

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

YÜZEY AKTİF MADDELERİN DEMİR (Fe^{+3}) İLE
MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİT KATALİZİ
EŞLİĞİNDE
HETEROJEN FOTO-OKSİDASYONU

İLKAY KIRAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2008

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

YÜZEY AKTİF MADDELERİN DEMİR (Fe^{+3}) İLE
MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİT KATALİZİ
EŞLİĞİNDE
HETEROJEN FOTO-OKSİDASYONU

İLKAY KIRAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

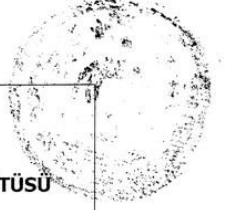
DANIŞMAN
Doç. Dr. NİHAL BEKTAŞ

GEBZE
2008

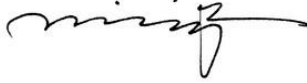



GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ


MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JÜRİ ONAY FORMU



JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Doç.Dr.Nilgün Balkaya 

ÜYE : Doç.Dr.Nihal Bektaş 

ÜYE :Yard.Doç.Dr. Cengiz Yatmaz 

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/06/2008 tarih ve 22 sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 03/07/2008 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi İlkey Kıran'ın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/...../..... sayılı kararıyla Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Yüzey Aktif Maddelerin Demir (Fe^{+3}) İle Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizi Eşliğinde Heterojen Foto-Oksidasyonu

YAZAR ADI: İLKAY KIRAN

Bu çalışmada deterjan ve kozmetik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) çözeltisinin heterojen foto katalitik fenton oksidasyonu ile giderim verimi incelenmiştir. 500 mL kapasiteli kesikli tip quartz reaktör sistemi kullanılarak üç farklı lamba (UVA-B, UVA-W, UVC) ışığı altında denemeler yapılmıştır. Maksimum verim UVC ışığı altında elde edilmesine rağmen, UVC ışığı yapay bir ışık olduğu için maliyeti yüksek olmasından dolayı ışık kaynağı olarak güneş enerjisinin de kullanılabilmesi açısından bu çalışmanın UVA-W ışığı ile yapılması öngörülmüştür.

UVA-W ışığı altında SDS çözeltisi ile sıcaklık, pH, H_2O_2 , katalizör ve başlangıç SDS konsantrasyonu ve farklı ışık şiddetleri için denemeler yapılmıştır. Ayrıca katalizörün yeniden kullanımının SDS giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Yapılan deneyler neticesinde optimum sıcaklık $30^{\circ}C$ tespit edilmiştir. Çözelti üzerinde yapılan diğer çalışmalarda asidik ortamda pH düştükçe verimin arttığı gözlenmiş ancak reaksiyon süresi düşünüldüğünde zamanla çözeltinin kendi pH'ı olan 7,5'da yüksek bir verim elde edildiği görülmüştür.

Çalışmada çözeltideki H_2O_2 konsantrasyonu ile katalizör konsantrasyonunun arttırılmasının SDS giderim verimi üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmiş ve optimum olarak, çalışma için 15 mmol H_2O_2 ve 1.0 mg/L katalizör konsantrasyonu optimum koşul seçilmiştir. Ayrıca SDS konsantrasyonu arttıkça da verimin düştüğü gözlenmiştir.

Işık şiddetinin artmasının, SDS giderim verimini arttırdığı gözlenmiş en iyi verimin de 3.55 mW/cm^2 (6 lamba) olduğu bulunmuştur. Çalışmada sistemin bir heterojen fotokatalitik oksidasyon olması sebebiyle katalizörün yeniden kullanım verimi incelenmiş, yeniden kullanılabilir olduğu görülmüş fakat tekrar kullanım sayısı arttıkça verimin olumsuz etkilendiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Heterojen foto oksidasyon, yüzey aktif madde, Sodyum Dodesil Sülfat (SDS), zeolit, UV

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Heterogeneous Photo oxidation of surfactants solution by using iron modified zeolite catalyst

AUTHOR: İLKAY KIRAN

In this study, removal efficiency of reactive Sodium Dodecyl sulfate solution commonly used in detergent and cosmetic industry is investigated by heterogeneous photocatalytic fenton oxidation. Temperature, pH, light intensity, initial dye solution, catalyst and H_2O_2 concentration were controlled parameters on SDS removal efficiency by using batch reactor under UVA-W light.

At the end of the study optimum temperature was found as 30 °C. Removal efficiency also increased related to decreasing of pH under acidic condition by using sample. Dependent upon increasing of the reaction time, role of the pH is worthless for removal efficiency. For this reason our study continued 7.5 pH that is the initial pH of dye solution. Results showed that increasing of the H_2O_2 concentration is not necessary due to the fact that as H_2O_2 concentration increase, removal efficiency was the same value and constant dye concentration. Consequently, H_2O_2 concentration was chosen as 15mmol.

Increasing of light intensity observed raising of removal efficiency. Optimum light intensity was found as $3.55mW/cm^2$ (6 lamb). In consideration of that the system is a heterogeneous oxidation efficiency for re-usage of the system and its advantages were investigated. As a result system was a recyclable but system efficiency decreased by the time. Finally the heterogeneous systems was determined more favourable than classical system.

Key words: Heterogeneous Photo oxidation, surfactants, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), UV, zeolite

TEŞEKKÜR

Yazar, bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde katkılarından dolayı, aşağıda belirtilen kişi ve kuruluşlara içtenlikle teşekkür eder,

Bana bu konuda çalışma fırsatı veren, anlayış güven ve desteğinden dolayı tez danışmanım ve değerli hocam **Sn. Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ'a**,

Tez çalışmam sırasında laboratuvar çalışmalarımı yönlendiren ve karşılaştığım zorlukları yardımlarıyla hafifleten **Sn. Yard. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ'a**

Çalıştığım süre içerisinde derslere devam edebilmem ve deneysel çalışmalarımı aksatmamam için gereken anlayışı gösteren ve desteğini eksik etmeyen Ambalaj Sanayicileri Derneği Genel Sekreteri **Doğan ERBERK'e** ve çalışma arkadaşlarım Yüksek Kimya Mühendisleri **Aslıhan ARIKAN** ve **Ebru KOCAMANLAR'a**

Yaşamımın iyi kötü her anında yanımda olacağını bildiğim, sevgisini ve desteğini her zaman hissettiğim Jeofizik Mühendisi **Sercan ÖZTÜRK'e**

Sonsuz güven ve destekleri ile bana güç ve yaşama azmi veren benim geleceğim için hiçbir özveriden kaçınmayan, her zaman sevgi, anlayış ve sabırla benim arkamda olan canlarım annem **Lütfiye KIRAN'a**, babam **Fahri KIRAN'a** ve kardeşim **Ceren KIRAN'a**,

En içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İLKAY KIRAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLO DİZİNİ	xi
BÖLÜM 1	1
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam Ve Önemi	1
BÖLÜM 2	4
2. YÜZEY AKTİF MADDELER	4
2.1. Yüzey Aktif Maddeler Ve Özellikleri	5
2.1.1. Genel	5
2.2. Yüzey Aktif Maddelerin Gruplandırılması	7
2.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	10
2.2.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	12
2.2.3. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler	13
2.2.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	13
2.3. Yüzey Aktif Madde Kirliliğinin Alıcı Ortamdan Giderilmesi	14
2.3.1 Deterjanlar ve Su Kirliliği	16
BÖLÜM 3	19
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	19
3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	22

3.1.1.Fenton Prosesleri	24
3.1.2.UV Işını İle Bağıntılı Sistemler	25
3.1.2.1. UV İle Oksidasyon	25
3.1.2.2. Madde İle UV/VIS Işımanın Etkileşimi	28
3.3.3. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar	31
3.1.3. H ₂ O ₂ Fotolizi	33
3.1.4.Foto Fenton Prosesleri	34
3.1.4.1.Fotofenton Proses Çalışmaları	36
3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	36
3.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri	36
3.3.Heterojen Fotofenton Oksidasyonu	40
BÖLÜM 4	44
4. MATERYAL VE METOD	44
4.1. Deneysel Çalışma	44
4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	44
4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği	45
4.2.2. UV Lamba Sistemi	46
4.2.3.Katalizör	49
4.2.3.1. Katalizörün Hazırlanması	50
4.2.6. Kullanılan Kimyasal Maddeler	51
4.2.7. Kullanılan Diğer Ekipmanlar	52
4.3.Analiz Metodu	52
4.3.2.Sds Analizi İçin Gerekli Olan Kimyasal Maddelerin Hazırlanması	53
4.4. Deneysel Metot	53
BÖLÜM 5	56
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	56
5.1. Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna Etki Eden Parametreler	56

5.1.1. Lamba Tipi Seçimi	56
5.1.2. Sıcaklık Değişiminin Etkisi	57
5.2.3. Fe ⁺³ Yüklü Zeolit İle Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonunu Etkileyen Bileşenlerin Varlığının Oksidasyona Olan Etkileri	58
5.2.4. Heterojen Foto Fenton Oksidasyonuna pH'ın Etkisi	60
5.2.5. Heterojen Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna H ₂ O ₂ 'ın Etkisi	62
5.2.6. Heterojen Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi	64
5.2.7. Başlangıç Sds Konsantrasyonu	67
5.2.8. Işık Şiddeti	69
5.2.9. Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Katalizörün Yeniden Kullanım Veriminin İncelenmesi	71
BÖLÜM 6	74
6. SONUÇ	74
6.1.Öneriler	76
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama	Birim
AOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
BET	Yüzey Alanı	[m ² /g]
CA	Kimyasal özet	[-]
Co	SDS Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C	SDS'in t Zaman Sonraki Konsantrasyonu	[mg/L]
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu	[-]
dk	Dakika	[-]
Fe ⁺³ -Z	Demir ile Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizi	[-]
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit	[-]
k	1.Derece Hız Sabiti	[s ⁻¹ ,dk ⁻¹]
k ₁	Adsorpsiyon Katsayısı	[Lmg ⁻¹]
O ₂	Oksijen Gazı	[mL/dk]
OH [•]	Hidroksil radikali	[-]
PCD	Fotokatalitik Degradasyon	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
N ₂	Azot Gazı	[ml/dk]
r	Reaksiyon Oranı	[mol/s]
T	Sıcaklık	[OC]
T	Zaman	[sn, dk, h]
UV	Ultraviyole	[-]
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit	[-]
λ	Dalga Boyu	[nm]
λ _{max}	Maksimum Dalga Boyu	[nm]
λ	Dalga Boyu	[nm]
VB	Değerlik Bandı	[-]
VIS	Görünür	[-]
Z	Zeolit	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı ve su-hava ara yüzeyindeki konfigürasyonu(Argun M. 2006)	8
2.2. Yüzey aktif maddelerin farklı konsantrasyonlar da oluşturdukları misel yapıları	10
2.3. Bir sabun miseli	12
2.4. Bir yüzey aktif madde yapısı	14
3.1. Alıcı(A) ve Verici(D) Moleküllerin varlığında titanyum dioksitin küresel partikülü içinde elektronların durumu ve delikler	30
3.2. Sırasıyla kredet ve kokset oranlarında redüksiyon (Aads) ve oksidasyona (Dads) uğrama yeteneği olan yarı iletken partikül yüzeyi üzerinde adsorplanmış kimyasal türlerin Aads ve Dads gösterildiği yarı iletken kümesindeki fotofiziksel ve fotokimyasal prosesler	31
4.1. Ultraviyole radyasyon ve atmosfer etkileşimi	33
4.2. Ultraviyole radyasyon bileşenleri ve ozon	34
4.3. Elektromanyetik Spektrum	37
4.4. Gün ışığı spektrumu	37
5.1. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi	42
5.2. a)UVC b)UVA-B c) UVA-W Dalga Boyu Dağılım Spektrumları	45
5.3. (A)-(B)-(C) UVA-W ,UVA-B ve UVC lambaların UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafikleri	47
5.4. SDS molekül yapısı	49
5.5. SDS kalibrasyon eğrisi	53
6.1. Farklı lamba tipinde SDS giderim verimi	56
6.2. UVA-W lamba tipinde farklı sıcaklıklarda SDS verimi	57
6.3. Optimum oksidasyon şartlarının sağlanmasında etkili olan bileşenlerin her birinin eksikliğinde SDS giderim verimi değişimleri	58
6.4. Fotokatalitik oksidasyonda pH değişimi	59
6.5. Değişik pH'ların birinci derecede hız doğruları	61

