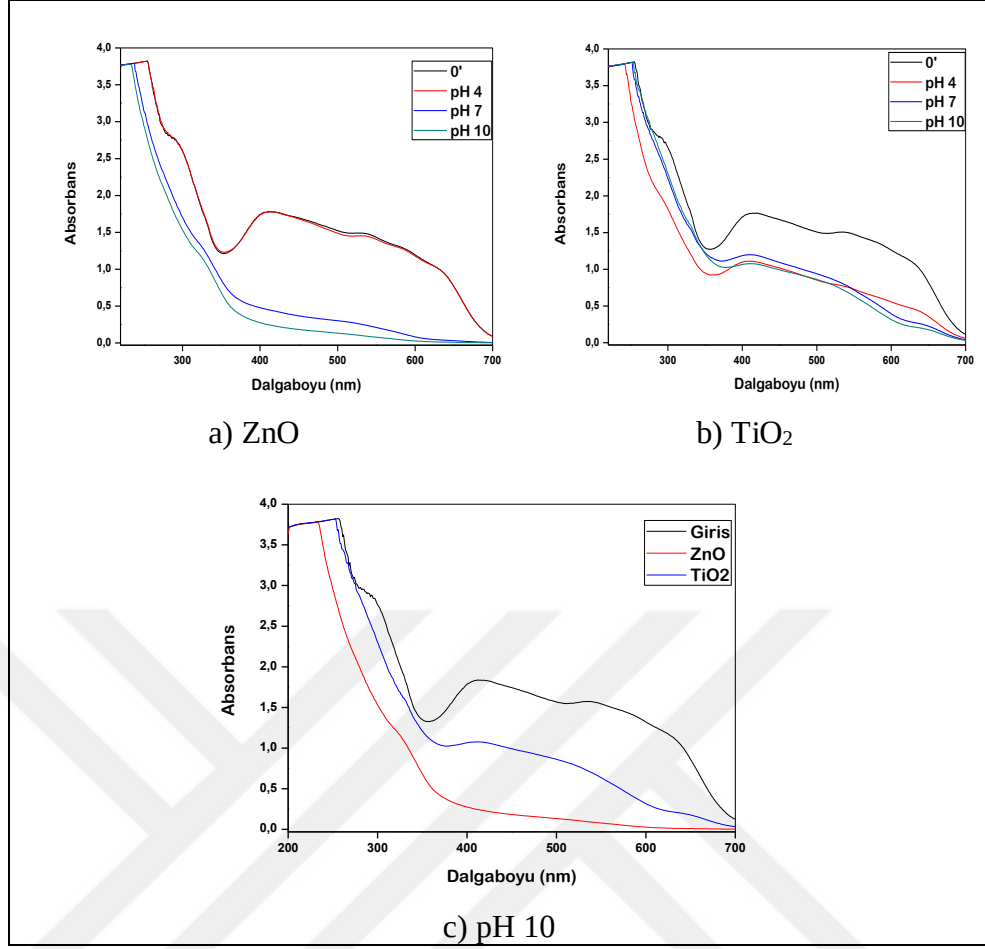
5.4.1. HDK ve Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri

Gerçek atıksuların içerdiği kirleticilerin değişken karakteristikleri, yardımcı kimyasallar sebebi ile içerdiği iyonik yükler, pH değerleri gibi spesifik özellikler FKO prosesinde kullanılacak olan fotokatalizörü, fotokatalizör miktarını ve çalışılacak pH değeri gibi parametreleri etkileyebilmektedir. Bu sebeple çalışılacak olan tekstil atıksuyu için ilk aşamada ZnO ve TiO₂ yarıiletkenleri arasında bir seçim yapılmış ve çalışma için uygun pH değeri belirlenmiştir.

5.4.1.1. Kullanılan Atıksu İçin Uygun Olan Katalizör Tipinin Seçimi

Fotokatalitik oksidasyon prosesi için sentetik atıksu ile yapılan çalışmaların sonucunda ZnO yarı iletkeninin 100 mg/L boyarmadde giriş konsantrasyonu için 1 g/L miktarında kullanımı en iyi giderim sonucunu vermiştir. Sistemin ön

değerlendirilmesinin yapıldığı sentetik atıksu çalışmaları, performansını değerlendireceğimiz hibrit sistemde gerçek atıksuların arıtımı için fikir verse de, karmaşık karakteristik özellikleri sebebi ile önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. Bu sebeple, pilot sistemde yapacağımız çalışmalar öncesinde boyama prosesi çıkışından aldığımız atıksuyun fotokatalitik oksidasyonu için uygun fotokatalizör ve çalışma şartları icelenmiştir. Öncelikle hem ZnO hem de TiO₂ yarı iletkenleri ile farklı giriş pH değerlerinde fotokatalitik oksidasyon gerçekleştirilmiş ve performansları değerlendirilmiştir (Şekil 5.33). Boyama prosesi atıksuyunun çıkış pH değeri olan 10'da yapılan ZnO ve TiO₂ denemelerinden sonra, giriş pH değerleri önce 7'ye, daha sonra 4'e düşürülerek deneyler sürdürülmüştür. Şekil 5.33'den de görüldüğü gibi arıtımı incelenecek olan atıksu için en iyi fotokatalitik oksidasyon prosesi, atıksuyun pH değerinin değiştirilmeden 10'da ZnO kullanımı ile gerçekleşmektedir. Şekilde, atıksuyun alkali şartlarının ZnO için oldukça uygun olduğu açıkça görülmektedir. pH değeri 7'ye düşürüldüğünde azalan boyarmadde giderim verimi, 4'e düşürüldüğünde herhangi bir parçalanma gerçekleşmediği görülmektedir. Bu durum ZnO yarı iletkeninin asidik ortamlarda stabilitesinin bozulduğunu ve fotokatalizör etkisinin sona erdiğinin bir göstergesidir [Bölüm 4.1.2]. Atıksuyun kendi çıkış pH değeri olan 10'da ZnO ve TiO₂ verimleri karşılaştırıldığında ise, ZnO yarı iletkeninin bu atıksu için TiO₂'e göre daha uygun bir fotokatalizör olduğu görülmektedir (Şekil 5.33).

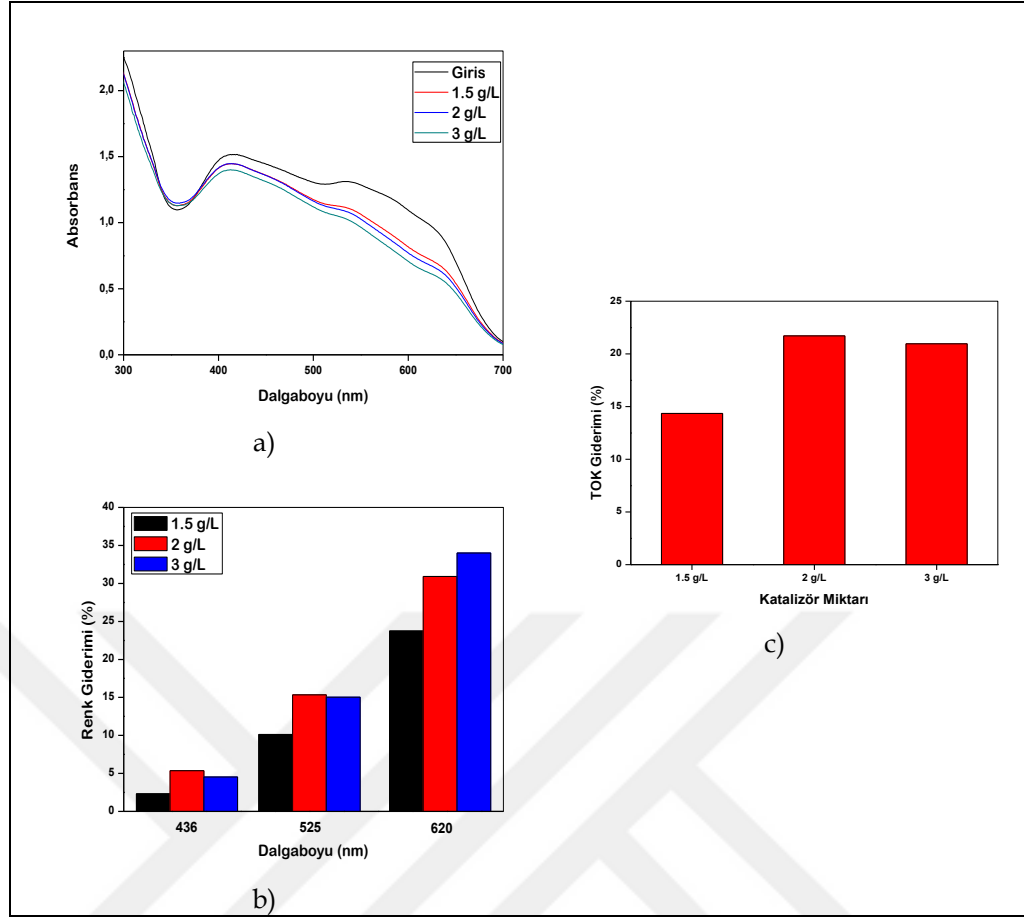


Şekil 5.33: Boyama prosesi atıksuyunun FKO arıtımına uygun fotokatalizör ve giriş pH değeri seçimi.

Pilot ölçekteki HDK destekli FKO hibrit sistemde, sistem performansı atıksuyun pH değeri değiştirilmeden (pH 10) ZnO yarı iletkeni ile izlenecektir.

5.4.1.2. HDK ve Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinin Boyama Prosesi Çıkışı Atıksu Arıtımına Sinerjik Etkileri

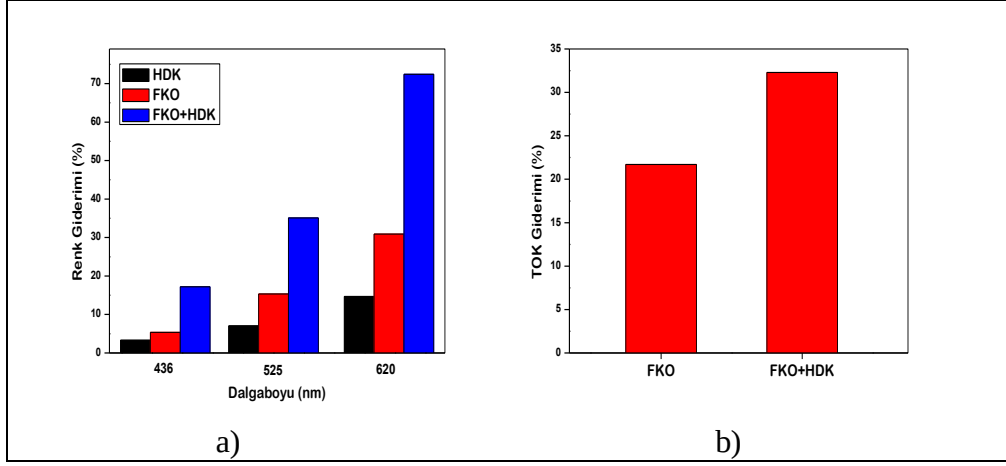
16 litre hacime sahip olan hibrit sistemde HDK'nın etkisini gözlemleyebilmek için, reaksiyon sırasında fotokatalitik oksidasyonun gerçekleştirileceği optimum katalizör yoğunluğu oldukça önemlidir. Bu sebeple, öncelikle FKO tek başına uygulanarak ZnO miktarlarının verimi çalışılmıştır. 100 mg/L boyarmadde için 1 g/L olarak belirlenen ZnO miktarının, yoğun boyarmadde ve yardımcı kimyasallar içeren atıksu için arttırılması öngörülmüştür. Sistemde 1.5, 2 ve 3 g/L ZnO miktarlarının renk ve TOK giderimleri üzerine etkileri karşılaştırılmıştır (Şekil 5.34).



Şekil 5.34: Pilot sistem için uygun ZnO miktarı seçimi.

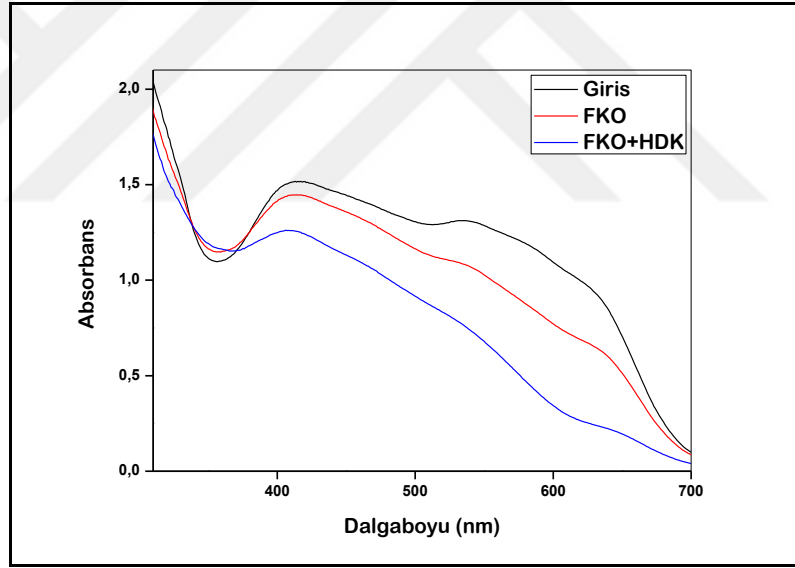
Şekil 5.34’de 500-700 nm arasında kalan UV-VIS spektrumlarının absorbanslarının katalizör miktarı arttıkça hafif ölçüde azaldığı görülmektedir. Fakat 436 ve 525 nm’de kalan bölgeler 2 g/L ZnO’in üzerine çıkılmasının uygun olmadığını göstermektedir. Bu değer TOK giderimi ile de benzerlik göstermektedir. 1.5 g/L ile % 14.35 TOK giderimi sağlarken, 2 g/L ZnO ile % 21.7 TOK giderimi sağlayan sistemde katalizör miktarı 3 g/L’ye çıkartıldığında TOK giderimi % 20.9’da kalmaktadır. HDK’nın FKO prosesine olan etkisini gerçek atıksu üzerinde değerlendirebilmek için en uygun ZnO miktarı 2 g/L olarak seçilmiştir.