6.6. Başlangıç pH'larının hız sabitleriyle olan grafiği	61
6.7. Fotokatalitik oksidasyonda H_2O_2 miktarının değişimi	62
6. 8. Farklı miktarlardaki H_2O_2 değişiminin birinci derecede hız doğruları	63
6. 9. H_2O_2 miktarının hız sabitleriyle olan değişimi	63
6.10. Fotokatalitik fenton oksidasyonun da katalizör yükünün değişimi	64
6.11. Katalizörün farklı miktardaki birinci derece hız doğruları	65
6.12. Başlangıç katalizörün miktarı ve hız sabitleriyle olan değişimi	65
6.13. Başlangıç SDS konsantrasyonu	66
6.14. Değişik SDS konsantrasyonlarının birinci derecede hız doğruları	67
6.15. Değişik SDS konsantrasyonlarının hız sabitleri ile grafiği	67
6.16. Farklı ışık şiddeti değerlerine göre SDS giderim verimi	69
6.17. Farklı ışık şiddeti değerlerinin birinci derecede hız doğruları	69
6.18. Farklı ışık şiddeti değerlerinin hız sabitine etkisi	70
6.19. Yeniden kullanım verimi	71
6.20. Aynı katalizör ile yeniden kullanım veriminin birinci derecede hız doğruları	71
6.21. Aynı katalizör ile yeniden kullanım veriminin birinci dereceden hız sabitleriyle grafiği	72

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Su kirliliğinin kontrolü yönetmeliğinde kimya sanayi için deşarj miktarları	4
1.2. İSKİ Atıksularının Kanalizasyona Deşaj Limitleri	5
2.1. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması	16
4.1. Fotokimyasal olarak 400 nm dalga boyunun aşağısına dağılan dalga boyuyla ilişkili bağıl spektral dağılım	39
5.1. Ham clinoptilolite için fiziksel parametreler	48
5.2. Ham clinoptilolite kimyasal bileşimi	49
5.3. Zeolit üzerine zamanla yüklenen Fe+3 konsantrasyonu	50
6.1. Değişik başlangıç konsantrasyonlarda tespit edilen k1 sayıları	68

BÖLÜM 1

1.GİRİŞ

Sanayi devrimi ile başlayan hızlı endüstrileşme ve teknolojik gelişme süreci doğal kaynakların giderek kirlenmesine ve tüm canlı yaşamını tehdit eder boyutlara ulaşmasına neden olmuştur. Yine tarihsel süreç içerisinde yaşanan çevre felaketleri bu kirlenmenin önüne geçmek için çeşitli araştırmaların başlatılmasında önemli bir etkidir. Bu araştırmalar çevreye verilen zararı en aza indirgeyerek; önlemler alınarak çevreye duyarlı üretim politikası geliştirilmesini sağlamıştır.

Günümüz koşullarında tüm dünyada insanoğlu hızlı yaşam ve hızlı tüketime şartlandırılmıştır. Ve beraberinde üretim miktarlarının ve üretim tekniklerinin gelişmesi çevre üzerine olumsuz etkilere sebep olmuştur. İşletmenin üretim tipi, teknolojisi ve kimyasal farklılıkları, atık sularında değişken karakteristik özelliklere sahip olmasına neden olmaktadır. Bu değişken özellikler atık suların kirlilik yükünü arttırmaktadır.

İşletmeler günümüzde çevreye olan etkisi minimuma indirmek için, ISO 14001 (Çevre Yönetim Sistemi) veya IPPC (Entegre kirlilik önleme sistemleri) gibi sistemleri kurumlarında uygulama yoluna gitmektedirler.

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Yüzey aktif maddeler (surfektanlar) büyük moleküllü bileşiklerdir. Sabun ve deterjan endüstrisi atık sularında büyük miktarlarda bulunur. Fakat yüzey aktif madde molekülleri su içerisinde belli ölçüde çözünür. Bu nedenle arıtma tesislerinde ve alıcı su ortamlarında yüzeyde köpük oluşmasına neden olur. Yüzey aktif maddeler havasız su ara yüzeyinde toplandığı ve birikmeye eğilimli olduğundan atık suyun havalandırılması aşamasında (biyolojik süreçte) yüzey aktif maddeler hava kabarcıklarının üzerinde kümeleşirler ve oldukça kararlı köpükler oluştururlar Evsel ve endüstriyel kullanımlarda deşarj edilen yüzey aktif maddelerin halk sağlığı üzerinde önemli ölçüde etkileri olduğu bilinmektedir.

Çalışma sırasında kullanılan SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) anyonik bir yüzey aktif maddedir. Yüzey aktif maddeler kimya ve kozmetik endüstrisinde, yüzey aktivitesi, çözme kapasitesi ve ıslatma özelliği gibi temel işlevleri nedeniyle emülsiyon polimerizasyonu, deterjanlar, kaplama prosesleri ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Günlük yaşamda kişisel ihtiyaçlar arasında ilk sırada yer alan, diş macunu, duş jeli, şampuan ve deterjan v.b. gibi kimya ve kozmetik sektöründeki ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)yüzey aktif maddesinin heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesleri ile ileri arıtımının araştırılması bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır.

Deterjanlar canlılara içme suyu, deterjanla kirlenmiş su ile yıkanan meyve ve bitkiler ve çalkalanmadan kullanılan bardak, tabak gibi araç gereçlerden geçebilir. Evlerde yıkanan kaplar sonradan çalkalandığı zaman suya 0.2–1 ppm yüzey aktif madde verir.

Prensip olarak küçük çocuklarda görülen kazasal yutmalarda evde kullanılan deterjanlar kesin olarak tehlikeli bir faktör olup, bu gibi kazalar sonucu zehirlenmelere çok dikkat etmek gerekir. Deterjanlar deri altı iltihapları yapıp, deri üstünü tahrip etmektedir.

Deterjanlı sularda balıklar, boğulma belirtisi gösterir. 3 ppm'lik bir deterjan konsantrasyonunun 12 haftada alabalıkların % 50'sini öldürdüğü bildirilmiştir. Ortamdaki oksijen azalması zehir etkisini arttırmakta, suyun sertliği ve yumuşaklığı ise zehir etkisini ortam koşullarına göre azaltmakta veya arttırmaktadır. Sert sularda zehir etkisinin genellikle daha fazla olduğu bildirilmiştir.

Son yıllarda gelişen biyoteknoloji, elektronik baskı, manyetik kayıt gibi ileri teknoloji alanlarında da kullanılmaya başlamış olan yüzey aktif maddeler kullanımlarındaki bu yaygınlık ve sahip oldukları özellikler nedeniyle önemini günden güne artıran katkı maddeleri arasındadırlar.

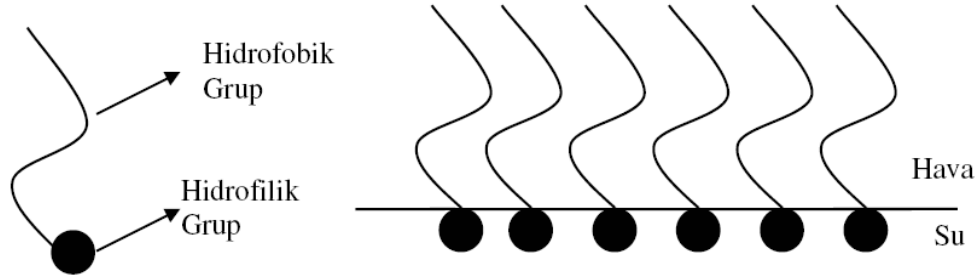
Bu tezin amacı Sodium Dodecyl Sulfate anyonik yüzey aktif maddesinin bir ileri oksidasyon prosesi olan heterojen foto fenton oksidasyonu yöntemi ile gideriminin incelenmesidir.

Bu çalışmada anyonik yüzey aktif maddelerin giderimi için UVA-W ışığı kullanılan bir reaktör yardımıyla, Fe^{+3} ile modifiye edilmiş zeolit eşliğinde heterojen foto oksidasyonu gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

2. YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler, temizlik amacıyla kullanılan bir tür deterjan sınıfına girerler. Sentetik deterjanlar çok geniş bir pH aralığında etkilidirler ve sert sularda tortu oluşturarak çökelme eğilimi göstermezler. Yüzey aktif maddeler iyonik ve iyonik olmayan olmak üzere 2 ayrı grupta toplanabilirler. Yüzey aktif maddeler evsel kullanımlarının yanı sıra tekstil, kozmetik ve ilaç sanayinde ayrıca metal, boya, deri, kâğıt ve kauçuk endüstrilerinde dağıtıcı, nemlendirici ve emülsiyeye edici olarak kullanılırlar. Su içerisinde çözünebilen deterjan kalıntılarının içme suyu arıtma tesislerinde giderilmesi zordur. Ayrıca suda çözünen bu deterjan kalıntıları aktif çamur arıtmasında oksijen transferinin engellenmesi, aşırı köpürme, temiz sularda balıklara toksik etki oluşturması gibi olumsuz etkilere sebebiyet verirler [Ece M.,2005].