Boyama prosesi çıkışından temin edilen atıksuyun, FKO (2 g/L ZnO, pH 10) ve HDK+FKO (giriş basıncı 5 bar) prosesleri ile arıtımı çalışılmış ve sonuçları Şekil 5.35’de karşılaştırılmıştır. Özellikle 525 ve 620 nm’de HDK prosesinin renk giderimi üzerine olan etkisi görülmektedir. FKO prosesi ile % 21.7 TOK giderimi gerçekleşirken, HDK’nın etkisi ile TOK giderimi % 32.3’e çıkmaktadır.



Şekil 5.35: HDK+FKO ve FKO proseslerinin gerçek tekstil atıksu arıtımında a) Renk giderimi ve b) TOK giderimi üzerine etkileri.

Arıtım proseslerinin performanslarının karşılaştırıldığı atıksuyun UV-VIS spektrumu, iki prosesin çıkış spektrumları ile Şekil 5.36'da karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.36: Gerçek tekstil atıksuyunun FKO ve HDK+FKO prosesleri sonrası UV-VIS ölçümleri.

Ham atıksuyun UV-VIS spektrumunun ana absorpsiyon bandları tüm görünür bölgeyi kapsamaktadır. UV bölge bandı iki bitişik aromatik halkanın karakteristiğini gösterir, ancak görünür bölge bandı iki azo grup tarafından oluşturulmuş olan çift bağları (π sistem) temsil etmektedir [Lucas and Peres, 2006]. Her iki sistemde de arıtımı gerçekleştirilen atıksuyun görünür bölgede absorplanan piklerin yoğunlukları azalmaktadır. Fakat HDK+FKO prosesi sonrası gerçekleşen azalma FKO prosesine

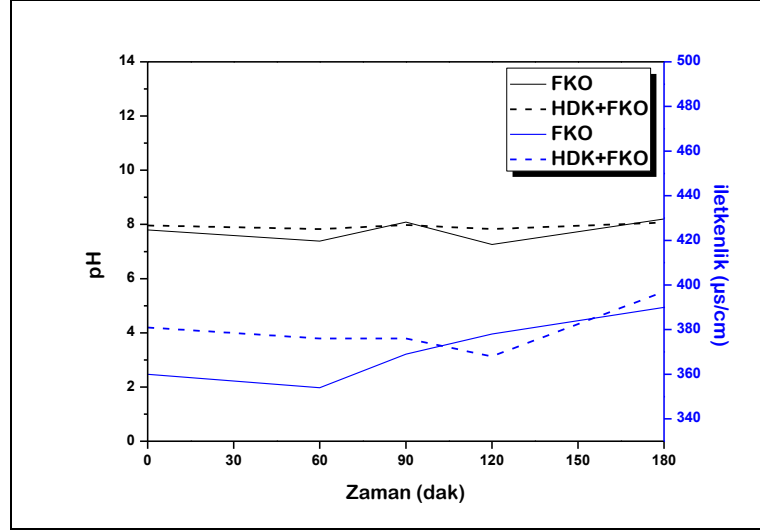
kıyasla oldukça daha fazladır. 400 nm'nin altında kalan UV bölgesinde absorplanan piklerin ise görünür bölgede absorplanan maddelerden çok daha düşük parçalanma hızına sahip oldukları görülmektedir. OH radikalleri öncelikle parçalanması kolay olan azo gruplarına saldırmakta ve konjuge uzun azo çift bağları parçalayarak renk giderimini gerçekleştirmektedir. Ayrıca, N=N bağlarının, aromatik halka yapılarından daha kolay parçalanılabilir olması nedeniyle, aromatik bitişik halka yapısının giderimi daha uzun bir zamana ihtiyaç duymaktadır. Uygulanan hibrit proses ile 300 nm civarlarında aromatik yapıların mineralizasyonu ile oluşan yan ürün piklerinin sebep olduğu absorbansın daha düşük olduğu Şekil 5.36'da görülmektedir.

FKO, HDK ve hibrit kullanımlarının renk giderim verimlerinin birinci dereceden Pseudo kinetik modeli (Eşitlik 5.4) ile değerlendirilerek hesaplanan k sabitleri ve eşitlik 5.5'te sunulan denkleme göre hesaplanan sinerjik etkisi Tablo 5.9'da sunulmuştur.

Tablo 5.9: Farklı proseslerin Pseudo-Birinci dereceden kinetik modeli sabitleri ve sinerjik etkileri.

Proses	$k \cdot 10^{-3} \text{ (dk}^{-1}\text{)} (R^2)$
HDK+FKO	2.8 (0.971)
FKO	0.9 (0.994)
HDK	0.1 (0.885)
Sinerjik Etki	2.8

Şekil 5.37 boyama prosesi çıkışından temin edilen tekstil atıksuyuna FKO ve HDK+FKO prosesleri uygulanması ile pH ve iletkenlik değerlerinin önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir.



Şekil 5.37: FKO ve HDK+FKO prosesleri için zamanla pH ve iletkenlik değişimi.

5.4.2. HDK ve Foto-Fenton Oksidasyon Prosesleri

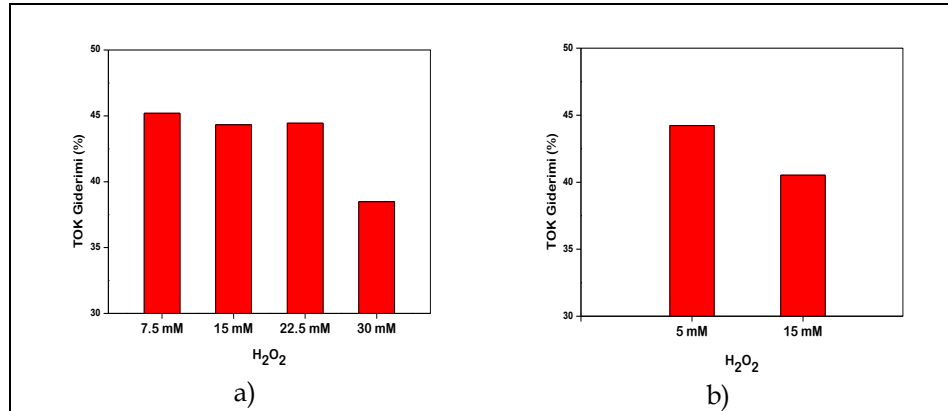
Atıksularda bulunan kompleks yapıdaki organik kirleticilerin kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları, hidroksil radikale karşı gösterdikleri reaktivite farklılıkları gibi nedenlerle, çeşitli kirleticiler için belirlenen optimum Fe ve H₂O₂ konsantrasyonları arasında farklılıklar olmaktadır. Daha fazla molar kütle ve daha fazla çift bağ içeren karmaşık yapıya sahip boyarmaddeler, düşük reaktivite göstererek ilave kimyasal madde gereksinimine sebep olurlar. Optimum Fe ve H₂O₂ miktarları, artırmı gerçekleştirilecek olan atıksuyun bileşimine göre seçilmelidir [Barik and Gogate, 2018].

5.4.2.1. Kullanılan Atıksu İçin Optimum Fe⁺² ve H₂O₂ Miktarlarının Belirlenmesi

Fenton proseslerinde, hidrojen peroksit ve demir, işletmenin verimini ve maliyetini belirleyen iki ana kimyasal maddedir. Prosesin verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için, optimum Fe⁺²/H₂O₂ molar oranının belirlenmesi çok önemlidir. Daha önceki kısımlarda da belirtildiği gibi bunun en önemli sebebi, Fenton artırmı ile organik bileşiklerin giderilmesinde H₂O₂ ve Fe⁺² konsantrasyonlarının, atıksuyun içerdiği organik maddelerin oksitlenebilmesi için gerekli olan hidroksil radikallerinin miktarını belirlemesidir. Ayrıca, her iki reaktifin gereğinden fazla kullanıldığı durumlarda OH radikallerinin istenmeyen bir şekilde tüketilmesi, Fe⁺² ve H₂O₂ dozaj

miktarlarının önemini ortaya çıkarmaktadır [Bölüm 5.3.1-5.3.2]. Bu maddelerin miktarı ve birbirlerine olan oranı, arıtımı yapılacak olan atıksuyun karakteristiğine göre önemli ölçüde değişim göstermektedir [Aljuboury et al., 2014].

Sentetik atıksu ile yapılan foto-Fenton çalışmaları sonucunda elde edilen optimum $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2$ mol oranı 0.25 mM $\text{Fe}^{+2}:2.5$ mM H_2O_2 (1:10) olarak bulunmuştur (optimum pH 4). Ancak sentetik olarak hazırlanan RR180 arıtımı için tespit edilen bu oran giriş TOK değeri yaklaşık 20 mg/L iken bulunmuştur. Bu nedenle sentetik ve gerçek atıksuyun TOK oranları kıyaslanarak Fe^{+2} ve H_2O_2 oranları, gerçek atıksu ile yapılan ilk deneme için 1.75 mM Fe ve 17.5 mM H_2O_2 olarak tercih edilmiştir (pH 4). İlk 5 dakikada % 34 TOK giderimi sağlayan bu miktarlar ile 60 dakikanın sonunda % 36 TOK giderim verimine ulaşılmıştır. Elde edilen bu giderim verimlerinden yola çıkılarak farklı oranlarda Fe^{+2} ve H_2O_2 denemeleri yapılmış ve gerçek tekstil atıksuyunun hibrit proses ile arıtımının kıyaslanacağı optimum kimyasal miktarları belirlenmiştir. Bu nedenle başlangıç olarak 1.5 mM Fe^{+2} seçilmiş ve sırasıyla 1:5, 1:10, 1:15 ve 1:20 $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2$ mol oranlarına denk gelen 7.5 mM, 15 mM, 22.5 mM ve 30 mM H_2O_2 ile 30 dakika boyunca foto-Fenton deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerin sonunda, 1:20 oranı haricinde kullanılan diğer $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2$ oranları ile yaklaşık aynı TOK giderim verimlerine ulaşılmıştır (Şekil 5.38.a).



Şekil 5.38: Gerçek tekstil atıksuyunda gerçekleştirilen ön Fenton denemeleri (pH 4).

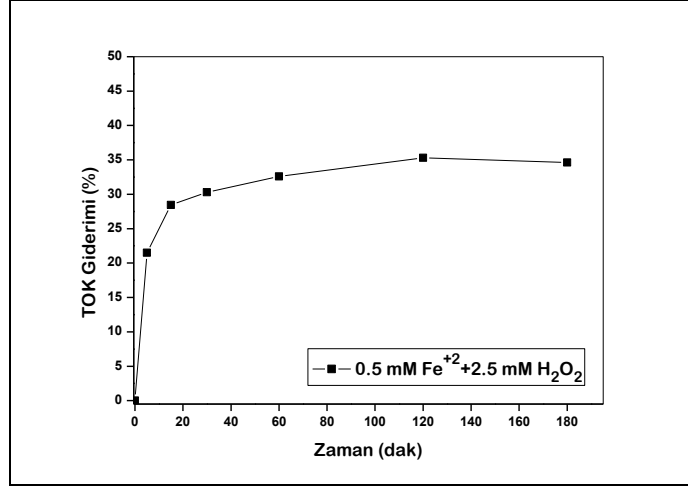
Elde edilen bu sonuçlardan sonra, proses maliyeti düşünüldüğünde daha az kimyasal ilavesi ile proses etkinliğini değerlendirilmek üzere, Fe^{+2} miktarı 1 mM'a düşürülerek $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2$ oranları 1:5 ve 1:15 olacak şekilde kullanılan H_2O_2 miktarları ile (5 mM ve 15 mM) foto-Fenton denemeleri tekrarlanmıştır. Şekil 5.38.b)'de

görüldüğü gibi, 1 mM Fe ve 5mM H₂O₂ ile yapılan deney sonucunda yine % 44 TOK giderim verimine ulaşılmıştır. Gerektiğinden fazla kullanılan kimyasalların hidroksil radikallerini tüketen, başlıca Fenton reaksiyonlarının dışında paralel reaksiyonlara sebep olduğu daha önceki kısımlarda da belirtilmiştir. Optimum olarak belirlenenden daha fazla H₂O₂ konsantrasyonunun kullanımı, radikallerin istenmeyen reaksiyonlar vermesine sebep olan etkilerinden dolayı hidroksil radikallerinin organikleri parçalamasını önemli oranda azaltır [Raut-Jadhav et al., 2013b]. Aşağıda gerçekleşmesi muhtemel istenmeyen reaksiyonlara örnek reaksiyonlar verilmiştir:



Cai ve arkadaşları da, maximum bozunma hızına ulaştıktan sonra ekstra H₂O₂ ilave edildiğinde tüm İOPlar için bozunma veriminin keskin bir biçimde düştüğünü belirtmişlerdir [Cai et al., 2016]. Ayrıca, kalıntı hidrojen peroksit alıcı ortamda ekstra KOİ'ye sebep olduğu gibi biyolojik oksidasyon için gerekli olan mikroorganizmalar için de zararlıdır.

Fenton reaksiyonlarının hız sabitlerinin yüksek olduğu bilinse de, gerçek atıksuların karakteristik özellikleri göz önünde bulundurularak, 1:5 oranında Fe⁺²:H₂O₂ ile reaksiyon süresi 180 dakika boyunca izlenerek, TOK giderim verimi kontrol edilmiştir (Şekil 5.39). Bu deneme yapılırken, kimyasal miktarları da yine ½ oranında düşürülerek bir önceki deney setleri ile kıyaslanmıştır. Şekil 5.35'ten de açıkça görüldüğü gibi, 60 dakikadan sonra TOK giderim veriminde önemli bir artış gözlenmemiştir. Prosesin 60. dakikası dikkate alındığında % 32 TOK giderim verimi gerçekleşmiştir ve bu değer 1 mM Fe⁺² ve 5 mM H₂O₂ miktarları ile ulaşılan TOK giderim veriminden önemli ölçüde düşük kalmıştır.



Şekil 5.39: Gerçek atıksudan Fenton prosesi ile TOK gideriminin zamanla değişimi (pH 4).

Boyama prosesi çıkışından temin edilen gerçek atıku ile gerçekleştirilen foto-Fenton deneylerinin sonuçları değerlendirildiğinde, HDK prosesinin sinerjik etkisinin inceleneceği proses çalışmaları için, $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2$ mol oranı 1:5 olacak şekilde 1mM Fe^{+2} ve 5mM H_2O_2 miktarları optimum kimyasal miktarları olarak belirlenmiştir.

5.4.2.2. HDK ve Foto-Fenton Oksidasyon Proseslerinin Boyama Prosesi Çıkışı Atıksu Arıtımına Sinerjik Etkileri

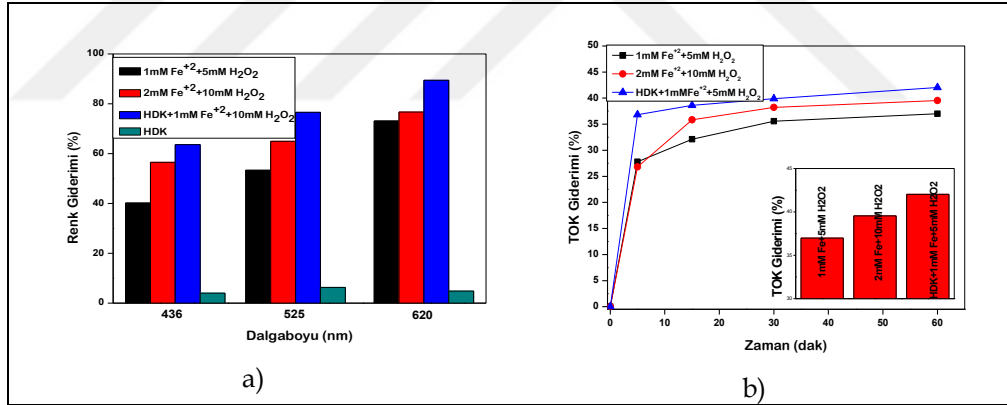
Kullanılan hibrit proses için hidrojen peroksit ve demir konsantrasyonunun optimum değerinin her zaman, söz konusu kirleticinin türüne ve atıksuyun içeriğine göre değiştiği gibi, çalışma koşullarına (çalışma basıncı, pH, farklı katalizör ilaveleri gibi değişkenler) ve kavitasyon oluşumu ile serbest radikallerin oluşum hızını belirleyen ekipman konfigürasyonuna bağlı olduğunu vurgulamak gerekmektedir.

Bir önceki çalışmada Fenton kimyasallarının optimum miktarları 1mM Fe ve 5 mM H_2O_2 olarak belirlenmiştir. Belirlenen kimyasal ilaveleri ile uygulanan foto-Fenton prosesinin HDK destekli ve tek başına uygulandığı denemelerin renk ve TOK giderim verimleri kıyaslanmıştır (Şekil 5.40). Proses sonunda % 27.7 TOK giderim verimi sağlayan foto-Fenton prosesi, HDK ile hibrit proses olarak uygulandığında 5 dakika içerisinde % 36.8 TOK giderim verimi sağlarken, 60 dakika sonunda ise bu değer % 42'ye yükselmiştir (Şekil 5.40.b). Proses etkisinin önemini vurgulamak adına Fe^{+2} ve H_2O_2 miktarları iki katı arttırılarak (2 mM Fe^{+2} ve 10 mM H_2O_2) uygulanan foto-Fenton prosesinin sonuçları Şekil 5.40'da sunulan grafiğe eklenmiştir. Renk ve TOK giderim verimleri proses sonlarında birbirlerine yakın gibi gözükse de, HDK

prosesinin desteği ile kullanılan kimyasal miktarlarının azaltılabileceği Şekil 5.40'dan açıkça gözükmemektedir. 436, 525 ve 620 nm dalgaboylarındaki absorbansları ile değerlendirilen renk giderim verimleri Şekil 5.40.a)'da gösterilmiştir. Özellikle 436 ve 525 nm dalgaboylarında artan kimyasal miktarları renk giderimini önemli ölçüde arttırmaktadır.

1mM Fe ve 5 mM H₂O₂ kimyasal miktarlarının kullanımı ile kıyaslanan foto-Fenton ve HDK+foto-Fenton prosesleri incelendiğinde ise, 525 nm dalga boyundaki renk giderim veriminin hibrit prosesin kullanımı ile % 53.3'den % 76.5'e arttığı gözlenmektedir. Yine bu grafik, foto-Fenton prosesinde kimyasal miktarının 2 kat artırılmasının yerine, HDK prosesinin foto-Fenton prosesi ile hibrit olarak uygulanması ile daha iyi bir renk giderimi elde edilebileceğini göstermektedir.

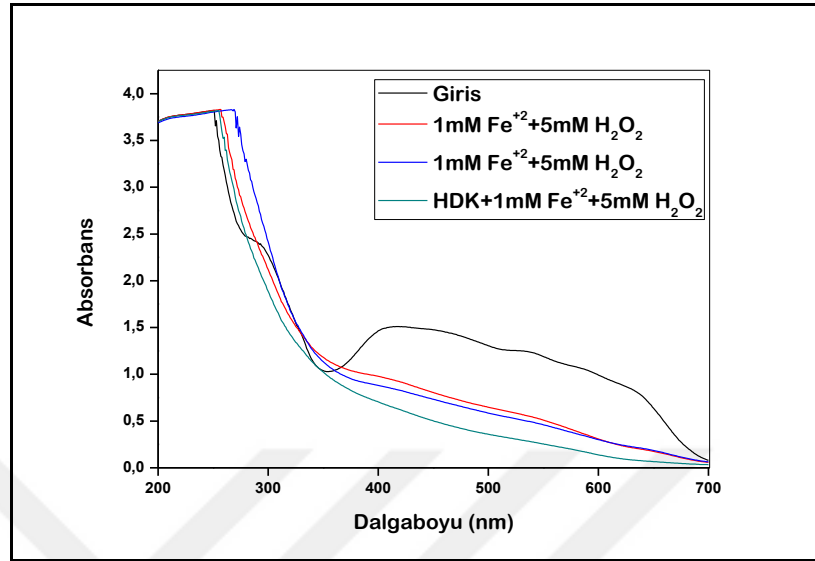
HDK+FF prosesinin sinerjik etkisi renk gideriminde TOK giderimine göre biraz daha ön plana çıkmaktadır (Şekil 5.40.a). TOK giderim verimleri incelendiğinde ise, özellikle ilk 5 dk sonunda HDK+FF hibrit prosesi ile FF prosesine göre verim %10 artmıştır.



Şekil 5.40: Azalan reaktant oranlarına göre farklı kimyasal miktarları ve farklı proseslerin gerçek atıksuyun a)Renk giderimine b)TOK giderimine etkisi (pH 4).

Şekil 5.41 boyama prosesi atıksuyunun ve bu atıksuya uygulanan FF ve HDK+FF proseslerinin çıkışlarının UV-VIS spektrumlarını göstermektedir. 400 nm ve üzerinde arıtım sonrası absorbans değerlerindeki azalma, atıksuda renk oluşumuna sebep olan organik yapılarındaki bağların kırılmasını temsil etmektedir. 400 nm'nin altında yer alan spektrumdaki absorbans değişimi ise boyar madde moleküllerinin parçalanması ile meydana gelen yan ürünlerin oluşumunu göstermektedir. Şekilden de

anlaşılacağı gibi, yaklaşık 350 nm spektrumunda açıkça görüldüğü üzere HDK destekli foto-Fenton prosesinin uygulanması ile yan ürün oluşumu azaltılmaktadır.



Şekil 5.41: Farklı proseslerin çıkış sularında UV-VIS absorbans spektrumları (Foto-Fenton ve Foto-Fenton+HDK).

HDK prosesinin etkisi ile oluşan yüksek türbülans şartlarında, uygulanan iki ayrı oksidasyon prosesinin sinerjik etkisiyle miktarı artan hidroksil radikallerinin daha etkin kullanımları gerçekleşmekte ve atıksuda bulunan organik kirleticilerin giderim hızları ve verimi artmaktadır [Bölüm 5.2-5.3]. HDK+FF proseslerinin birlikte uygulanması ile istenen organik giderimine ulaşmak için gereken Fe^{+2} konsantrasyonu, FF prosesi tek başına uygulandığında gerekli olan Fe^{+2} konsantrasyonundan daha düşük olmaktadır. Bu durum ortama Fe^{+2} iyon kaynağı sağlaması adına sisteme ilave edilen FeSO_4 miktarını azaltmaktadır. Sonuç olarak, hibrit sistemden arıtılmış olarak çıkan atıksuyun toplam çözünmüş madde (TÇM) içeriği, FF prosesinden çıkan atıksuyun TÇM içeriğinden daha düşük olacaktır. Jadhav ve ark. da, HDK+FF prosesleri birlikte uygulandığında, katalizör olarak gerekli olan demir sülfat miktarının, aynı oranda giderim verimini elde edebilmek için FF prosesi ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde azaltıldığını, dolayısıyla hibrit prosesin arıtma çıkışında FF prosesi çıkışına oranla daha az toplam katı madde içerdiğini belirtmektedir [Raut-Jadhav et al., 2013a].

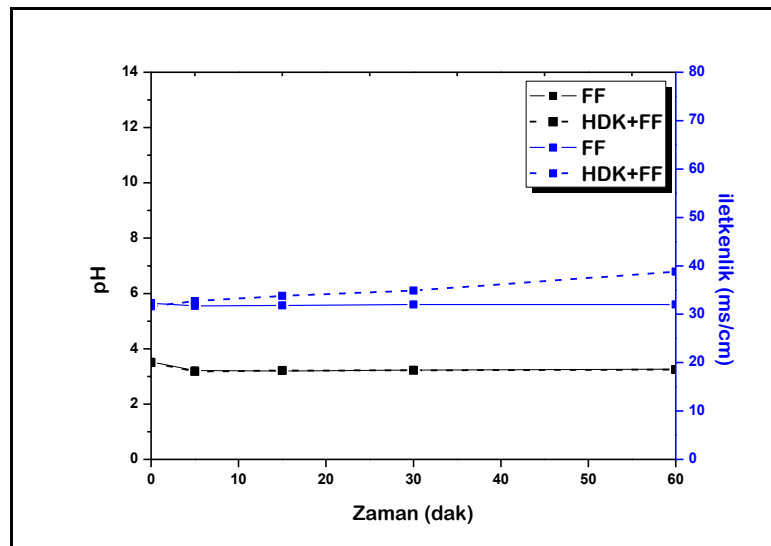
Foto-Fenton, HDK ve HDK+foto-Fenton olmak üzere uygulanan 3 farklı proses için, renk giderim verimleri birinci dereceden Pseudo kinetik modeline (Eşitlik 5.4) göre değerlendirilerek k değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplanan k değerleri

kullanılarak Eşitlik 5.15'e göre hibrit sistemin sinerjik etkisi hesaplanmış, Tablo 5.10'da sunulmuştur.

Tablo5.10: Farklı proseslerin Pseudo-Birinci dereceden kinetik modeli sabitleri ve sinerjik etkileri.

Proses	$k \cdot 10^{-3} \text{ (dk}^{-1}) \text{ (R}^2)$
HDK+Foto-Fenton	17.5 (0.972)
Foto-Fenton	5 (0.995)
HDK	1 (0.855)
Sinerjik Etki	2.92

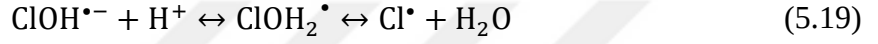
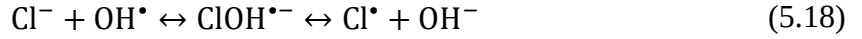
Şekil 5.42 boyama prosesi çıkışından temin edilen tekstil atıksuyuna FF ve HDK+FF prosesleri uygulanması ile pH ve iletkenlik değerlerinin değişimini göstermektedir. Şekilden de görüleceği gibi, HDK+FF prosesi uygulandığında iletkenlik artma eğilimindedir. Bu durum asidik şartlarda gerçekleştirilen FF prosesinin sebep olduğu iyonlaşma etkisinin HDK ile birlikte uygulandığında arttığına işaret etmektedir. Sentetik atıksu ile yapılan çalışmalarda iletkenlik değerleri 0.5 mS/cm'nin altında olduğundan, aynı şekilde iyonlaşma etkisi artmış olsa da gerçek tekstil atıksuyunda olduğu kadar önemli bir etki izlenmemiştir.