Şekil 2.1. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı ve su-hava ara yüzeyindeki konfigürasyonu (Argun M. 2006)

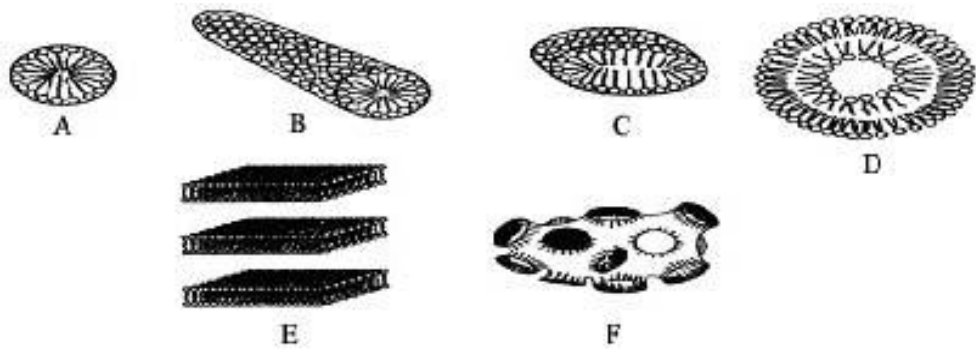
2.1. Yüzey Aktif Maddeler ve Özellikleri

2.1.1. Genel

Yüzey aktif maddeler belirli bir yüzey aktivitesine sahiptir, bu sebeple düşük konsantrasyonlar da bile içerisinde çözüldükleri çözücülerin yüzey enerjisinin ani ve önemli ölçüde değiştirirler.

Yüzey aktif maddelerin farklı bir koloidal çözelti tipi oluşturması, yüzey aktif maddeler ile diğer çözünmüş maddeler arasındaki en önemli farktır. Seyreltik çözeltileri normal elektrolitler gibi davranırken, belli konsantrasyon değerinin üzerinde fiziksel özelliklerinde (osmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilimi) ani değişim ve sapmalar gösterirler. Bu farklı davranışlar yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonlarının çözeltide yumaklaşma veya misel oluşturmasıyla açıklanabilir.

Belirli konsantrasyonlar da yumaklaşarak misel adı verilen yapıları oluşturan yüzey aktif maddelerin bu konsantrasyonlarına kritik misel konsantrasyonu (kmk) denir. Her yüzey aktif maddenin kendine özgü bir kmk'sı vardır.



Şekil 2.2. Yüzey aktif maddelerin farklı konsantrasyonlarda oluşturdukları misel yapıları

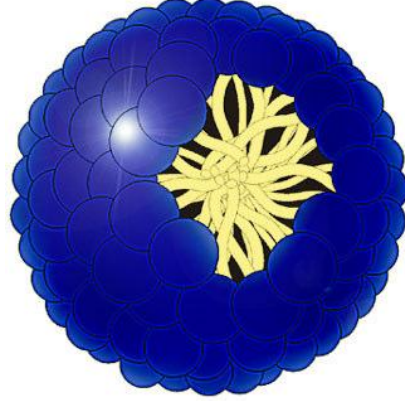
A) Küresel B) Çubuk C) Disk D) Kase E) Lamel F) Sünger

Yüzey aktif madde moleküllerinin başlıca fiziksel özellikleri yüzey gerilimi, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen değişikliklerdir. Endüstriyel açıdan da önem taşıyan diğer özellikleri ise ıslatma, deterjan etkisi, yayılma ve dağılma, hidrotropi (çözündürme), emülsiyon oluşturma (sıvı-sıvı karışımı) ve köpüklenme olarak sıralanabilir.

Sabunlar bilinen en eski yüzey aktif maddelerdir ve yağ asitlerinin alkali metal (özellikle sodyum) tuzlarıdır. Yüzey aktif maddeler bünyelerinde daha çok 16 ve 18 karbonlu (C_{16} ve C_{18}) tuzları ve az miktarda da daha küçük molekül ağırlıklı karboksilatları barındırırlar. Sabunun birkaç bin yıl önce Eski Mısırlılar tarafından bulunduğu sanılmaktadır. Sabun 18. yüzyıla kadar tüm dünyada her alanda yaygın olarak kullanılmıştır. Sabun, genelde yüzyıllar öncesinden beri kullanılmakta olan eritilmiş iç yağı ya da diğer yağların sodyum hidroksit ile ısıtılması yöntemiyle elde edilmektedir. Reaksiyon sonunda sabun olarak adlandırılan gliserin ve yağ asitlerinin sodyum tuzu oluşur.

Sabun molekülü, hidrokarbon uzun bir zincir (kuyruk) ve iyonik bir kutba sahiptir. Molekülün hidrokarbon kısmı hidrofobik (suyu sevmeyen) olup, apolar maddelerde çözünür. İyonik uç ise hidrofiliktir (suyu seven) ve suda çözünür.

Sabun molekülü barındırdığı hidrokarbon zinciri nedeniyle suda tam olarak çözünmez. Ancak suda miseller oluşturarak kolayca süspanse hale geçer. Misel, 5 ile 150 sabun molekülünün hidrokarbon kısmının bir araya geldiği ve iyonik ucun suya yöneldiği kümelerdir.



Şekil 2.3. Bir sabun miseli

İkinci dünya savaşından sonra ise sentetik deterjanlar geliştirilmiştir. Deterjanlar uzun zincirli sülfonat veya sülfatların sodyum tuzlarıdır.

($\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$ veya $\text{ROSO}_3^-\text{Na}^+$).

Bunlara örnek olarak Sodyum dodesil sülfat

($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$)

ve

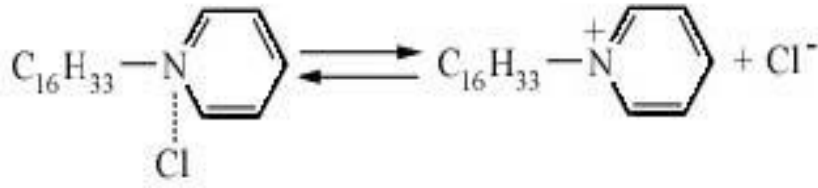
Sodyum p-dodesilbensensülfonat

($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$) verilebilir.

2.2. Yüzey Aktif Maddelerin Gruplandırılması

Yüzey aktif maddeler, iki faz arasındaki yüzey gerilimini azaltır. Bu nedenle temizlik amaçlı ürünlerde yaygın olarak kullanılır. Yüzey aktif madde molekülü hidrofilik bir öncü ve hidrofobik bir kuyruktan ibarettir. Kuyruk genellikle bir hidrokarbon zincirinden oluşur. Eğer suyu seven öncü grup bir net elektrik yükü taşıyorsa, yüzey aktif madde iyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır. Genellikle iyonik lider gruplar sülfat veya amonyumdan oluşurlar. Örneğin sodyum stearat tipik bir anyonik

yüzey aktif maddedir. Çözeltide Na^+ ve uzun stearat zincir anyonu ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$) sodyum stearatı oluşturur ve burada anyonik kısım yüzey aktivitesinden sorumludur. Eğer iyonik lider grubun yükü pozitif ise katyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır. Katyonik yüzey aktif maddelerde ise moleküllerin uzun zincirli olan kuyruk kısmı (ilgisi az olan kısmı) katyon bir öncü gruba bağlanmıştır. Katyonik gruba örnek olarak sulu çözeltilerinde aşağıdaki gibi iyonlaşan setil piridinyum klorür verilebilir. [Ece M, 2005]



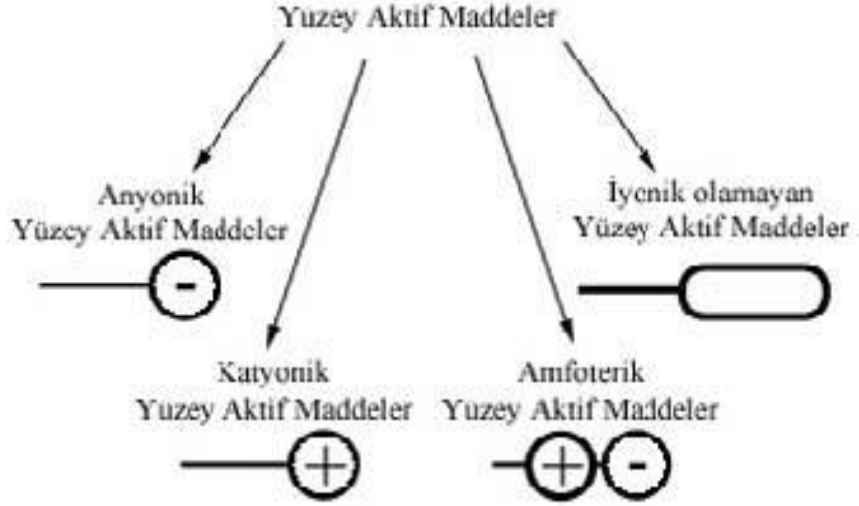
Aynı molekülde hem asidik hem de bazik grupları içeren bileşiklere amfoterik bileşikler denir ve bu maddeler ortamın pH'ına göre durum değiştirirler. Bu sınıfa örnek olarak setilaminoaset asidi verilebilir.



Amfoterik maddeler çözüldükleri zaman bir tarafında negatif, diğer tarafında pozitif yük bulunan ve elektrik yükü bakımından nötral halde bulunan moleküllerdir. Bu tip iyonlar barındıran moleküllere dipol iyonlar denilmektedir. Çoğunlukla ayrı bir grup sayılmalarına rağmen bu tanıma giren birçok madde vardır. Molekülün bir bütün olarak yükü ortamın pH değeri ile değiştiğinden amfoterik maddeler önemlidirler. Ortamın pH değerine bağlı olarak iyonik olmayan, anyonik ve katyonik biçimde davranabilirler. Öncü grup net bir yük taşıyorsa yüzey aktif madde iyonik değildir. Genel olarak iyonik olmayan öncü gruplar ethoksilet (-CH-) birimlerinden oluşur. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımları suyu ararken (polar maddeleri), hidrofobik kuyrukları yağı arar (apolar maddeleri): bu zıt kuvvetler kirleticilerin (ve yağın) su içerisinde çözünmesini sağlarlar.

Ullmann (2002) ve Kosswig (1993) yüzey aktif maddelerin başlıca özelliklerini açıklamışlar ve sınıflandırmışlardır. Yüzey aktif maddeler kuyruk ve öncü grup

modeline göre açıklanılır: kuyruk hidrofobik grupları sembol etmekteyken, öncü grup hidrofilik grubu temsil eder. Çünkü deterjan grubuna giren yüzey aktif maddeler genellikle sulu ortamlarda kullanılırlar ve hidrofilik grubun kimyasal yapısı dikkate alınarak gruplandırılırlar.