Şekil 5.42: FF ve HDK+FF prosesleri için zamanla pH ve iletkenlik değişimi.

Boyama proseslerinden kaynaklanan endüstriyel atıksularda yüksek konsantrasyonda inorganik tuzlar, özellikle NaCl bulunmaktadır [Bacardit et al.,

2007]. Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- gibi inorganik tuzlar hidroksil radikalleri ile reaksiyona girdiklerinden dolayı Fenton proseslerinin verimini azaltmaktadır (Eşitlik 18 ve 19) [Sirtori et al., 2009]. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonları ve klorür de 36-39'da gösterilen reaksiyonları vererek farklı kompleksler meydana getirebilirler [Bacardit et al., 2007]. Bacardit ve arkadaşları (2007) da, ortamda bulunan yüksek konsantrasyonlardaki NaCl'nin foto-Fenton prosesi ile gerçekleşen giderim verimini demir ve klor iyonlarının reaksiyon vererek hidroksil radikalleri miktarının azalmasına bağlı olarak düşürdüğünü belirtmişlerdir [Mirzaei et al., 2017].

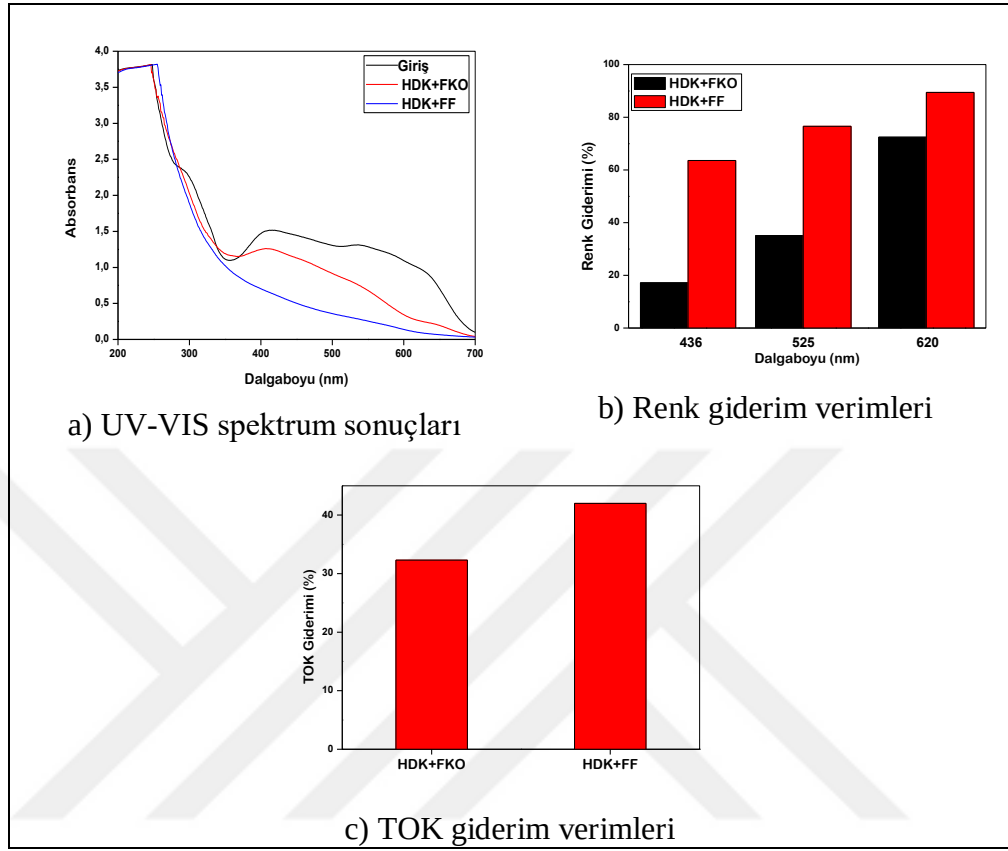


Uygulanan hibrit proses ile temin edilen boyama prosesi atıksuyundan organik madde gideriminde verimin beklenildiği kadar yüksek olmamasının, atıksuyun inorganik tuz içeriğinin çok yüksek olmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

5.4.3. HDK+FKO ve HDK+FF Hibrit Proseslerinin Boyama Prosesi Çıktısı Atıksu Arıtımına Sinerjik Etkilerinin Karşılaştırılması

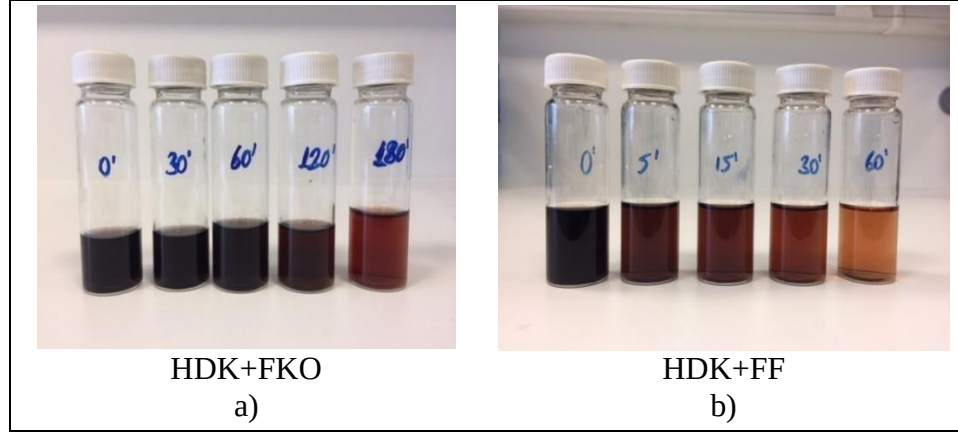
Boyama prosesi çıkışından temin edilen gerçek tekstil atıksuyunun HDK+FKO ve HDK+FF kombine prosesleri ile gerçekleştirilen arıtmalarının performansları Bölüm 5.4.1 ve 5.4.2'de ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Önceki bölümlerde sunulan HDK destekli fotokimyasal oksidasyon proseslerinin gerçek tekstil atıksuyu arıtımının sonuçları, bu bölümde birbirleri ile kıyaslanmıştır. Şekil 5.43'te HDK+FKO

ve HDK+FF hibrit proseslerinin gerçek tekstil atıksu arıtım performansları renk ve TOK giderim verimlerinin sonuçlarına göre karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.43: HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerinin gerçek tekstil atıksu arıtım performanslarının karşılaştırılması.

Temin edilen boyama prosesi atıksuyunun HDK+FKO ve HDK+FF prosesleri ile arıtımları sırasında gerçekleşen renk değişimlerini göstermek amacı ile Şekil 5.44'te belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin fotoğrafları sunulmuştur.



Şekil 5.44: Gerçek tekstil atıksuyun çeşitli prosesler ile arıtmaları sırasında gerçekleşen renk değişimlerini gösteren fotoğrafları.

Şekil 5.43'te sunulan HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerinin gerçek tekstil atıksuyunu arıtma performansları incelendiğinde, reaksiyon süresi önemli ölçüde daha kısa olan HDK+FF prosesinin özellikle renk gideriminde daha etkili olduğu açıkça görülmektedir. UV-VIS spektrumlarına göre oluşturulan renk giderim verimi grafiğinde özellikle 436 nm ve 525 nm'de HDK+FKO hibrit prosesinin performansı HDK+FF prosesine göre çok düşük kalmaktadır (Şekil 5.43.a ve 5.43.b). 620 nm'de sağlanan giderim verimleri ise TOK giderim verimleri arasındaki farkla benzerlik göstermekte ve prosesler arasındaki fark azalmaktadır (Şekil 5.43.b ve 5.43.c). HDK+FKO prosesi ile % 32.3 TOK giderim verimi sağlanırken, HDK+FF prosesi ile TOK giderim verimi % 42'ye ulaşmaktadır. Belirli periyotlarla alınan numunelerin fotoğraflarının sergilendiği Şekil 5.44'te de HDK+FF prosesi uygulandığında gerçekleşen renk giderim veriminin, HDK+FKO prosesi uygulandığında gerçekleşen renk giderim verimine kıyasla önemli ölçüde yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.11'de boyama prosesi atıksuyunun çeşitli parametreler ile karakteristiği ve FKO, HDK+FKO, FF ve HDK+FF prosesleri sonrasında bu parametrelerin değerlerindeki değişim sunulmuştur. Bölüm 4.1.5'te bahsedildiği gibi reaktörün çalıştırılma prensibi gereği arıtımı gerçekleştirilen atıksu her deney öncesinde boru hattında kalan yıkama suyu ile seyrelmektedir. Bu sebeple Tablo 5.11'deki giriş değerleri ile Tablo 4.4'te sunulmuş olan atıksu karakteristiği farklılık göstermektedir.

Tablo 5.11: Gerçek tekstil atıksuyunun karakteristiği ve çeşitli prosesler ile arıtımı sonrasında değişimi.

Parametre	pH	İletkenlik (mS/cm)	TOK (mg/L)	TN (mg/L)	AKM (mg/L)	ÇKM (mg/L)	Alkalinite (mg/L)	Klorür (mg/L)	TP (mg/L)	TS (mg/L)
Giriş	10.5 ± 0.02	31.38 ± 0.63	131.2 ± 5.21	30.1 ± 0.77	157.25 ± 12.15	23857.5 ± 1083.5	4594.5 ± 372.6	29180.5 ± 606.5	5.5 ± 0.5	234 ± 17.65
FKO	10.36	31.9	97.96	28.8	112	19980	5038	12600	2.15	188.9
HDK+FKO	10.23	34	87.2	26.95	116	16700	4780	11607	1.99	182.5
FF	3.26	32	83	28	154	19430	144.8	11707.4	1.43	2541
HDK+FF	3.25	41	80.7	27.6	182	16572	91.6	8687.6	0.2	2752

Tablo 5.11’de sunulan değerler incelendiğinde, FKO ve FF prosesleri ile sırasıyla % 16.2 ÇKM, % 56.8 klorür, % 60.9 TP ve % 18.5 ÇKM, % 60 klorür, % 74 TP giderildiği görülmektedir. Klorür ve fosfor oksidasyonun etkisi ile parçalanmaktadır. Bu nedenle bu iyonik parçalanma organik parçalanma ile beraber ÇKM miktarını da düşürmektedir. HDK prosesi de sinerjik etkisi ile bu parçalanmaya katkıda bulunmaktadır. Ayrıca FF prosesindeki asidik ortam bu sinerjik etkiyi arttırdığından klorür ve fosfor giderim verimi artmaktadır.

Venturi şeffaf olmadığı için UV ışınları kavitasyonun olduğu bölgeye ulaşamadığından dolayı, kavitasyon ve fotokimyasal reaksiyonlar eş zamanlı olmamakta ve sinerjik etki beklenen ölçüde gerçekleşmemektedir. HDK ile fotokimyasal proseslerin sinerjik etkisi oluşan kavitasyon kabarcığının ömrü ile paralel oranda gerçekleşebilmektedir. Kavitasyon kabarcıklarının venturi içerisinde erken sönmelenmesi UV ışınları ile oluşacak olan etkileşimini azaltmaktadır. Burada elde edilen sinerjik etkinin büyüklüğü, HDK ile oluşan söz konusu kabarcıkların venturi çıkışında UVA ile buluşan miktarı ile doğru orantılıdır. Diğer yandan venturinin içindeyken patlayan kabarcıklar ile gerçekleşen HDK prosesi sonrasında fotokimyasal oksidasyon proseslerinin uygulanması ile sistemler sürekli ardışık olarak çalışmaktadırlar. HDK+FF hibrit prosesinin performansının HDK+FKO hibrit prosesine göre daha yüksek olmasının başlıca sebebi Fenton prosesinin fotokimyasal süreçten bağımsız olarak reaktörün ışık almayan bölümlerinde de gerçekleşebilmesidir. Bu durumda kavitasyon olayının meydana geldiği venturi bölgesinde Fenton reaksiyonlarının da eş zamanlı gerçekleşebiliyor olması prosesin etkisini FKO prosesine göre önemli ölçüde arttırmaktadır. Aynı zamanda Fenton reaksiyon stokiyometrisi ve kinetiğinin FKO prosesi reaksiyonlarına kıyasla daha etkin gerçekleştiği literatürde yaygın olarak ele alınmaktadır.

5.5. Kavitasyon Verimi ve Maliyet Analizi

Atıksu arıtımı için uygun maliyetli bir teknolojinin geliştirilmesi, gerçek endüstriyel ölçekli bir işletmede atıksuların istenen düzeyde başarılı bir biçimde arıtılması için çok önemlidir. HDK prosesi ile atıksu arıtımının maliyeti diğer İOP ler gibi atıksu hacmi, kirletici tipi ve konsantrasyonu ve hedeflenen kirletici giderim verimi gibi birçok faktöre bağlıdır [Gagol et al., 2018b]. HDK reaktörü tasarlanırken,

kavitasyon verimini arttırmanın yanı sıra enerji verimliliğinin de en üst seviyeye çıkarılması amaçlanmalıdır. Çalışma koşullarının ve reaktörün geometrik parametrelerinin ayarlanması ile gerçekleştirilebilen kavitasyon veriminin arttırılmasıyla, istenen kimyasal değişimin elde edilebilmesi için reaksiyon sırasında gerekli olan büyük basınç darbeleri arttırılmış olur.

Arıtım sistemlerinde, girdi olarak sağlanan enerjinin birincil formu elektrik enerjisidir. Bu enerji, istenen kimyasal değişime neden olan kavitasyonu oluşturmada önce basınç, hız, titreşim ve benzerleri gibi çeşitli formlara dönüşür. Çoğu zaman, hidrodinamik kavitasyon sisteminde elektrik enerjisi basınçlı sıvı akışı ile mekanik enerjiye dönüştürülür ve mekanik enerji kavitasyonun oluşumu için kullanılır. Her durumda, bir formdan diğerine dönüşüm sırasında sürekli bir enerji kaybı vardır ve bu nedenle, sistemlerin enerji verimliliğinin karşılaştırılması, bu sistemlerin çeşitli ekipmanlarının verimli enerji kullanımının kontrolüne katkı sağlar. Enerji verimliliği, sisteme sağlanan elektrik enerjisinin gerçek mekanik enerjiye (kavitasyon oluşumu için kullanılan) dönüştürülebilmesi için sistem ekipmanının kapasitesinin bir göstergesi iken, kavitasyon verimi sisteme sağlanan bu elektrik enerjisi ile atıksuda gerçekleşmesi istenen net kimyasal değişimdir [Gogate et al., 2001]. Hidrodinamik kavitasyon reaktörünün enerji verimliliği kavitasyon verimi ile ölçülmektedir. Kavitasyon verimi, sistemde harcanan birim enerji başına elde edilen kirlenici giderimi miktarı açısından sistemdeki net kimyasal etkileri ölçmektedir [Barik and Gogate, 2016].

Kavitasyon verimi, sistem için harcanan birim enerji miktarı başına giderilen organik kirlenici miktarı olarak tanımlanabilir (Eşitlik 5.24):

$$\text{Kavitasyon Verimi} = \frac{\text{Giderilen TOK miktarı}}{\text{Sistem için harcanan enerji}} \quad (5.24)$$

Sistem için harcanan enerji, gerekli olan toplam güç (W) ve reaksiyon için gerekli olan süre ile hesaplanmaktadır (Eşitlik 5.25).

$$E (J) = P(W) * t(s) \quad (5.25)$$

Hidrodinamik kavitasyon reaktörlerinde, atıksuyun sistemdeki sirkülasyonu için kullanılan pompanın sağladığı enerji, kavitasyon oluşturmak için ana enerji dağılımı kaynağıdır. HDK reaktörü için gereken güç Eşitlik 5.26 ile hesaplanmaktadır:

$$P_{\text{HDK sistem}} (W) = Q \left(\text{m}^3/\text{s} \right) * \Delta P \left(\text{N}/\text{m}^2 \right) \quad (5.26)$$

HDK prosesi ile birlikte fotokimyasal oksidasyon proseslerinin sinerjik etkileri incelendiği için, sistem için harcanan toplam enerji miktarı pompa ve ışıklar için harcanan enerji miktarının toplamı olarak hesaplanmıştır [Raut-Jadhav et al., 2013a, 2016; Thanekar et al., 2018]. Fotokimyasal süreçler için gerekli olan güç eşitlik 5.27 ile hesaplanmaktadır:

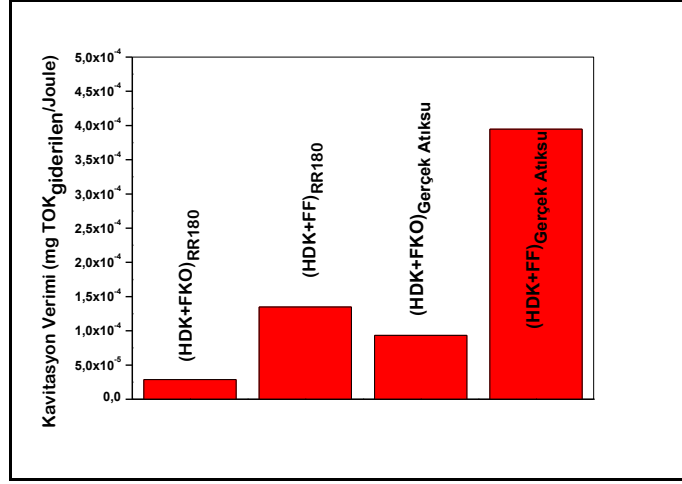
$$P_{\text{UV sistem}} (W) = P_{\text{lamba}} (W) * \text{Lamba sayısı} \quad (5.27)$$

Sentetik atıksu ve gerçek tekstil atıksuyunun HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerinin incelendiği bu çalışmada önerilen optimum koşullar için kavitasyon verimleri hesaplanarak Tablo 5.12’de sunulmuştur.

Tablo 5.12: HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerine ait kavitasyon verimleri.

	Kavitasyon Verimi	
	RR180 (mg TOK _{giderilen} /Joule)	Gerçek Atıksu (mg TOK _{giderilen} /Joule)
HDK+FKO	2.86*10 ⁻⁵	9.35*10 ⁻⁵
HDK+FF	13.48*10 ⁻⁵	39.5*10 ⁻⁵

HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerinin kavitasyon verimleri hem sentetik atıksu hem de gerçek atıksu için ayrıca Şekil 5.45’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.45: HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerinin ait kavitasyon verimleri grafiği.

Şekilden de görüldüğü üzere RR180 için kavitasyon verimi HDK+FF hibrit prosesi HDK+FKO hibrit prosesine kıyasla 4.7 katı kadar fazla çıkmaktadır. Bu değer gerçek atıksuda 4.2 katı kadar olmaktadır. Bu sonuçların yakın olması, proseslerin kıyaslanması açısından sentetik atıksu kullanımının yanıltıcı olmadığını göstermiştir. Ancak Şekil 5.45'den açıkça görüldüğü gibi gerçek atıksu kullanıldığında her iki proses için de kavitasyon verimleri daha yüksek çıkmaktadır. Bu sebeple hibrit sistemin uygulanmasına yönelik enerji verimliliği ve maliyet analizi değerlendirilirken gerçek atıksu ile yapılan çalışmalar dikkate alınmalıdır. Bu durum incelenen bu hibrit proseslerin endüstriyel uygulanması açısından da avantaj teşkil etmektedir.

Maliyet hesaplamaları, oksidasyon için gereken arıtım süresini, kullanılan kimyasalların ve elektrik enerjisinin maliyetini içerir. Foto-HDK reaktörü için gerekli olan toplam güç 41.22 Watt/L olarak hesaplanmıştır. 2018 yılının Ekim ayında, Türkiye'de sanayiler için belirlenen birim enerji bedeli 0.403 TL/kWh olup 0.075 \$/kWh'e denk gelmektedir. HDK+FKO hibrit prosesinde kullanılan ZnO yarıiletken katalizörünün maliyeti 1500 \$/ton'dur. HDK+FF hibrit prosesi için gerekli olan H₂O₂, FeSO₄.7H₂O ve H₂SO₄ kimyasallarının maliyetleri ise sırasıyla 350, 80, 200 \$/ton'dur. Tablo 5.13'de boyama prosesi çıkışından temin edilen atıksuyun HDK+FKO ve HDK+FF hibrit prosesleri ile arıtımı için hesaplanan maliyetler karşılaştırılmıştır.

Kavitasyon kullanımı arıtım için gerekli süreyi azaltır. İlave kimyasal maddenin kullanımına bağlı artan arıtım maliyeti, kavitasyon ile azaltılan arıtım süresi düşünüldüğünde problem teşkil etmemektedir. Reaktör tasarımı, arıtım verimini etkilediğinden maliyeti de önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, HDK+FF hibrit

proseslerinde, akış hızı, giriş basıncı gibi işletme parametreleri ile kullanılan Fenton kimyasallarının miktarı, kullanılan enerji ve kimyasal maliyetini düşürebileceğinden, arıtım sisteminin toplam maliyetini de azaltabilmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda genel olarak, optimum miktarlarda kullanılan ilave malzemeler ile hibrit olarak hidrodinamik kavitasyon kullanımı ümit verici ve ekonomik olarak değerlendirilmiştir [Bagal and Gogate, 2014].

Tablo 5.13: HDK+FKO ve HDK+FF hibrit proseslerine ait maliyet hesaplamaları.

Proses	HDK+FKO	HDK+FF
TOK giderimi (%)	32.3	42
Kavitasyon verimi (mgTOK _{giderilen} /Joule)	$9.35 \cdot 10^{-5}$	$39.5 \cdot 10^{-5}$
Zaman (saat)	3	1
Enerji tüketimi (kWh/ m ³)	123.65	41.2
Enerji maliyeti (\$/m ³)	9.28	3.1
ZnO maliyeti (\$/m ³) (2 kg/m ³)	3	-
FeSO ₄ .7H ₂ O maliyeti (\$/m ³) (0.28 kg/m ³)	-	0.022
H ₂ O ₂ (\$/m ³) (0,52 kg/m ³)	-	0.182
H ₂ SO ₄ (\$/m ³) (5.12 kg/m ³)	-	1.024
Toplam maliyet		
\$/m ³	12.28	4.32
\$/g Organik karbon _{Giderilen}	0.295	0.074

Mahamuni ve Adewuyi, hidrofilik kirleticilerin arıtım maliyetlerinin hidrofobik kirleticilerden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Bunun sebebi hidrofilik bileşiklerin kavitasyon sırasında kabarcığın dışında kalırken, hidrofobik kirleticilerin kabarcığın içinde kalarak parçalanmalarıdır [Mahamuni and Adewuyi, 2010]. Dolayısıyla bu proseslerden elde edilen verim ve sistemin toplam maliyeti kirleticinin niteliğine göre önemli ölçüde değişmektedir.

Fenton proseslerinin maliyetinin büyük bir çoğunluğu ilave edilen kimyasal malzemelerden ileri gelmektedir. HDK+FF prosesinde kullanılan reaktant miktarlarının, klasik FF prosesine oranla ½ oranında azaltıldığında elde edilen TOK giderim veriminin daha yüksek olması ekonomik olarak da hibrit sistemin avantajını ortaya koymaktadır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİ

Tez kapsamında HDK+FKO ve HDK+FF olmak üzere iki ayrı kombine prosesin boyar madde parçalanması üzerindeki sinerjik etkileri incelenmiştir. HDK kavitasyon destekli FKO ve FF proseslerinin incelendiği bu çalışma, her iki hibrit prosesin RR180 sentetik boyar madde çözeltisi ve ayrıca gerçek tekstil atıksuyu arıtımında göstermiş olduğu performanslar 4 farklı aşamada yürütülmüştür. Tüm aşamalarda elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- HDK destekli ileri oksidasyon proseslerinin performanslarını değerlendirmeden önce, HDK prosesinin en kuvvetli sinerjik etkisini sağlayan basınç ve debi şartları belirlenmiştir:
 - Hibrit sistemlerde uygulanan HDK prosesinin en etkili işletme şartlarının belirlenebilmesi için sistem farklı debilerde çalıştırıldığında oluşan farklı basınç değerleri ile çeşitli kavitasyon sayıları hesaplanmıştır. Tüm HDK çalışmalarında sistem 0.177 kavitasyon sayısı sağlayan 5 bar basınç ve 4.1 m³/sa debi ile çalıştırılmıştır.
- HDK+FKO hibrit prosesinin RR180 boyar maddesini parçalama performansının incelendiği, çalışmanın 1. aşamasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:
 - HDK prosesi ile FKO prosesinin hibrit uygulamaları için öncelikle ZnO ve TiO₂ yarıiletkenlerinden hangisinin daha verimli olduğu araştırılmış ve daha yüksek organik giderimi gerçekleştirilen ZnO'nun HDK+FKO hibrit proses için uygun fotokatalizör olduğu belirlenmiştir. Fotokatalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası XRD, SEM, boyut analizi ve UVDRS analizleri yapılarak HDK prosesinin katalizör üzerinde ciddi bir değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür.
 - Hibrit proses için uygun görülen ZnO fotokatalizörü çeşitli miktarlarda denenmiş, optimum katalizör miktarı olarak 1 g/L seçilmiştir.
 - Giriş boyar madde konsantrasyonu çalışmaları gerçekleştirilerek, konsantrasyon arttırıldıkça beklenildiği gibi proses veriminin azaldığı görülmüştür.
 - HDK+FKO hibrit prosesi ile FKO prosesi belirlenmiş olan etkin parametreler (1 g/L ZnO, 100 mg/L RR180 giriş konsantrasyonu) kullanılarak detaylı bir

şekilde karşılaştırılmıştır. FKO prosesi HDK ile birlikte uygulandığında KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla % 14 ve % 10 artmıştır. UV-VIS absorbans spektrumları incelendiğinde ise oluşan yan ürünlerin HDK'nın etkisi ile azaldığı görülmüştür. HDK ve FKO proseslerinin renk, KOİ ve TOK giderimleri için hesaplanan sinerjik etkileri sırasıyla 1.55, 1.48 ve 1.17'dir.

- RR180 reaktif boyarmaddesinin dışında DO46 direkt boyarmaddesi de kullanılarak benzer çalışma gerçekleştirilmiş ve HDK+FKO hibrit sistemin reaktif boyar maddeleri direkt boyar maddelere göre daha etkili bir şekilde parçalandığı sonucuna varılmıştır.

- RR180 boyar maddesinin giderimi için kullanılan HDK+FKO hibrit prosesinin kavitasyon verimi $2.86 \cdot 10^{-5}$ mg TOK_{giderilen}/joule olarak hesaplanmıştır.