Şekil 2. 4. Bir yüzey aktif madde yapısı

Ancak hidrofobik kuyruğun yapısı yüzey aktif maddenin özelliğine etki etmektedir. Alkali zincirdeki küçük dallanmalar iyi temizleme etkisi gösterirken ıslanma özelliklerini düşürürler; yüksek dallanma gösteren yüzey aktif maddeler ise iyi şekilde ıslanma özelliği gösterirken temizleme etkileri azalmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddeler için ıslanma veya performans özelliklerindeki değişim, iyonik olmayan yüzey aktif maddelere kıyasla daha önemlidir.

Tablo 2. 1.Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Sodyum dodesil benzen sülfonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Sodyum dodesil sülfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Sodyum oleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$
Sodyum stereat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$
Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Dodesilamin hidroklorür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
Hekzadesiltrimetil amonyum bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)^+ \text{Br}^-$
Non-iyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Polietilen oksit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$

Yüzey aktif maddeler tek başlarına kullanılabilirler gibi değişik türde olanların (katyonik, anyonik, ikiz iyon, noniyonik) oluşturduğu karışım sistemleri olarak da kullanılabilirler. Literatür araştırması sonucunda katyonik, anyonik yüzey aktif madde karışımlarının tekli sistemlere göre daha iyi özelliklere sahip oldukları (düşük kritik miselleşme konsantrasyonu ve limit yüzey gerilimi değerleri) görülmüştür.

2.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Anyonik yüzey aktif maddelerin hücre zarı üzerine, enzimlerin aktiviteleri üzerine etkileri, çeşitli proteinlere bağlanma durumları ve diğer hücre öğelerine ve insan sağlığı üzerine olan toksik etkileri bilinmektedir. Anyonik yüzey aktif maddelerin alıcı su ortamlarında yaşayan organizmalar üzerinde toksik etkileri önemli çevre problemlerinin ortaya çıkmasına neden olur.

Anyonik yüzey aktif maddeler önemli biyolojik aktiviteler gösterirler. Bunlar ya nişasta, proteinler, peptitler ve DNA gibi çeşitli biyolojik olarak aktif makro moleküllere bağlanarak ya da çeşitli hücre öğelerinin (fosfolipit hücre zarları gibi) içerisine girerek bu kısımların fonksiyonlarını yerine getirememelerine sebebiyet verirler.

Anyonik yüzey aktif maddeler enzim proteinlerine bağlanarak enzimlerin aktivitelerini etkilerler. Anyonik yüzey aktif maddelerin enzimler üzerine etkileri büyük ölçüde gerçekleşir. Örneğin lineer alkali benzen sülfonatın farelerin

karaciğerindeki yağ dokularında birikebildiği ve enzimlerin aktivitelerini engellediği kanıtlanmıştır

Anyonik yüzey aktif maddeler çift karakterli olmaları sebebiyle canlı organizmalarda birikmeleri kolaylaşır. Negatif yüklü öncü grup elektrostatik kuvvetler sebebiyle pozitif yüklü moleküler yapılara bağlanırken; hidrofobik parça, hidrofobik kuvvetler sebebiyle, hedef organların veya organizmaların apolar kısımları ile etkileşime girer. Bunun bir sonucu olarak protein yapısı değişmekte, insan ve hayvan organizmalarında ve organlarında bulunan enzimler ve fosfolipit zarlar anyonik yüzey aktif maddelerin sebep olduğu toksik etkiler dolayısı ile fonksiyonelliklerini kaybetmektedir.

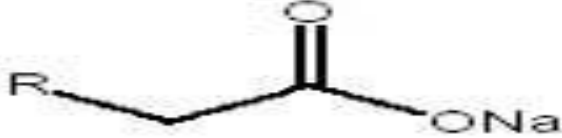
Anyonik yüzey aktif maddeler mikroorganizmalar üzerinde de etkilere sahiptirler. Anyonik bir yüzey aktif madde olan SDS'nin cyanobacterium *Gloeocapsa*'nın büyümesi ve azot sabitleme kapasitesi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. 50 ppm SDS konsantrasyonunda çoğalma ve azot sabitleme yeteneğinin kaybolduğu görülmüştür [Ece M. 2005]

Anyonik yüzey aktif maddeler algler üzerine de toksik etkiler yaparlar. Toksik etkiler, yüzey aktif maddenin tipine ve türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bir tür su yasemini olan *Lemna minor* L. üzerindeki etkisi büyük ölçüde konsantrasyona bağlıdır. SDS düşük konsantrasyonlar da çoğalmayı hızlandırırken yüksek konsantrasyonlarda ise inhibe etmekte ve birikim yapmaktadır.

Lineer alkali benzen sülfonat, toprakta yaşayan Collembolan *Folsamia fimetaria*'nın gelişmesini inhibe edebilir. SDS'nin LC50 değeri çeşitli haliç kabukluları için belirlenmiştir. Belirlenen veriler, kabukluların SDS' a olan duyarlılıklarının büyük çeşitlilik gösterdiğini açıklamaktadır (mavi yengeç *Callinectes sapidus* için 9.8 mg/L, çin karidesi için 34 mg/L ve mysid'ler için ise 48 mg/L) (Ece M. 2005)

Anyonik yüzey aktif maddeler, başlıca çamaşır ve bulaşık temizleme sıvılarında ve şampuanlarda temizleme ve köpürme özelliklerinin çok yüksek olması sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Anyonik yüzey aktif maddeler kir ve yağları temizlemede çok iyi işlev yaparlar. Bu yüzey aktif maddeler iyonlaşarak etki

gösterirler. Suyu eklendiklerinde iyonlaşırlar ve negatif yüklü hale geçerler. Negatif yüklü yüzey aktif maddeler, pozitif yüklü partiküllere bağlanırlar. Bu yüzey aktif maddeler, anyonik grupların içinde yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımlarını ve zıt yüklü iyonları (sodyum, potasyum) barındırırlar. Bu zıt yüklü iyonların maddenin özelliğinde bir etkisi yoktur.

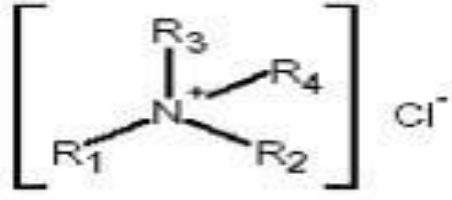


R: C10~16

Sabunların suların sertliğinden önemli ölçüde etkileniyor olması nedeniyle deterjanların gelişimiyle sabun kullanımı azalmıştır. Sabunlar, sert sularda kimyasal tortu oluşumuna sebebiyet vermektedirler. Sabun kullanımının diğer sakıncası pH değerinin 9'un üzerine çıkmasıdır (bazı solüsyonlar çeşitli endüstriyel proseslerde yan etkilere sebep olmaktadır). Ayrıca asidik çözeltiler içerisinde bulduklarında çözünmeyen yağ asitlerini oluşturmaktadırlar. Bununla beraber sabun, dünya genelinde yaygın kullanıma sahip yüzey aktif maddesidir. Sabun, Avrupa'da çamaşır deterjanlarında köpük düzenleyici olarak da sıklıkla kullanılmaktadır.

2.2.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler özellikle yağların gideriminde etkilidir. Katyonik yüzey aktif maddeler solüsyon içerisinde iyonlara ayrıştıklarında pozitif yük ile yüklenirler. Bu tip yüzey aktif maddeler kimyasal özellikleri sebebiyle çok çeşitli amaçlarla kullanıma izin vermesinden dolayı endüstriyel uygulamalarda kimyasal şartlandırıcıların ana bileşen maddesini oluştururlar. Ayrıca sert yüzeylerde sıhhi amaçlarla (dezenfektan vb.) ve banyo temizliğinde kullanılmaktadırlar. Bu maddeler katı sabunların içerisinde ve az bir miktarda da çamaşır deterjanlarında bulunmaktadırlar.



DSDMAC uzun zincirli katyonik yüzey aktif maddeler çok çeşitli yüzeylere yüksek düzeyde adsorplanma gücü sergilemektedirler.

Yüzey aktif maddeler keten, pamuk ve yün gibi doğal liflerin yüzeylerine çok güçlü şekilde adsorplanmaktadırlar. Ancak bu maddelerin sentetik liflerin üzerine adsorplanması daha düşük düzeydedir. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerinin eşit miktarlarının karıştırılması durumunda yüzeylerde adsorplanmayan ve bu sebeple de temizleme etkisi göstermeyen ürünler oluşur. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin aralarındaki reaksiyon sonucu nötral tuzlar ve suda düşük çözünürlüğe sahip diğer ürünler oluşur.

Diğer yandan küçük miktarlarda katyonik yüzey aktif maddelerin anyonik yüzey aktif maddelere eklenmesi ile deterjanların temizleme gücü arttırılabilir. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, ortamda bulunan katyonik yüzey aktif maddeleri anyonik yüzey aktif maddelere kıyasla daha az etkilerler. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, katyonik yüzey aktif maddeler ile birlikte kullanılarak özel deterjanlar da üretilebilir.

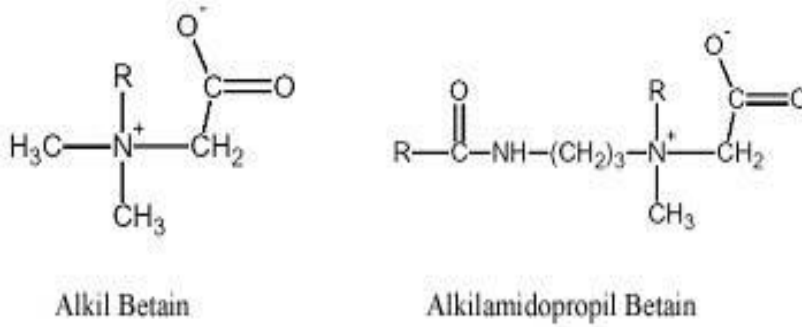
2.2.3. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler suyun sertliğine karşı dirençlidirler ve çamaşır yıkama sıvılarında yüksek miktarlarda kullanılırlar. Bu grupta en geniş kullanım alanı olan madde alkol etoksilatlardır. Anyonik yüzey aktif maddelerden farklı olarak su içerisinde iyonlaşmazlar ve bu sebeple de bir elektrik yüküne sahip değildirler.