- HDK+FF hibrit prosesinin RR180 boyar maddesini parçalama performansının incelendiği, çalışmanın 2. aşamasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- HDK+FF hibrit prosesi için optimum H_2O_2 miktarının belirlenebilmesi için 0.25 mM Fe^{+2} ile farklı $FeSO_4:H_2O_2$ mol oranları çalışılmış, 1:10 mol oranına denk gelen 2.5 mM H_2O_2 miktarının uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

- HDK ve FF proseslerinin hibrit uygulanmasının incelendiği çalışmada 2.5 mM H_2O_2 sabit tutulup, Fe^{+2} konsantrasyonu düşürülerek ve yükseltilecek yapılan deneyler sonucu optimum değerin 0.25 mM Fe^{+2} olduğu görülmüştür.

- Prosesin verimi Fe^{+3} kullanımı ile de çalışılmış ancak Fe^{+3} kullanıldığında reaksiyonların çok daha yavaş gerçekleştiği anlaşılmıştır.

- HDK ve FF proseslerinin her ikisi için de önemli olduğu bilinen giriş pH değeri, hibrit proses için değiştirilerek incelenmiştir. Sistemin arıtma performansı için uygun giriş pH değerinin 4 olduğu görülmüştür.

- HDK+FF hibrit prosesi ile FF prosesi belirlenmiş olan etkin parametreler (0.25 mM Fe^{+2} , 2.5 mM H_2O_2 , giriş pH 4) kullanılarak detaylı bir şekilde karşılaştırılmıştır. FF prosesi HDK ile birlikte uygulandığında TOK giderimi % 12 artmıştır. UV-VIS absorbans spektrumları incelendiğinde, FF prosesinde oluşan yan ürünler HDK prosesinin sinerjik etkisi ile gözlemlenmemiştir. HDK ve FF proseslerinin hem renk hem de TOK giderimleri için hesaplanan sinerjik etkileri 1.56'dır.

- HDK+FF hibrit sisteminde, HDK+FKO hibrit sistemindeki gibi, reaktif boyar maddelerin direkt boyar maddelere göre daha etkili bir şekilde parçalandığı sonucuna varılmıştır.

- RR180 boyar maddesinin giderimi için kullanılan HDK+FF hibrit prosesinin kavitasyon verimi $13.48 \cdot 10^{-5}$ mg TOK_{giderilen}/joule olarak hesaplanmıştır.

- HDK+FKO hibrit prosesinin boyama prosesi çıkışından temin edilen gerçek atıksuyun arıtım performansının incelendiği, çalışmanın 3. aşamasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Boyama prosesi çıkışından aldığımız gerçek atıksuyun FKO için farklı giriş pH değerlerinde ZnO ve TiO₂ fotokatalizörleri ile yapılan çalışmalar sonucunda, ZnO ve atıksuyun kendi değeri olan pH 10 uygun çalışma şartları olarak belirlenmiştir.

- Hibrit sistemde HDK'nın etkisini gözlemleyebilmek için, atıksuyun boyar madde yoğunluğu ve içerdiği yardımcı kimyasalların etkisi düşünülerek, reaksiyon sırasında FKO'nun gerçekleştirileceği optimum katalizör yoğunluğu çalışılmış ve 2 g/L ZnO uygun bulunmuştur.

- Boyama prosesi çıkışından temin edilen atıksuyun arıtımında, HDK prosesi FKO prosesi ile hibrit olarak uygulandığında TOK giderimi % 11 artmakta, renk giderimi için hesaplanan sinerjik etki ise 2.8 olarak karşımıza çıkmaktadır.

- Boyama prosesi çıkışı atıksuyunun arıtımı için kullanılan HDK+FKO hibrit prosesinin kavitasyon verimi $9.35 \cdot 10^{-5}$ mg TOK_{giderilen}/joule olarak hesaplanmıştır.

- 1 m³ gerçek tekstil atıksuyunun HDK+FKO hibrit sistemi ile arıtımının maliyeti 12.3\$'dır ve 3 saat sonunda ulaşılan TOK giderim verimi % 32.3'tür. Giderilen organik karbon başına hesaplanan toplam maliyet ise 0.295 \$/g Organik karbon_{Giderilen} 'dir.

- HDK+FF hibrit prosesinin boyama prosesi çıkışından temin edilen gerçek atıksuyun arıtım performansının incelendiği, çalışmanın 4. aşamasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Boyama prosesi çıkışından aldığımız gerçek atıksu ile yapılan FF deneme çalışmalarının sonucunda optimum Fe ve H₂O₂ miktarları 1 mM Fe⁺² ve 5 mM H₂O₂ olarak tespit edilmiştir.

- Boyama prosesi çıkışından temin edilen atıksuyun arıtımında, HDK prosesi FF prosesi ile hibrit olarak uygulandığında TOK giderim verimi %15 artmakta, renk giderimi için hesaplanan sinerjik etki ise 2.9 olarak karşımıza çıkmaktadır.

- Boyama prosesi çıkışı atıksuyun arıtımı için kullanılan HDK+FF hibrit prosesinin kavitasyon verimi $39.5 \cdot 10^{-5}$ mg TOK_{giderilen}/joule olarak hesaplanmıştır.

- 1 m³ gerçek tekstil atıksuyunun HDK+FF hibrit sistemi ile arıtımının maliyeti 4.3\$' dir ve 1 saat sonunda ulaşılan TOK giderim verimi %42'dir. Giderilen organik karbon başına hesaplanan toplam maliyet ise 0.074 \$/g Organik karbon_{Giderilen} 'dir.

- Ana maliyeti kullanılan kimyasal malzemelerden ileri gelen Fenton prosesinde, HDK prosesinin sinerjik etkisi ile kullanılan kimyasal miktarları ½ oranında azaltıldığında dahi HDK'nın sinerjik etkisi ile daha yüksek bir arıtma verimi görülmüştür.

Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde HDK prosesinin FKO ve FF prosesleri ile hibrit uygulanması ile sinerjik bir etki oluşturduğu görülmektedir. Sentetik ve gerçek tekstil atıksularından boyarmadde giderimi için hesaplanan sinerjik etki değerleri FF prosesi ile birlikte uygulandığında FKO prosesi ile birlikte uygulanmasına göre daha yüksektir. Gerçek atıksu çalışmalarında hesaplanan 1m³ başına maliyet, reaksiyon süreleri ve Joule başına giderilen TOK miktarı ile hesaplanan kavitasyon verimleri gibi önemli karar mekanizmaları değerlendirildiğinde HDK+FF hibrit prosesinin özellikle yoğun ve dirençli boyarmadde içeren atıksuların arıtımında problem teşkil eden renk giderimine destek amaçlı kullanımı önerilmektedir. Özellikle, tekstil atıksularının arıtımında yoğun olarak kullanılan biyolojik proseslerden önce HDK+FF hibrit prosesinin kullanımı ile parçalanması zor kompleks yapıdaki boyarmaddelerin parçalanması sağlanılarak renk giderim probleminin giderilmiş olmasının yanında, biyolojik prosese beslenecek olan atıksuyun organik yükü de önemli ölçüde azaltılmış olacaktır. Ön arıtım olarak tercih edilen sistem HDK ile hibrit olarak uygulandığında, FKO ve FF sonrası oluşması

muhtemel ve biyolojik proseslerde mikroorganizmaların inhibisyonuna sebep olan yan ürünlerin azaldığı bu tezin önemli sonuçlarından bir diğeridir.

Bu doktora çalışmasının devamı için getirilebilecek en önemli öneri kavitasyon sırasında fotokimyasal proseslerin sinerjik etkisinin arttırılabilmesi için UV geçirgenliğine sahip bir malzemedan üretilmiş venturi ya da orifis kullanımıdır. LED, görünür ve gün ışığı gibi farklı foton kaynaklarının ve farklı venturi geometrisine sahip kavitatörlerin kullanılması HDK destekli fotokimyasal prosesler için araştırılması gereken diğer parametrelerdir. Ayrıca çalışılan ve önerilen şartlarda özellikle iyonik yükün daha az olduğu farklı tip atıksuların HDK destekli fotokimyasal prosesler ile arıtım performansları değerlendirilerek sinerjik etkileri incelenmelidir.



KAYNAKLAR

- Adewuyi Y. G., (2001), "Sonochemistry: Environmental science and engineering applications", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (22), 4681–4715.
- Ahn S., Congeevaram S., Choung Y. K., Park J., (2008), "Enhanced phenol removal by floating fungal populations in a high concentration phenol-fed membrane bioreactor", *Desalination*, 221 (1–3), 494–501.
- Akyol A., (2010), "Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi İçin Uygun ZnO Tutuklama Yöntemi ve Reaktör Konfigürasyonunun Geliştirilmesi", *Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.
- Akyol A., Bayramoğlu M., (2005), "Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1–3), 241–246.
- Akyol A., Yatmaz H. C., Bayramoglu M., (2004), "Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 54 (1), 19–24.
- Alalm M. G., Tawfik A., Ookawara S., (2015), "Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (1), 46–51.
- Alaton I. A., Balcioglu I. A., Bahnemann D. W., (2002), "Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes", *Water Research*, 36 (5), 1143–1154.
- Alberty R. A., (1987), "Physical Chemistry", 7th Edition, Wiley.
- Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D., Božić A. L., (2010), "Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs", *Desalination*, 257 (1–3), 22–29.
- Aljuboury D. A. deen A., Palaniandy P., Aziz H. B. A., Feroz S., (2014), "A review on the fenton process for wastewater treatment", *Journal of Innovative Engineering*, 2 (3), 4-21.
- Arslan İ., Balcioğlu I. A., Bahnemann D. W., (2000), "Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes", *Dyes and Pigments*, 47 (3), 207–218.
- Aspland J. R., (1997), "Textile Dyeing and Coloration", 1st Edition, Clemson University.
- Azak S. H., (2012), "Fenton ve Foto-Fenton Esaslı Proseslerle Organofosforlu Pestisitlerin Gideriminin Araştırılması", *Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi*.

Bacardit J., Stötzner J., Chamarro E., Esplugas S., (2007), "Effect of salinity on the photo-fenton process", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (23), 7615–7619.

Badawy M. I., Ghaly M. Y., Gad-Allah T. A., (2006), "Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater", *Desalination*, 194 (1–3), 166–175.

Bafana A., Devi S. S., Chakrabarti T., (2011), "Azo dyes: past, present and the future", *Environmental Reviews*, 19, 350–371.

Bagal M. V., Gogate P. R., (2013), "Degradation of 2,4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes", *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1226-1235.

Bagal M. V, Gogate P. R., (2014), "Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review", *Ultrasonics - Sonochemistry*, 21 (1), 1–14.

Bahar N., (2011), "Şeker Pancarı Küspesi Modifiye Ürünleriyle Sulu Ortamlardan Bazik Boyar Maddelerin Giderilmesi", *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi.

Balzani V., Carassiti V., (1970), "Photochemistry of Coordination Compounds.", 1st Edition, Academic Press, New York.

Barik A. J., Gogate P. R., (2016), "Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone", *Ultrasonics Sonochemistry*, 30, 70-78.

Barik A. J., Gogate P. R., (2018), "Hybrid treatment strategies for 2,4,6-trichlorophenol degradation based on combination of hydrodynamic cavitation and AOPs", *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 383–394.

Başer İ., İnanıcı Y., (1990), "Boyarmadde Kimyası", 1. Baskı, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul.

Başkaya Z., (2011), "Sanki Bir Boyutlu Lülelerde Daimi Olmayan Kavitasyonlu Kabarcıklı Akışların Sayısal Benzetimi", *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Batista A. P. S., Nogueira R. F. P., (2012), "Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 232, 8–13.

Bautitz I. R., Nogueira R. F. P., (2007), "Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-solar irradiation and matrix effects", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187 (1), 33–39.

Belgiorio V., Naddeo V., Rizzo L., (2011), "Water, Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes", 1st Edition, Aster.

Bethi B., Sonawane S. H., Rohit G. S., Holkar C. R., Pinjari D. V., Bhanvase B. A., Pandit A. B., (2016), "Investigation of TiO_2 photocatalyst performance for decolorization in the presence of hydrodynamic cavitation as hybrid AOP", *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 150–160.

Bhattacharya P., Dutta S., Ghosh S., Vedajnananda S., Bandyopadhyay S., (2010), "Crossflow microfiltration using ceramic membrane for treatment of sulphur black effluent from garment processing industry", *Desalination*, 261 (1–2), 67–72.

Bigda R. J., (1995), "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment", *Chemical Engineering Progress*, 91 (12), 62–66.

Bishop D. F., Stern G., Fleischman M., Marshall L. S., (1968), "Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 7 (1), 110–117.

Boczka G., Gągól M., Klein M., Przyjazny A., (2018), "Effective method of treatment of effluents from production of bitumens under basic pH conditions using hydrodynamic cavitation aided by external oxidants", *Ultrasonics Sonochemistry* 40, 969–979.

Bolton J. R., (2010), "Ultraviolet Applications Handbook", 3th Edition, Bolton Photosciences.

Boule P., Bahnemann D., Robertson P. K. J., (2005), "Environmental Photochemistry Part II", 1st Edition, Springer.

Brinkman A. W., (2008), "Physics of the Environment", 1st Edition, Imperial College Press.

Brown M. A., De Vito S. C., (1993), "Predicting azo dye toxicity", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23 (3), 249–324.

C.G. Namboodri, Walsh W. K., (1996), "Ultraviolet light/hydrogen peroxide system for decolorizing spent reactive waste water", *American Dyestuff Reporter*, 85, 15–25.

Cai M., Su J., Zhu Y., Wei X., Jin M., Zhang H., Dong C., Wei Z., (2016), "Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process", *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 302–310.

Čehovin M., Medic A., Scheideler J., Mielcke J., Ried A., Kompare B., Žgajnar Gotvajn A., (2017), "Hydrodynamic cavitation in combination with the ozone, hydrogen peroxide and the UV-based advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water", *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 394–404.

Chakinala A. G., Gogate P. R., Burgess A. E., Bremner D. H., (2008), "Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process", *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 49–54.

Chakinala A. G., Gogate P. R., Burgess A. E., Bremner D. H., (2009), "Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing", *Chemical Engineering Journal*, 152, 498–502.

Chakrabarti S., Dutta B. K., (2004), "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 112 (3), 269–278.

Chen J., Hu Z., Wang D., Gao C., Ji R., (2010), "Photocatalytic mineralization of dimethoate in aqueous solutions using TiO₂: Parameters and by-products analysis", *Desalination*, 258 (1–3), 28–33.

Christie R. M., (2007), "Environmental Aspects of Textile Dyeing", 1st Edition, Woodhead.

Christie R. M., (2015), "Colour Chemistry", 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Chu L., Wang J., Dong J., Liu H., Sun X., (2012), "Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide", *Chemosphere*, 86 (4), 409–414.

Chung K.-T., Stevens S. E., (1993), "Degradation azo dyes by environmental microorganisms and helminths", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12 (11), 2121–2132.

Clarke E. A., Anliker R., (1980), "Organic Dyes and Pigments". In: Barceló, D., Kostianoy, A. G., Editors, "Anthropogenic Compounds Springer", Heidelberg, Berlin.

Cooper P., (2008), "Removing colour from dyehouse waste waters - a critical review of technology available", *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 109 (3), 97–100.

Corbman B. P., (1983), "Textiles : Fiber to Fabric", 6th Edition, McGraw-Hill, New York.

Correia V. M., Stephenson T., Judd S. J., (1994), "Characterisation of textile wastewaters - a review", *Environmental Technology (United Kingdom)*, 15 (10), 917–929.

Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R., (2003), "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (1), 111–116.

Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R., (2004), "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162 (2–3), 317–322.

Diagne M., Oturan N., Oturan M. A., Sirés I., (2009), "UV-C light-enhanced photo-Fenton oxidation of methyl parathion", *Environmental Chemistry Letters*, 7 (3), 261–265.

Dölen E., (1992), "Tekstil Tarihi: Dünyada ve Türkiye’de Tekstil Teknolojisinin Ve Sanayiinin Tarihsel Gelişimi", 1. Baskı, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi.

Drever J. I., (1997), "The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments", 3th Edition, Prentice Hall.

Eisenhauer H. R., (1964), "Oxidation of phenolic wastes", Water Pollution Control Federation, 36, 1116–1128.

Entezari M. H., Kruus P., (1996), "Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects", Ultrasonics Sonochemistry, 3 (1), 19–24.

Escher B. I., Bramaz N., Richter M., Lienert J., (2006), "Comparative ecotoxicological hazard assessment of beta-blockers and their human metabolites using a mode-of-action-based test battery and a QSAR approach.", Environmental Science & Technology, 40 (23), 7402–7408.

Farhataziz, Alberta B. R., (1977), "Selective Specific Rates of Reactions of Transients in Water and Aqueous Solutions. P III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions", National Standard Reference Data Series, Washington.

Faust B. C., Hoigné J., (1990), "Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain", Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 24 (1), 79–89.

Fernández-Nieves A., Richter C. N., De, (1998), "Point of zero charge estimation for a TiO₂/water interface", Progress in Colloid and Polymer Science, 110, 21-24.

Franke M., Braeutigam P., Wu Z.-L., Ren Y., Ondruschka B., (2011), "Enhancement of chloroform degradation by the combination of hydrodynamic and acoustic cavitation", Ultrasonics Sonochemistry, 18(4), 888–894.

Gagol M., Przyjazny A., Boczkaj G., (2018a), "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review", Chemical Engineering Journal, 338, 599–627.

Gagol M., Przyjazny A., Boczkaj G., (2018b), "Highly effective degradation of selected groups of organic compounds by cavitation based AOPs under basic pH conditions", Ultrasonics Sonochemistry, 45, 257–266.

Gallard H., De Laat J., Legube B., (1999), "Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions", Water Research, 33 (13), 2929–2936.

Glaze W. H., Kenneke J. F., Ferry J. L., (1993), "Chlorinated byproducts from the titanium oxide-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water", Environmental Science & Technology, 27 (1), 177–184.

Gogate P. R., (2002), "Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes", Advances in Environmental Research, 6 (3), 335–358.

Gogate P. R., Pandit A. B., (2000), "Engineering design methods for cavitation reactors II: Hydrodynamic cavitation", AIChE Journal, 46 (8), 1641–1649.

Gogate P. R., Pandit A. B., (2004), "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, 8 (3–4), 501–551.

Gogate P. R., Patil P. N., (2015), "Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes", *Ultrasonics Sonochemistry*, 25, 60–69.

Gogate P. R., Shirgaonkar I. Z., Sivakumar M., Senthilkumar P., Vichare N. P., Pandit A. B., (2001), "Cavitation reactors: efficiency assessment using a model reaction", 47 (11), 2526–2538.

González O., Sans C., Esplugas S., (2007), "Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates", *Journal of Hazardous Materials*, 146 (3), 459–464.

Gould J. P., Groff K. A., (1987), "The kinetics of ozonolysis of synthetic dyes", *Ozone: Science & Engineering*, 9 (2), 153–164.

Gräbe C., Liebermann C., (1868), "Ueber den zusammenhang zwischen molecularconstitution und farbe bei organischen verbindungen", *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1 (1), 106–108.

Grau P., (1991), "Textile industry wastewaters treatment", *Water Science and Technology*, 24 (1), 97–103.

Gültekin I., Ince N. H., (2004), "Degradation of reactive azo dyes by UV/H₂O₂: impact of radical scavengers.", *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39 (4), 1069–1081.

Gültekin I., Ince N. H., (2006), "Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: Effect of α -substituents", *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 (3), 208–214.

Gupta V. K., Suhas, (2009), "Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review.", *Journal of Environmental Management*, 90 (8), 2313–2342.

Haber F., Weiss J., (1934), "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 147 (861), 332–351.

Hartmann M., Kullmann S., Keller H., (2010), "Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials", *Journal of Materials Chemistry*, 20 (41), 9002–9017.

Hasan Nia M., Rezaei-Tavirani M., Nikoofar A. R., Masoumi H., Nasr R., Hasanazadeh H., Jadidi M., Shadnush M., (2015), "Stabilizing and dispersing methods of TiO₂ nanoparticles in biological studies", *Journal of Paramedical Sciences (JPS) Spring*, 6 (2), 2008–4978.

Hermosilla D., Cortijo M., Huang C. P., (2009), "Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes", *Science of The Total Environment*, 407 (11), 3473–3481.

Herrmann J.-M., (1999), "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, 53 (1), 115–129.

Işık M., Sponza D. T., (2004), "A batch kinetic study on decolorization and inhibition of Reactive Black 5 and Direct Brown 2 in an anaerobic mixed culture", *Chemosphere*, 55, 119–128.

Jiang H., Zhang G., Huang T., Chen J., Wang Q., Meng Q., (2010), "Photocatalytic membrane reactor for degradation of acid red B wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 156 (3), 571–577.

Joshi R. K., Gogate P. R., (2012), "Degradation of dichlorvos using hydrodynamic cavitation based treatment strategies", *Ultrasonics Sonochemistry*, 19 (3), 532–539.

Kang Y. W., Hwang K.-Y., (2000), "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process", *Water Research*, 34 (10), 2786–2790.

Kang S.-F., Liao C.-H., Chen M.-C., (2002), "Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process", *Chemosphere*, 46 (6), 923–928.

Karakoç S., (2010), "Kolon Tip Fotoreaktörde Tekstil Atıksuyunun Demir İyonu Yüklü Minerallerle Heterojen Fotokatilitik Oksidasyonu", *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.

Kavitha V., Palanivelu K., (2005), "Destruction of cresols by Fenton oxidation process", *Water Research*, 39 (13), 3062–3072.

Kenneth S. Suslick, Millan M. Mdeleleni A., Ries J. T., (1997), "Chemistry induced by hydrodynamic cavitation", *Journal of the American Chemical Society*, 119, 9303–9304.

Khalil L. B., Mourad W. E., Rophael M. W., (1998), "Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination", *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (3), 267–273.

Kisch H., (2015), "Semiconductor Photocatalysis : Principles and Applications", 1st Edition, Wiley-VCH, Weinheim.

Koby M., Demirbas E., Can O. T., Bayramoglu M., (2006), "Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 132 (2–3), 183–188.

Koyuncu I., Sevimli M. F., Ozturk I., Aydin A. F., (2001), "Application of membrane and ozonation technologies to remove color from agro-industry effluents.", *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 43 (11), 233–241.

Küşümler Seylam A., (2011), "Ultraviyole (UV-C) Işını Uygulamasının Patlıcan ve Salatalıklarda Soğuk Zararlanması Üzerine Etkisi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Kwon B. G., Lee D. S., Kang N., Yoon J., (1999), "Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent", *Water Research*, 33 (9), 2110–2118.

Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., (1993), "Photochemical processes for water treatment", *Chemical Reviews*, 93 (2), 671–698.

Li G., Wang N., Liu B., Zhang X., (2009a), "Decolorization of azo dye Orange II by ferrate(VI)–hypochlorite liquid mixture, potassium ferrate(VI) and potassium permanganate", *Desalination*, 249 (3), 936–941.

Li H., Wang J., Liu H., Yang C., Xu H., Li X., Cui H., (2004), "Sol–gel preparation of transparent zinc oxide films with highly preferential crystal orientation", *Vacuum*, 77 (1), 57–62.

Li R., Yang C., Chen H., Zeng G., Yu G., Guo J., (2009b), "Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent", *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1–3), 1028–1032.

Lin S. H., Lin C. M., (1991), "Decolorization of textile waste effluents by ozonation", *Journal of Environmental Systems*, 21 (2), 143–156.

Lin S. H., Lo C. C., (1997), "Fenton process for treatment of desizing wastewater", *Water Research*, 31 (8), 2050–2056.

Lin S. H., Lin chi M., Leu H. G., (1999), "Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation", *Water Research*, 33 (7), 1735–1741.

Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., (1995), "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results", *Chemical Reviews*, 95 (3), 735–758.

Lu L.-A., Ma Y.-S., Kumar M., Lin J.-G., (2011), "Photochemical degradation of carbofuran and elucidation of removal mechanism", *Chemical Engineering Journal*, 166 (1), 150–156.

Lucas M. S., Peres J. A., (2006), "Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation", *Dyes and Pigments*, 71 (3), 236–244.

Mahamuni N. N., Adewuyi Y. G., (2010), "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (6), 990–1003.

Mahdavi Talarposhti A., Donnelly T., Anderson G. K., (2001), "Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor.", *Water Research*, 35 (2), 425–432.

Majcen-Le Marechal A., Slokar Y. M., Taufer T., (1997), "Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H₂O₂/UV", *Dyes and Pigments*, 33 (4), 281–298.

Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcón D., Maldonado M. I., Cáceres J., Gernjak W., (2003), "Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview", *Solar Energy*, 75 (4), 329–336.

Malik P. ., Saha S., (2003), "Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Separation and Purification Technology*, 31 (3), 241–250.

Manu B., Chaudhari S., (2002), "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes.", *Bioresource Technology*, 82 (3), 225–231.

Martell A. E., Calvin M. (1952), "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", 1st Edition, Prentice-Hall, New York.

Martins R. C., Rossi A. F., Quinta-Ferreira R. M., (2010), "Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement", *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1–3), 716–721.

Masomboon N., Chen C.-W., Anotai J., Lu M.-C., (2010), "A statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process", *Chemical Engineering Journal*, 159 (1–3), 116–122.

Masomboon N., Ratanatamskul C., Lu M.-C., (2011), "Kinetics of 2,6-dimethylaniline oxidation by various Fenton processes", *Journal of Hazardous Materials*, 192 (1), 347–353.

Di Mauro A., Fragalà M. E., Privitera V., Impellizzeri G., (2017), "ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 69 (March), 44–51.

Meeker R.E., (1965), "Stabilization of hydrogen peroxide", U.S. Patent, 3,208,606.

Michael I., Hapeshi E., Michael C., Fatta-Kassinos D., (2010), "Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters", *Water Research*, 44 (18), 5450–5462.

Mirzaei A., Chen Z., Haghighat F., Yerushalmi L., (2017), "Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review", *Chemosphere*, 174, 665–688.

Mishra K. P., Gogate P. R., (2010), "Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives", *Separation and Purification Technology*, 75, 385–391.

Mo J. H., Lee Y. H., Kim J., Jeong J. Y., Jegal J., (2008), "Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse", *Dyes and Pigments*, 76 (2), 429–434.

Módenes A. N., Espinoza-Quiñones F. R., Manenti D. R., Borba F. H., Palácio S. M., Colombo A., (2012), "Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system", *Journal of Environmental Management*, 104, 1–8.