2.2.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Bu yüzey aktif maddeler solüsyonun pH değerine bağlı olarak suda çözündüklerinde ya anyonik (negatif yüklü) ya da katyonik (pozitif yüklü) özellik gösterirler. Bu yüzey aktif madde türünün, hassasiyetin önemli olduğu bakım ürünlerinde

kullanılması uygundur. Alkali betain ya da alkali sülfobetain türlerinin muhteviyatı aynı molekülde anyonik ve katyonik grupları barındırır. İyi deterjan özelliği göstermesine rağmen nadiren çamaşır yıkama deterjanlarında kullanılırlar. Bunun sebebi maliyetin yüksek olmasıdır. Özellikle bulaşık yıkama maddelerinde kullanılırlar.



2.3.Yüzey Aktif Madde Kirliliğinin Alıcı Ortamdan Giderilmesi

Yüzey aktif maddeleri su kirliliğın kontrolü yönetmeliğı deterjan kirliliğı olarak ele almış ve atık sulardaki sınır değęerlerini şu şekilde belirtmişti[SKKY,2004]

Endüstriyel atık suların deşarj standartlarının anlatıldığı; [SKKY Madde 31, j) bendi]

Kimya sanayi sektöru; klor alkali sanayi, perborat ve diğęer bor ürünleri sanayi; zırnık üretimi ve benzerleri, boya ve mürekkep sanayi; boya ham madde ve yardımcı madde sanayi; ilaç sanayi; gübre sanayi; plastik sanayi; boru, film, hortum, kauçuk sanayi; taşıt lastiği ve lastik kaplamacılığı, tıbbi ve zirai müstahzarat sanayi (laboratuvarlar, tanenli maddeler, kozmetik); deterjan sanayii; petrokimya ve hidrokarbon üretim tesisleri, soda üretimi, karpit üretimi, baryum bileşikleri üretimi, dispers oksitler üretimi ve benzerleri gibi endüstriyel atık su kaynaklarını için belirlenen atıksu deşarj standartları ilgili yönetmelikte Tablo 14.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Su kirliliğinin kontrolü yönetmeliğinde kimya sanayi için deşarj miktarları[SKKY, Tablo 14]

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	200	100
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	150	100
Yüzey Aktif Madde	(mg/L)	10	5
Toplam Fosfor	(mg/L)	2	1
pH	-	6.9	6.9

Deterjan endüstrisi atık sularının deşarj edilmeden önce yukarıdaki parametrelere uyacak şekilde arıtılmaya tabi tutulması gerekmektedir[Argun M.,2006].Tablo 2.3.'te İSKİ atıksularının kanalizasyona deşarj limitleri verilmiştir.

Tablo 2.3. İSKİ Atıksularının Kanalizasyona Deşarj Limitleri

Parametre	İzin Verilebilir Maksimum Değer (mg/l)
Sıcaklık (°C)	40
pH	5.5–10.0
AKM	350
Yağ ve Gres	100
Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	5
COD	800
SO ₄ ⁻²	1750
Toplam Sülfür (S ⁻²)	2
Fenol	10

Toplam Azot (TN)	40
Toplam Fosfor (TP)	10
Arsenik (As)	3
Toplam Siyanür (CN ⁻)	10
Toplam Kurşun (Pb)	3
Toplam Krom (Cr)	5
Toplam Kadmiyum (Cd)	5
Toplam Civa (Hg)	1
Toplam Bakır (Cu)	10
Toplam Nikel (Ni)	10
Toplam Kalay (Sn)	5
Toplam Gümüş (Ag)	5
Bor (B)	3

2.3.1 Deterjanlar Ve Su Kirliliği

Deterjanlar, formulasyonunda ana madde olarak sentetik yüzey aktif madde yanında temizleme işlemine yardımcı kimyasal maddeler içeren temizlik mamulleridir. İçme suyu amaçlı kullanılan kuyu sularında parçalanmaz özellikte dallanmış zincire sahip ABS (Akil Benzen Sülfonatlar) molekülerine rastlanmak mümkündür. Dolayısıyla oluşan köpük problemini çözümlmek için ABD ve Avrupa’da 1964–65 yıllarında tümüyle LAS (Lineer Akil Sülfonatlar; ABS’ ye göre biyolojik olarak daha çabuk bozunan uzun zincir yapılı madde) kullanılmaya başlanmıştır ve değişik tuzluluk derecesine sahip alıcı ortam analizlerinde LAS’ın % 80–90 oranında parçalandığı, bir atık su örneğinde ise, LAS’ın 0.5 mg/lt konsantrasyonun altına 2 aylık bir periyot içinde ulaştığı, parçalanmaz ABS taşıyan aynı miktardaki atık su örneğinde ise, ABS’nin 5.5 yıllık bir periyotda dahi 0.5 mg/lt’ye ulaştığı tespit edilmiştir. Aerobik arıtma tesislerinde de LAS’ın kolaylıkla parçalandığı, parçalanmayan kısmın yarattığı toksisitenin önemli miktarda olmadığı bildirilmiştir. Bu açıdan ülkemizde son yıllarda deterjan yapımında aktif madde olarak biyolojik parçalanması oldukça kolay olan LAB kullanılmaktadır. Bir diğer önemli kirletici madde de deterjanlarda katkı maddesi olarak kullanılan ve yüzey aktif maddelerin etkinliğini arttırma

özelliği olan sodyum tripoli fosfat (STPP) olup, kullanımında çeşitli kısıtlamalar ve yasaklamalar söz konusudur. Katkı maddelerinin birinci görevi suyu yumuşatmaktır[Naumczyk, Jve ark.,1996].

Bu amaçla ülkemizde yaygın olarak kullanılan STPP katkı maddesinin başlıca avantajlı yönleri;

A. Yüzey aktif maddelerinin etkinliğini arttırması

B. Kiri dağıtabilmesi

C. pH'ı ayarlayabilmesi

D. Çökelti oluşturmaması

E. Kolayca suda çözülebilmesidir.

Deterjanlar konusunda Dünya Sağlık Teşkilatı'nın önerdiği limitlere göre içme suyunda bulunabilecek anyonik deterjanlar 0.2 mg/L'yi geçmemelidir. Yine aynı kuruluşun 1984 yılında yayınladığı "İçme Suyu Kalitesi için Ana Hatlar" adlı yayında deterjanlar için sınır değeri verilmemekte, ancak içme suyunda köpük, tat ve koku meydana getirmeyecek seviyede olması gerektiği belirtilmektedir.

Sentetik deterjanların organik kısmını teşkil eden yüzey aktif maddeler genellikle kutupsal nitelik taşımayan bir hidrokarbon kısım ile kutupsal nitelikte anyonik, katyonik veya iyonik olmayan fonksiyonel bir gruptan oluşmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddelerin fonksiyonel grubu genelde sülfat veya sülfonatlar içerir ve hidrokarbon zinciri düz olduğunda tümüyle biyolojik olarak parçalanırlar.

Sucul ve karasal yaşama olan etkilerine yukarıda kısaca değinilen yüzey aktif maddelerin kaynağında bertaraf edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla çeşitli arıtma süreçleri tasarlanmış ve uygulanmıştır. Bu çalışmada anyonik yüzey aktif maddelerin giderimi için UVA-W ışığı kullanılan bir reaktör yardımıyla, Fe⁺³ ile modifiye edilmiş zeolit eşliğinde heterojen foto oksidasyonu gerçekleştirilmiştir.

Belirli bir SDS konsantrasyonu üzerinden belirli süre aralıklarında sistemden numune alınarak, bu numuneler üzerinde titrimetrik analiz metodu ile sistemin verimliliği test edilmiştir.

BÖLÜM 3

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip (hidroksil radikalleri gibi) ara ürünlerin birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlediği proseslerdir. Sularda var olan kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan çeşitli yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır. Bu yöntemlere ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, H₂O₂ ile oksidasyon, O₃ ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon, UV ışınının birlikte kullanımıyla oksidasyon örnek olarak verilebilir. Tablo 3.3.'de genel olarak çevre mühendisliğinde kullanılan kirlilik giderme metotları özet olarak verilmiştir.

İleri oksidasyon prosesleri oksidasyon proseslerine oranla daha hızlı gerçekleşir. Ticari olarak uygulanan İleri oksidasyon prosesleri (İOP) büyük çoğunluğunda UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalının üretimini yapmaktadırlar. Bu teknolojiler de genel olarak homojen ve heterojen prosesler olarak da ikiye ayrılmaktadır. İleri oksidasyon teknolojileriyle arıtma işlemlerinde hedef, organik kirleticilerin parçalanmasının yanı sıra tam mineralizasyonunda sağlanması için de yeterli zamanın elde edilmesidir. İleri oksidasyon proseslerini şu şekilde sıralayabiliriz;

Tablo 3.1. İleri oksidasyon prosesleri çeşitleri [Andreozzi ve ark. 1999, Munter 2001]

H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	Fenton
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	Fenton Benzeri
H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Fe ⁺³) /UV	Foto Fenton
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	Oksalat
Mn ⁺²	Okzalik asit / Ozon
TiO ₂ /hv/O ₂	Fotokataliz
O ₃	Yüksek pH'ta ozonlama > 8.5
O ₃ / H ₂ O ₂	Peroxone
O ₃ / UV	

H ₂ O ₂ /UV
O ₃ / H ₂ O ₂ /UV
Ultrasound
Ultrasound / O ₃
Ultrasound/ H ₂ O ₂
Sono fotokatalitik oksidasyon