- Mohajeri S., Aziz H. A., Isa M. H., Bashir M. J. K., Mohajeri L., Adlan M. N., (2010), "Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate", *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 45 (6), 692–698.
- Monteagudo J. M., Durán A., Aguirre M., San Martín I., (2011), "Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 131–139.
- Murray S. G., (1985), "Solution and Polymer Photochemistry of Azo Dyes", Ph.D. Thesis, University of Leeds.
- Muruganandham M., (2004), "Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology", *Dyes and Pigments*, 63 (3), 315–321.
- Muthukumari B., Selvam K., Muthuvel I., Swaminathan M., (2009), "Photoassisted hetero-Fenton mineralisation of azo dyes by Fe(II)-Al₂O₃ catalyst", *Chemical Engineering Journal*, 153 (1–3), 9–15.
- Neyens E., Baeyens J., (2003), "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.", *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1–3), 33–50.
- Nilesh P. Vichare, P. Senthilkumar, Vijay S. Moholkar, Parag R. Gogate and, Pandit A. B., (2000), "Energy analysis in acoustic cavitation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (5), 1480–1486.
- Nogueira R. F. P., Silva M. R. A., Trovó A. G., (2005), "Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds", *Solar Energy*, 79 (4), 384–392.
- Oliveira C., Alves A., Madeira L. M., (2014), "Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent", *Chemical Engineering Journal*, 241, 190–199.
- de Oliveira I. S., Viana L., Verona C., Fallavena V. L. V., Azevedo C. M. N., Pires M., (2007), "Alkydic resin wastewaters treatment by Fenton and photo-Fenton processes", *Journal of Hazardous Materials*, 146 (3), 564–568.
- Ong C. B., Ng L. Y., Mohammad A. W., (2018), "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (March 2017), 536–551.
- Ong L. C., Lin Y. H., Wang T. H., (2001), "Measuring Fenton's reaction kinetics at one-second intervals.", *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 36 (7), 1427–1435.
- Oppenländer T., (2003), "Photochemical Purification Of Water and Air", 1st Edition, Wiley-VCH.

Ortega-Liébana M. C., Sánchez-López E., Hidalgo-Carrillo J., Marinas A., Marinas J. M., Urbano F. J., (2012), "A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 316–322.

Oturan M. A., Oturan N., Edelahe M. C., Podvorica F. I., Kacemi K. El, (2011), "Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes", *Chemical Engineering Journal*, 171 (1), 127–135.

Ozonek J. (2012), "Application of Hydrodynamic Cavitation in Environmental Engineering", 1st Edition, CRC Press.

Pandit A. B., Joshi J. B., (1993), "Hydrolysis of fatty oils: effect of cavitation", *Chemical Engineering Science*, 48 (19), 3440–3442.

Parsons S.A., (2004), "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", 1st Edition, IWA.

Patel H., Vashi R. T., (2015), "Characterization and Treatment of Textile Wastewater", 1st Edition, Elsevier.

Patil P. N., Gogate P. R., (2012), "Degradation of methyl parathion using hydrodynamic cavitation: Effect of operating parameters and intensification using additives", *Separation and Purification Technology*, 95, 172–179.

Patil P. N., Bote S. D., Gogate P. R., (2014), "Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (5), 1770–1777.

Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S., (2004), "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (4), 219–256.

Pignatello J. J., (1992), "Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environmental Science & Technology*, 26 (5), 944–951.

Pradhan A. A., Gogate P. R., (2010), "Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry", *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1–3), 517–522.

Primo O., Rivero M. J., Ortiz I., (2008), "Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates", *Journal of Hazardous Materials*, 153 (1–2), 834–842.

Rahim Pouran S., Abdul Aziz A. R., Wan Daud W. M. A., (2015), "Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 53–69.

Rajoriya S., Bargole S., Saharan V. K., (2017), "Degradation of a cationic dye (Rhodamine 6G) using hydrodynamic cavitation coupled with other oxidative agents: Reaction mechanism and pathway", *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 183–194.

Raut-Jadhav S., Saharan V. K., Pinjari D. V., Saini D. R., Sonawane S. H., Pandit A. B., (2013a), "Intensification of degradation of imidacloprid in aqueous solutions by combination of hydrodynamic cavitation with various advanced oxidation processes (AOPs)", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 850–857.

Raut-Jadhav S., Saharan V. K., Pinjari D., Sonawane S., Saini D., Pandit A., (2013b), "Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H₂O₂) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide", *Journal of Hazardous Materials*, 261, 139–147.

Raut-Jadhav S., Saini D., Sonawane S., Pandit A., (2016), "Effect of process intensifying parameters on the hydrodynamic cavitation based degradation of commercial pesticide (methomyl) in the aqueous solution", *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 283–293.

Regulska E., Brus D. M., Rodziewicz P., Sawicka S., Karpinska J., (2016), "Photocatalytic degradation of hazardous Food Yellow 13 in TiO₂ and ZnO aqueous and river water suspensions", *Catalysis Today*, 266, 72–81.

Reife A., Freeman H. S., (1996), "Environmental Chemistry Of Dyes and Pigments", 1st Edition, Wiley.

ResGaz 1, (2004), "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği", 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete.

Rivas F. J., Beltrán F., Gimeno O., Carvalho F., (2003), "Fenton-like oxidation of landfill leachate.", *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 38 (2), 371–379.

Robertson P. K. J., (1996), "Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process", *Journal of Cleaner Production*, 4 (3–4), 203–212.

Rodrigues C. S. D., Madeira L. M., Boaventura R. A. R., (2009), "Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design", *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2–3), 987–994.

Saharan V. K., Badve M. P., Pandit A. B., (2011), "Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation", *Chemical Engineering Journal*, 178, 100–107.

Saharan V. K., Rizwani M. A., Malani A. A., Pandit A. B., (2013), "Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-G", *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (1), 345–353.

Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M. V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., (2003), "Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77 (1), 65–82.

Satake M., Mido Y., (1995), "Chemistry of Colour", 1st Edition, Discovery Publishing House, New Delhi.

Segura C., Zaror C., Mansilla H. D., Mondaca M. A., (2008), "Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction", Journal of Hazardous Materials, 150 (3), 679–686.

Şen S., Demirer G., (2003), "Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor", Water Research, 37 (8), 1868–1878.

Senthil Kumar P., Siva Kumar M., Pandit A. B., (2000), "Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation", Chemical Engineering Science, 55, 1633–1639.

Shah Y. T., Pandit A. B., Moholkar V. S., (1999), "Cavitation Reaction Engineering", 1st Edition, MA, Springer US, Boston.

Shemer H., Kunukcu Y. K., Linden K. G., (2006), "Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes", Chemosphere, 63 (2), 269–276.

Singh R., (2002), "Synthetic Dyes", 1st Edition, Mittal.

Sirtori C., Zapata A., Oller I., Gernjak W., Agüera A., Malato S., (2009), "Solar photo-fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical wastewater", Environmental Science and Technology, 43 (4), 1185–1191.

Slater K., (2003), "Environmental Impact Of Textiles : Production, Processes and Protection", 1st Edition, CRC Press, Cambridge.

Song S., Xia M., He Z., Ying H., Lü B., Chen J., (2007), "Degradation of p-nitrotoluene in aqueous solution by ozonation combined with sonolysis", Journal of Hazardous Materials, 144 (1–2), 532–537.

Sorar İ., (2008), "Katkılı Ve Katkısız Çinko Oksit (ZnO) İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Soutsas K., Karayannis V., Poullos I., Riga A., Ntampeglitis K., Spiliotis X., Papapolymerou G., (2010), "Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes", Desalination, 250 (1), 345–350.

Spinks J. W. T., John W. T., Woods R. J., Robert J., (1990), "An Introduction To Radiation Chemistry", 3th Edition, Wiley.

Sponza D., Işık M., Atalay H., (2000), "İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi", DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 2 (3), 23–34.

Stefan I. M., (2018), "Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications", 1st Edition, IWA.

Sun Y., Pignatello J. J., (1993c), "Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41 (2), 308–312.

Sun Y., Pignatello J. J., (1993b), "Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron(3+)/hydrogen peroxide and iron(3+)/hydrogen peroxide/UV", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41 (7), 1139–1142.

Sun Y., Pignatello J. J., (1993a), "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV", *Environmental Science & Technology*, 27 (2), 304–310.

Sun J.-H., Sun S.-P., Fan M.-H., Guo H.-Q., Qiao L.-P., Sun R.-X., (2007), "A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process", *Journal of Hazardous Materials*, 148 (1–2), 172–177.

Tamimi M., Qourzal S., Barka N., Assabbane A., Ait-Ichou Y., (2008), "Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system", *Separation and Purification Technology*, 61 (1), 103–108.

Tanattı N. P., (2015), "Biyodizel Atıksularının Elektrokoagülasyon ve İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Arıtılabilirliği", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Tang W. Z., Huang C. P., (1996), "2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent", *Environmental Technology*, 17 (12), 1371–1378.

Tekbaş M., Yatmaz H. C., Bektaş N., (2008), "Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst", *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (3), 594–602.

Tekin H., Bilkay O., Ataberk S. S., Balta T. H., Ceribasi I. H., Sanin F. D., Dilek F. B., Yetis U., (2006), "Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2), 258–265.

Thanekar P., Panda M., Gogate P. R., (2018), "Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes", *Ultrasonics Sonochemistry*, 40 (June 2017), 567–576.

Trovó A. G., Pupo Nogueira R. F., Agüera A., Fernandez-Alba A. R., Malato S., (2011), "Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment", *Water Research*, 45 (3), 1394–1402.

Trovó A. G., Pupo Nogueira R. F., Agüera A., Fernandez-Alba A. R., Malato S., (2012), "Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species", *Water Research*, 46 (16), 5374–5380.

USEPA (1998), "Advanced photochemical oxidation processes", US. Environmental Protection Agency, Washington.

Üstün G. E., Solmaz S. K. A., Morsünbül T., Azak H. S., (2010), "Advanced oxidation and mineralization of 3-indole butyric acid (IBA) by Fenton and Fenton-like processes", *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1–3), 508–513.

VanLoon G. W., Duffy S. J., (2017), "Environmental Chemistry: A Global Perspective", 4th Edition, Oxford University Press.

Velásquez M., Santander I. P., Contreras D. R., Yáñez J., Zaror C., Salazar R. A., Pérez-Moya M., Mansilla H. D., (2014), "Oxidative degradation of sulfathiazole by Fenton and photo-Fenton reactions", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49 (6), 661–670.

Venkataraman K., (1971), "The Chemistry Of Synthetic Dyes V4.", 1st Edition, Elsevier Science, New York.

Walling C., (1975), "Fenton's reagent revisited", *Accounts of Chemical Research*, 8 (4), 125–131.

Wang J., Guo Y., Guo P., Yu J., Guo W., Wang X., (2014), "Degradation of reactive brilliant red K-2BP in water using a combination of swirling jet-induced cavitation and Fenton process", *Separation and Purification Technology*, 130, 1–6.

Wang S., Wang Z., Zhuang Q., (1992), "Photocatalytic reduction of the environmental pollutant CrVI over a cadmium sulphide powder under visible light illumination", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1 (4), 257–270.

Wang X., Wang J., Guo P., Guo W., Wang C., (2009), "Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂", *Journal of Hazardous Materials*, 169, 486–491.

Wang X., Jia J., Wang Y., (2015), "Enhanced photocatalytic-electrolytic degradation of Reactive Brilliant Red X-3B in the presence of water jet cavitation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 93–99.

Waring D. R., Hallas G., (1990), "The Chemistry and Application of Dyes", 1st Edition, Plenum Press.

Wawrzyniak B., Morawski A. W., (2006), "Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO₂ photocatalyst containing nitrogen", *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 150–158.

Wei T.-Y., Wang Y.-Y., Wan C.-C., (1990), "Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 55 (1), 115–126.

Weng C.-H., Lin Y.-T., Chang C.-K., Liu N., (2013), "Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst", *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (3), 970–977.

Wu Y., Zhou S., Qin F., Ye X., Zheng K., (2010b), "Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM)", *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1–3), 456–465.

Wu Y., Zhou S., Qin F., Peng H., Lai Y., Lin Y., (2010a), "Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation", *Process Safety and Environmental Protection*, 88 (4), 276–284.

Xue X., Hanna K., Deng N., (2009), "Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II , III) oxide", *Journal of Hazardous Materials*, 166, 407–414.

Yan Y., Thorpe R., (1990), "Flow regime transitions due to cavitation in the flow through an orifice", *International Journal of Multiphase Flow*, 16 (6), 1023–1045.

Yatmaz H. C., Akyol A., Bayramoglu M., (2004), "Kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo reactive dye in aqueous zno suspensions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (19), 6035–6039.

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

Yip A. C. K., Lam F. L. Y., Hu X., (2005), "Chemical-vapor-deposited copper on acid-activated bentonite clay as an applicable heterogeneous catalyst for the photo-fenton-like oxidation of textile organic pollutants", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (21), 7983–7990.

Yonar T., (2005), "Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması", *Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi*.

Yusuf M., (2018), "Handbook of Textile Effluent Remediation", 1st Edition, Pan Stanford.

Zapata A., Oller I., Rizzo L., Hilgert S., Maldonado M. I., Sánchez-Pérez J. A., Malato S., (2010), "Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration", *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (1–2), 292–298.

Zhang Y., Pagilla K., (2010), "Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation", *Desalination*, 263 (1–3), 36–44.

Zhang H., Choi H. J., Huang C.-P., (2005), "Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, 125 (1–3), 166–174.

Witt O. N., (1876), "Zur kennthniss des aues und der bildung farbender kohlenstoffverbindungen", *Chemische Berichte*, 9, 522-527.

ÖZGEÇMİŞ

Yasemin ÇALIŞKAN 21 Temmuz 1987 yılında Sakarya’da doğdu. 2005 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü 2009 yılında tamamladı. 2010-2013 yılları arasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini tamamladı ve bu süre zarfında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü’nde proje asistanı olarak görev yaptı. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. 2013-2019 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalıştı. 2019 yılı Ocak ayından itibaren Sakarya Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı Atık Yönetimi Şube Müdürlüğü’nde mühendis olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Çalışkan Y., Yatmaz H. C., Bektaş N., (2017), ‘‘Photocatalytic oxidation of high concentrated dye solutions enhanced by hydrodynamic cavitation in a pilot reactor’’, Process Safety and Environmental Protection, 111, 428-438.