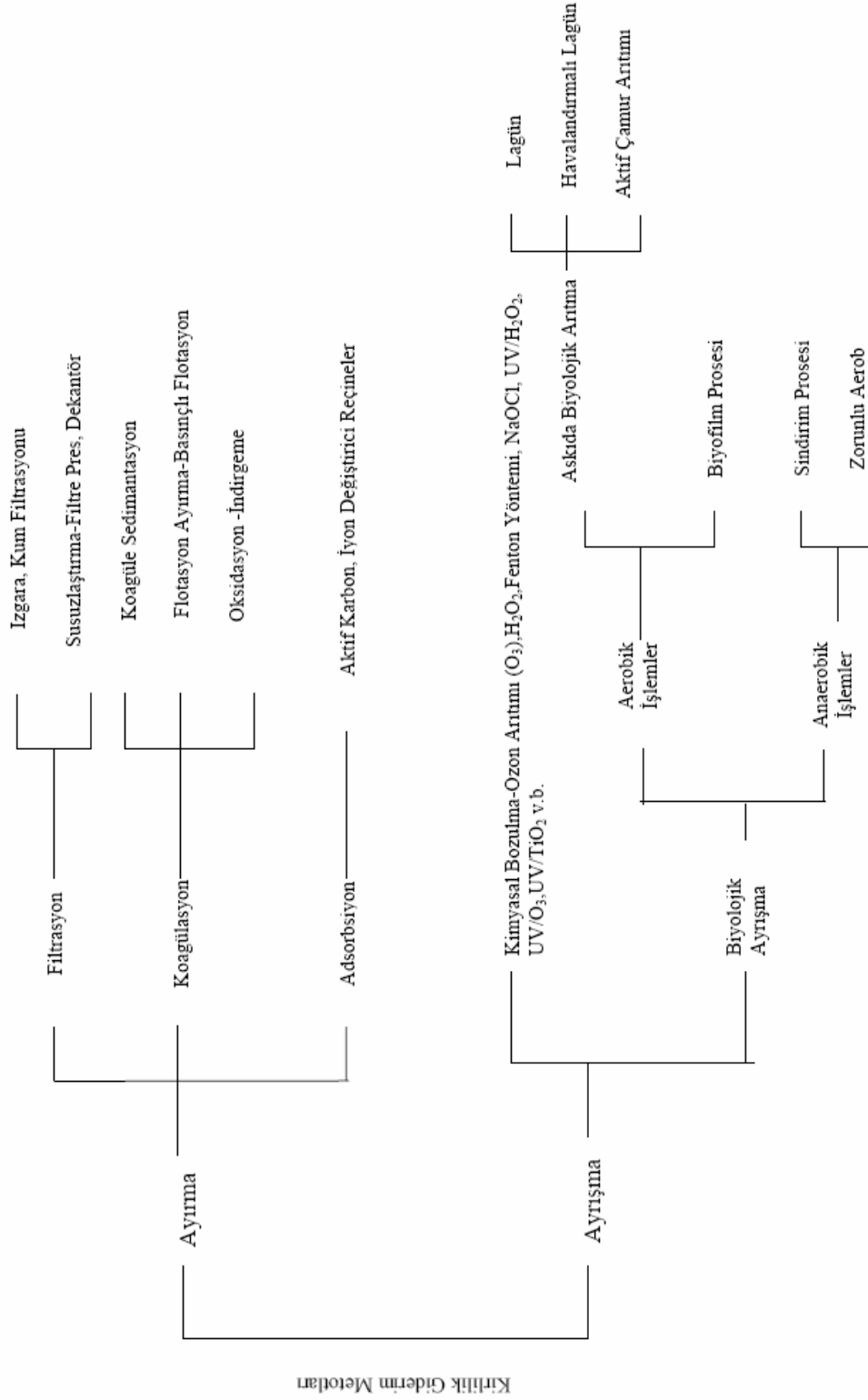
İleri oksidasyon prosesleri, atık su arıtımında kullanılan en etkili yöntemlerdendir [Huang ve ark.1993]. Bu sistemler serbest radikaller de oluşturur. (H₂O,OH) Hidroksil radikali (OH^{*}) oldukça agresif ve reaktif bir yapıya sahiptir. Sulu ortamda reaksiyona girdiği organik ve inorganik maddelere karşı güçlü bir oksidanttır [Legrini ve ark, 1993].

Tablo 3.2. Kimyasal oksidanların bağıl gücü

Kimyasal oksidasyonların bağıl gücü		
Bileşik	Oksidasyon Potansiyeli(volt)	Oksitleme gücü (Cl ₂ =1.0)
Hidroksil Radikalleri	2.80	2.1
Sülfat Radikalleri	2.6	1.9
Ozon	2.1	1.5
Hidrojen Peroksit	1.8	1.3
Permanganat	1.7	1.2
Klorindioksit	1.5	1.1
Klorin	1.4	1
Oksijen	1.2	0.9
Bromin	1.1	0.8
İyodin	0.76	0.54

Bu radikaller UV radyasyonunun ozon ve H₂O₂ ile olan kombinasyonu ve foto kataliz reaksiyonları ile kompakt bir formda oluşmaktadır [Venkatadri ve Peters RW 1993].

Tablo 3.3. Atıksuların arıtım yöntemleri [Inoue 2000]



3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Organik kirleticilerden atık suyun iyileştirilmesi ozon veya hidrojen peroksit gibi oksitleyicileri kullanarak çözülmüş karbonlu türleri yakacak bazı oksidasyon proseslerini gerektirir. Su ve atık su uygulamalarında oksidasyon; oksijen, ozon, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit gibi oksitleyici kimyasalların kullanılması sonucu kirleticinin daha oksijenli bir forma dönüştürülmesi işlemine verilen genel addır.

Oksidasyon prosesi tam olarak tamamlanması durumunda kirleticiler genellikle CO_2 ve H_2O 'ya indirgenmektedirler. Buna karşın, endüstriyel atıkların arıtımı uygulamalarında atıkların tam olarak oksidasyonunun tamamlanması çok pratik değildir. Ancak ileri oksidasyon proseslerinde çok yüksek oksidasyon hızlarına sahip oksitleyici radikallerin üretiminin başarılması durumunda tam olarak kirleticilerin stabilizasyonu mümkün olabilmektedir.

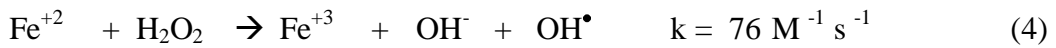
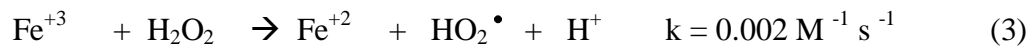
Kirleticilerin stabilizasyonu, maddenin doğrudan fotolizi ya da oluşturulan geçici radikaller (süper peroksit, hidroksil, karbonat radikalleri) ile reaksiyonu şeklinde olabilmektedir. OH^\bullet radikali biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme ve bu bileşikleri CO_2 ve H_2O 'ya mineralize etme özelliğine sahip seçici olmayan bir radikaldir [Andreozzi, 1999].

İleri oksidasyon prosesleri arasında yer alan fotokatalitik oksidasyon şu şekilde gerçekleşir. Katalizör hem zeminin substratı hem de uyarılmış durum veya ilk foto ürün ile birbirini etkileyerek foto reaksiyonu hızlandırabilir.

Henüz ticari bir geçerliliği olmamasına rağmen, fotokatalitik proses akarsudaki atıklarda çözülmüş organikler ve bakteriyel cisimlerin yıkımı geleneksel su arıtma metotlarına alternatif sağlar.

Ultraviyole ışık ve oksidant çalıştırarak homojen veya hava yarı iletken partiküller (foto katalizör) ve ultraviyole radyasyon kullanarak heterojen proses olabilir [Serpone,2005].

Organik maddenin oksidasyonu için Fe^{+2} / H_2O_2 (fenton reaktanı) ve Fe^{+3} / H_2O_2 (Fenton–benzeri reaktan) proseslerinden yararlanabileceği ispatlanmıştır [Ghiselli ve ark,2004]. Bununla birlikte Fe^{+3} 'ün H_2O_2 karşı reaksiyon ilgisinin düşük olduğundan, Fe^{+3} / H_2O_2 reaktanı ile organik maddenin ilk bozunma hızının, Fe^{+2} / H_2O_2 göre çok yavaş olduğu bulunmuştur. Işıksız ve sudan başka kompleks oluşturan ligandların bulunmadığı ortamda H_2O_2 ayrışması sonucu HO_2^{\bullet} (hidroperoksil) ve OH^{\bullet} radikalleri oluşur. [Barbara, 2002]

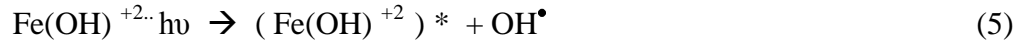


Fe^{+2} / H_2O_2 ve Fe^{+3} / H_2O_2 reaktanları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlanmaz. Kullanılan H_2O_2 miktarına göre % 40- 60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir [Ghiselli ve ark. 2004].

Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir. H_2O_2 ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir [Ana, 2004].

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. $Fe^{+2} / H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton) ve $Fe^{+3} / H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton–benzeri) reaktanları ile organik kirleticilerin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli derecede arttırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir [Antonio ve ark,2004]. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle 5 no'lu reaksiyonda görüldüğü üzere daha

fazla OH[•] radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak Fe⁺²,ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe⁺³,ye yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe⁺² / Fe⁺³ iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır [Lu Ming Cuhng ve ark, 2004].



Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden başlıca faktörler; atıksuyunun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe⁺², Fe⁺³ ve H₂O₂ konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır.

İleri oksidasyon prosesleri kullanılan katalizör tipine göre homojen ve heterojen foto kataliz olmak üzere iki bölümde incelenir

3.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton reaktifinin fenol, yüzey aktif maddeler ve boyalar gibi atıksu içindeki toksik organik bileşikleri yok edebileceği kanıtlanmıştır. Fenton reaktifi ile OH[•] radikallerinin üretimi Fe⁺² tuzlarına H₂O₂'nin eklenmesiyle meydana gelir [Deng ve ark, 2000].



Bu proses gerektiren OH[•] radikalleri üretiminin özel reaktifler ve özel mekanizma gerektirmeyen en basit bir yöntemidir. Demirin düşük maliyetli ve kolay bulunan bir maden olması sebebiyle atıksu arıtımı için bu reaktif oksidasyon sistemleri için cazip ve kolaydır.

Sistem bazen de pH'ın (2.7 – 2.8) düşük olduğu değerlerde Fe⁺³,den Fe⁺²,ye (Fenton – benzeri)



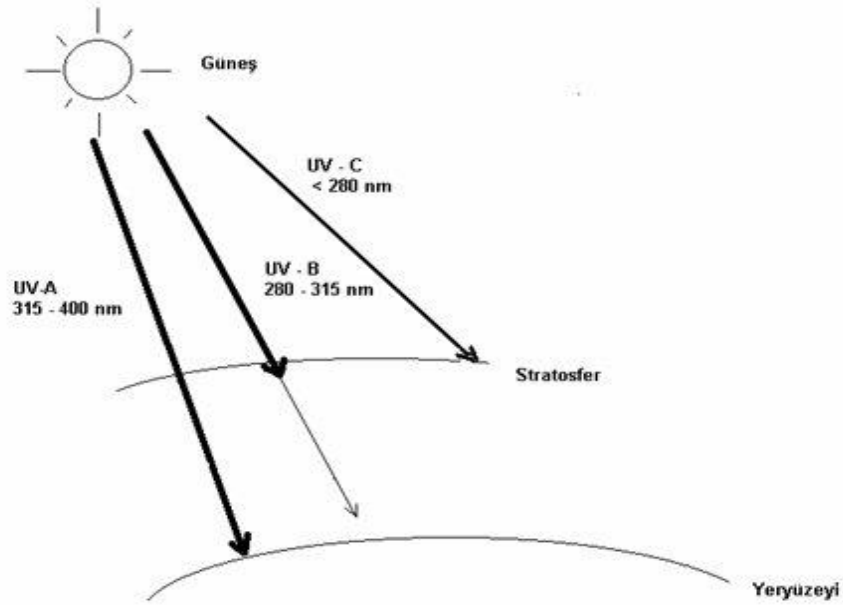
redüksiyonu ile sonuçlanabilir. Bu şartlarda demir gerçek katalizör gibi düşünülebilir [Bossman ve ark, 1998].

3.1.2. UV Işını İle Bağıntılı Sistemler

UV ışını bağ kırılması ve serbest radikal oluşumuyla ilgili organik molekülleri parçalayabilmekte ancak reaksiyon çok yavaş gerçekleşmektedir. UV ışını oksidantların disosiasyonuna ve oldukça reaktif OH• oluşmasına neden olduğundan yüksek enerjili UV ışını 254 nm ile H₂O₂, O₃ gibi oksidantların birlikte kullanılması mümkündür. UV ışını ve çeşitli oksidantların birlikte kullanılması refrakter organiklerin parçalanmasında kullanılmaktadır. Fenton tepkime ortamı UV ışınlarıyla ışınlandığı takdirde en etkili oksidasyon yöntemi olmaktadır [Irmak, 2000].

3.1.2.1. UV İle Oksidasyon

Ultraviyole elektromanyetik spektrumun görünür ışıktan daha kısa dalga boylu olan belli bir parçasını oluşturur. UV ışınlar genel olarak 3 bölümde incelenebilir. Bunlar dalga boylarına göre sırasıyla UV-A,UV-B ve UV-C olmak üzere üçe ayrılır [Hester ve Harrison,2000]

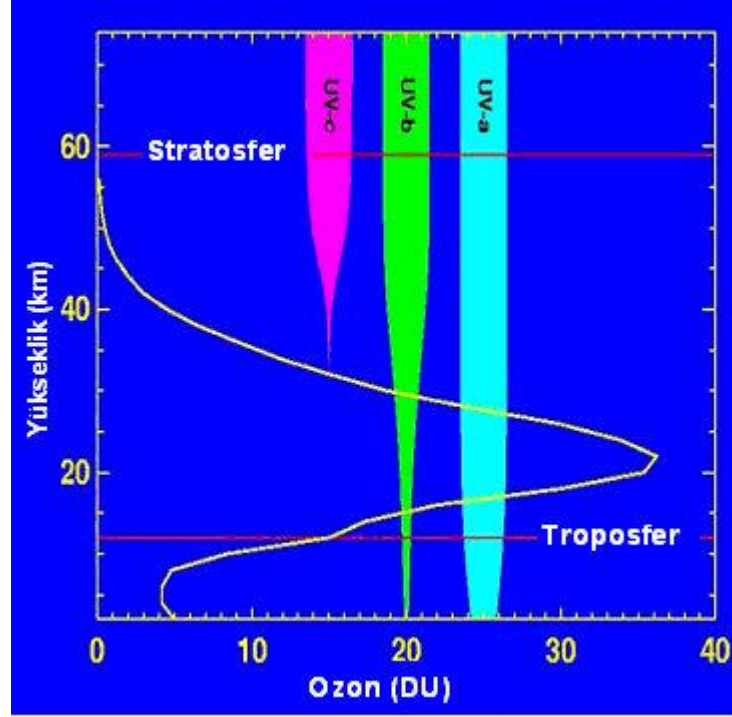


Şekil 3. 1.Ultraviyole radyasyon ve atmosfer etkileşimi

UVA : Dalga boyu 315–400 nm (nanometre) arasında olan ultraviyole radyasyondur. UV-A stratosfer tabakasını geçerek yere kadar ulaşır. Derinin daha alt kısımlarına kadar etki yaparak, öncelikle cildin koyulaşmasına neden olmaktadır. Ayrıca deri kanserinin gelişimini de artırmaktadır.

UVB : Dalga boyu 280–315 nm arasında olan ultraviyole radyasyondur. Atmosferdeki stratosferik ozonun konsantrasyonuna bağlı olarak değişik oranlarda yer yüzeyine ulaşır. Uzun süre maruz kalındığında tüm canlılar için zararlı etkiye sahiptir.

UVC : Dalga boyu 280 nm'den daha az olan ultraviyole radyasyondur. UV radyasyonun en tehlikeli kısmı olup, tamamı atmosferdeki ozon ve oksijen tarafından emilir.



Şekil 3.2. Ultraviyole radyasyon bileşenleri ve ozon [Hrvoje ve Natalija,2006]

İnsan ve canlı yaşamında hayati önem taşıyan suyun gelecekteki durumu konusunda kuşklar bulunmaktadır. Günümüzde endüstrinin insan yaşamına getirdiği kolaylıkların ve faydaların yanı sıra sularda meydana getirdiği kirlenme yoğunluğunun neticesinde organik ve inorganik maddeler ile kirlenmektedir.

Hidrosfer, dünya yüzeyinin %73'ünü kaplamaktadır. Toplam su miktarının büyük bir kısmı atmosfer, biyosfer, okyanus ve kıtalar arasında yayılmıştır. Okyanus; su kütlesinin büyük miktarını oluşturmaktadır, tahminen 1.37×10^{21} kg bu değer yaklaşık olarak dünyadaki suyun %97'sidir. Bu değer; toplam saf suyun %3 'nü kutuplardaki buzullar ve %79'nu kristaller oluşturmaktadır. Saf su kaynağının %20'si yeraltı sularında bulunmaktadır ve %1 yüzey suları olarak kabul edilen biomass, nehirler, göller ve atmosferdeki su buharı olarak yayılmıştır. Suyun geniş bir kütlesi kimyasal ve mikrobiyal nitelikli değerde oluşmaktadır. Bu suları arıtmak için endüstriyel atıksu işlemleri teknolojisinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu sebeple European Environmental Agency (EEA) kurulmuş ve Avrupa ülkelerinde su yönetimini kullanılabilir kaynaklarının düzenlenmesi ve denetlenmesi sağlanmıştır.

Doğal yaşamı POP (dayanıklı organik kirleticiler)dönüşümleri etkiler. Bu durum için UNEP (United Nationals Enviroment Programs)'le görüşüldü. Bu görüşmeler neticesinde POP içeren bileşikler endüstride yasaklanmıştır. Bu yasak olan bileşikler bir tablo haline getirilerek yayınlanmıştır. Bunlardan bazıları klorlu organik bileşikler, DDT, PCB, poly dibenzo-p-dioxins (PCDD), (PCDF) –poly chlorinated dibenzofurans vs [Ece, 2005]. Bu maddeler kalıcı, zehirli ve yarı uçucu bileşikler olarak adlandırılır. AOP tekniğinin başlangıcında POP'ların ve diğer yüzey aktif maddelerin parçalanması gerçekleşir ve en etkili parçalanma tekniğidir. Mikro kirlilik içeren çözeltide; su gazlarının içindeki iz kirleticilere dahi başlangıç noktasında maddelere tesir eden bir yöntemdir.

3.1.2.2. Madde İle UV/VIS Işımanın Etkileşimi

Nesnelerin spektrumlarıyla olan ilişkisini kapsayan bir bilim olan foto bilim birçok alt dallara ayrılır. Foto kimya, foto fizik, foto biyoloji, foto ilaç bunlardan birkaçıdır [Birgül, 2006]. Foto kimya nesnelerin karakteristiği UV ışımayla olan etkileşiminin değişimlerini yorumlayan bir bilim dalıdır [Slokar ve Marachal,1998]. Foton, adsorplama, elektron transferi gibi olan olaylar ise foto fizik kısmına girmektedir. UV ışıma ve ışık; fotonların davranışlarına bağlı olarak; özel temizleme ajanı olmasına, elektron taşıyıcı olmasına ve farklı davranışlarına göre sınıflandırılır [Serpone,2005].

UV/VIS ışımayla maddenin etkileşimi atom ya da molekülün elektron orbital kabuğunu ilgilendiren bir sonuçtur [Baysal ve ark. 1986]. Bu durum şöyle açıklanmaktadır; atomun yada molekülün kendi yörüngesinde hareket eden elektron (e) ışımanın etkisiyle kendi yörüngesini terk edecek kadar bir enerji kazanır; bu enerjisiyle birlikte molekül orbital kuramına göre elektron(e) bir üst kademeye (karşıt bağ orbitali) geçerek atomun yada molekülün aktif hale yani radikal hale gelmesini sağlamış olmaktadır [Slokar ve Marachal, 1998]. Sonuçta karşıt bağ orbitaline geçmiş olan elektron (e) belli bir süre sonra ışıma yaparak eski yerine geri dönecektir dönerken aldığı enerjiyi geri yayar bu enerjiye elektro magnetik dalga denmektedir [Huang ve ark, 1993].

Bu gerçek UV/VIS ışımının kullanmasını sağlamıştır. Elektromagnetik ışıma foton akımı olarak düşünölebilmektedir.

Elektronik sabit durum → elektronik olarak etkilenmiş durum

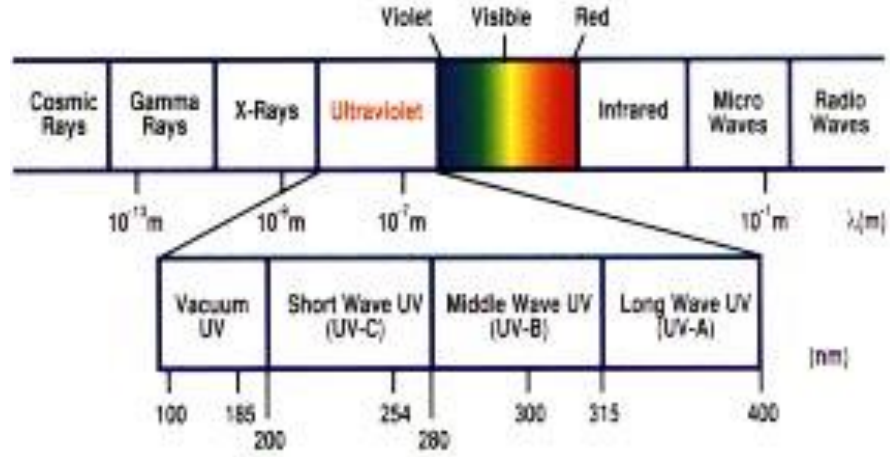
Molekül⁰ + foton → Molekül*

Foto kimyasal

Foto fiziksel proseslerin sonucu → molekül* oluşur.

Foto biyolojik

Dalga boyu aralığı; sıvı ya da gaz fazındaki organik ve inorganik moleküllerin adsorplama kapasitesiyle tanımlanmaktadır [İdil ve Filiz, 2004]. Elektromagnetik spektrumun fotokimyasal aktivite bölgesi 5 bant aralığına bölünmüştür. Bunlar; UV(VUV), UV-C, UV-B, UV-A ve VİS bölgeleridir. UV spektral bölgelerin farklı etki alanları bulunmaktadır. UV-B bölgesi λ 280 –320nm arasında bulunmaktadır. γ – ışınması, χ – ray, VUV iyonlaşmanın elektromagnetik ışınması yüksek enerjilidir. Foto iyonlaşma; molekülde elektron çıkartılmasıdır. VUV spektroskopik ölçümü 200nm'e denk gelmektedir. Gaz formundaki moleküller bu nm de ışınmayı absorplayamazlar fakat çözeltideki organik moleküller tarafından VUV ışınması absorplanır ve bu organik maddeler için seçicidir [Kang ve Hwang, 2000]. UV-C ışınmasını absorplayan organizmadaki hücreler ciddi mutasyona uğrar ya da ölmektedir. UV-C bakterilerin, mikroorganizmaların, virüslerin yaşamsal faaliyetlerini engellediğinden dezenfeksiyon için kullanılır. Oksijen ve ozonun absorplama etkisiyle UV-C ve VUV ışınması yeryüzüne ulaşmaz, UV-B ve UV-A ışınması yeryüzüne ulaşmaktadır ve bu ışınlar kansere, güneş yanıklarına sebep olmaktadır. VIS bölge ise, fotosentezin biyolojik yaşamın gerçekleştiği bölgedir. Atomlar kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak molekülleri oluşturmaktadırlar. Poliatomik moleküllerde; kimyasal bağlarla atomlarının birleşmesinden kütle merkezi oluşturulur, bu kütle merkezinin titreşim hareketleriyle IR absorplaması olmaktadır [Kara ve Bektaş, 2004]. Bu olayla zararlı ışınlar absorblanmış olur.



Şekil 3.3. Elektromanyetik Spektrum



Şekil 3.4. Gün ışığı spektrumu

Tablo 3.4. Fotokimyasal olarak 400 nm dalga boyunun aşağısına dağılan dalga boyuyla ilişkili bağıl spektral dağılımı

Dalga boyu aralığı	$E_{ex}=1367W m^{-2}$ uyan bağıl değerler
315-400 (UVA)	7%
280-315 (UVB)	1.5 %
< 280 (UVC)	0.5%

Ortalama yeryüzüne ulaşan ışımaya: güneş emisyonunun toplam dalga boyunda dağılan E_{ex} 'in üzerindeki yayılımının bir parçasına uymaktadır. Bu değer uydu içindeki cihazlardan geçerek radyolojik olarak tanımlanabilir. Buna solar sabitte denir, kaynakla arasındaki mesafe ve yayılım arasındaki ilişkiye bağlı olarak tanımlanır kare kuralına bağlı olarak hesaplanmaktadır [Kusic ve Koprivanac, 2006].

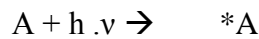
3.3.3. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar

10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışınların neden olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına fotokimya, meydana gelen kimyasal tepkimelere de fotokimyasal reaksiyon denir [Koltuksuz, 2002].

Bazı özel fotokimyasal reaksiyonlara özel adlar verilmiştir. Örneğin; moleküllerin ayrışması ile sonuçlanan tepkimelere fotoliz, izomerleşme ile sonuçlananlara foto izomerizasyon, bitkiler tarafından güneş ışınları etkisiyle CO_2 ve sudan karbonhidratların sentezlenmesine ise fotosentez denir.

Bir ışın demeti çok sayıdaki tanecikten meydana gelir. Bu taneciklere foton, enerji paketleri veya enerji kuantumları denir. Elektromanyetik ışınım; fotonların akışı olarak düşünülebilir. Elektromanyetik ışımaya, dalga niteliğinin yanı sıra parçacık niteliği de gösterir. Parçacık (foton) kütleyle sahip değildir. Ancak, $h\nu$ kadar bir enerjiye sahiptir ve ışının frekansı ile artar. Buradan, frekans ile dalga boyu arasındaki ilişkinin $\nu=c/\lambda$ olduğu düşünülürse, ışının enerjisinin dalga boyu ile ters orantılı olduğu görülür. Burada; h , Planck sabiti olarak bilinen ve doğanın temel sabitlerinden biri olan $6,626 \cdot 10^{-34}$ j.s sayısı, c ışık hızı olup değeri $3 \cdot 10^{10}$ cm/s dir. Radyo dalgaları gibi düşük frekanslı elektromanyetik ışın türlerinde foton enerjisi çok küçüktür [Legrini ve ark, 1993]. Örneğin; 1 Mhz için $6,6 \cdot 10^{-28}$ J = $4 \cdot 10^{-9}$ eV'dur. Bu nedenle, ışının enerjisi etkili değildir, fotonların madde yapısıyla etkileşimi önemsizdir. 10^{-7} - 10^{-6} m arasındaki ışınlar için ise foton enerjisi $1,99 \cdot 10^{-18}$ J (11,2 eV) -- $1,99 \cdot 10^{-19}$ J (1,12 eV) arasındadır. Avogadro sayısı kadar ışının enerjisi 10^{-7} m için $1,99 \cdot 10^{-18}$ J * $6,02 \cdot 10^{23}$ =1198 kJ (286 kcal), 10^{-6} m için ise 119,8 kJ (28,6 kcal) değerindedir. Kimyasal bir bağın koparılması için örneğin; Br_2 molekülünde Br-Br bağı için 190 kJmol^{-1} , CH_4 molekülünde C-H bağı için

416kJmol⁻¹ olduğu düşünülürse 10⁻⁷-10⁻⁶ m dalga boyu aralığı fotokimyasal reaksiyonlar için yeterlidir. Bu nedenle, fotokimya alanında bağ enerjisini veya bir molekülde atomlar arasındaki bir bağı koparmak için gereken enerji 3.1015 Hz ile 3.1014 Hz frekans bölgesine karşılık gelen 10⁻⁷-10⁻⁶ m dalga boyu aralığındaki ışıklardan sağlanır. Fotokimyasal değişim, moleküller içindeki bağların gerçekten koparılmasına veya esas itibariyle bağların gevşetilmesine neden olur. Işık madde üzerine farklı şekillerde etki edebilir. Madde ile ışığın etkileşme olayı kırılma, yansıma, dağılma ve absorplama şeklinde olur. Kırılma, yansıma ve dağılma etkileşimlerinde ışının enerjisi korunur ve moleküllere aktarılmaz. Absorplama olarak ise ışının enerjisi moleküllere aktarılır. Moleküllerle ışığın etkileşimi genellikle bir fotonla bir molekülün etkileşimi şeklindedir. Bu etkileşim, genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir [Lu MingChun, 2004].



Burada, A temel enerji seviyesindeki molekülü, h.v absorplanan fotonu ve *A uyarılmış molekülü gösterir. Bir molekül temel elektronik seviyeden uyarılmış seviyeye h.v foton enerjisini alarak geçer. Bu enerjiye temel hal ile uyarılmış hal arasındaki boşluk (geçiş) enerjisi denir. Bu boşluk enerjisi, genellikle organik ve inorganik moleküller için görünür ve ultraviyole bölgesindeki ışıklara karşılık gelmektedir. Uyarılan bir molekül 10⁻⁸s gibi çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel haline döner [Malliou ve Malamis, 1992].

Fotokimyasal reaksiyonlar, foto katalizörler kullanılarak hızlandırılabilmektedir [Merta ve Stenius, 1999]. Eğer bir molekül ışığı absorplayamıyorsa veya uyarılmış hali tepkimeye giremeyecek kadar kısa ömürlü ise fotokimyasal prosese aracılık yapması için foto uyarıcı olarak adlandırılan maddeler ortama ilave edilir. Işın enerjisini doğrudan alamayan molekül kolay uyarılabilen foto uyarıcı molekülün aldığı enerji ile aktifleşerek tepkimeye girer. Foto uyarıcılar absorplanan ışının etkilerini artırır ve ışın enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümünde etkin rol oynar [Lu ve ark, 2004]. Foto katalizörlerin bu özelliğinin, örneğin kömürlerin fotokimyasal sıvılaştırılması işleminde sıvı ürün verimini arttırabileceği düşüncesiyle, foto uyarıcı olarak adlandırılan yarı iletken maddeler (TiO₂, ZnO) kömürün fotokimyasal reaksiyon ortamında katalizör olarak kullanılmıştır.

Literatürdeki fotokimyasal çalışmalar genellikle endüstriyel atık sulardaki organik maddelerin giderilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Tarım ilaçları, petrokimya tesisleri, tekstil, kağıt gibi endüstri dallarının atıkları, toksik maddelerin kaza sonucu dökülmesi yada bu maddelerin depolandığı alanların yetersiz koşullarda olması sebebiyle kirlilikler oluşmaktadır. Biyolojik yollarla bozunması güç olan bu kimyasallardan bazıları ekolojik sistemde uzun süre bozunmadan kalmakta ve insan sağlığı ile suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkilemektedir [Naumczyk,1996].

3.1.3. H₂O₂ Fotolizi

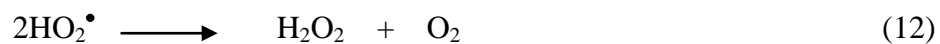
H₂O₂'nin asidik ve nötral çözeltilerinin ışınlanmasıyla birincil foto ürün olarak hidroksil radikalleri oluşur. Bu proses 280 nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H₂O₂ içeren kirletici solüsyonunun ışınmasından etkilenmektedir. Bu, H₂O₂'nin homolitik ayrılmasına neden olur [Legrini ve ark, 1993].



İkincil foto ürün olarak HO₂[•] oluşabilir.



Sulu çözeltide, su moleküllerinin kafes etkisi birinci kuantum verimi 0.5'te azaltılır. H₂O₂'nin kendisi OH[•] radikallerinden etkilendiği için



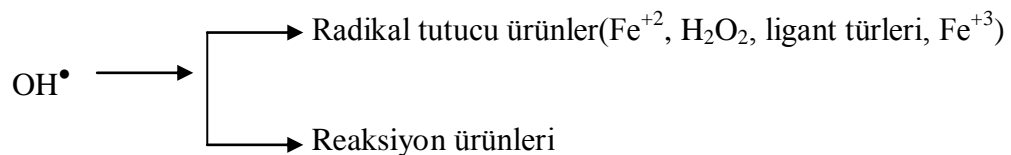
kuantum verimi 1 olur.

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254 nm’de $18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan H_2O_2 ’nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu H_2O_2 ’nin fotoliz oranı pH’a bağlı olarak ve daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman artacağı bulundu. Bu, aslında 254nm’de $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan HO_2^- peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [Tanaka ve ark, 2000].

3.1.4. Foto Fenton Prosesleri

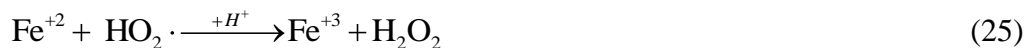
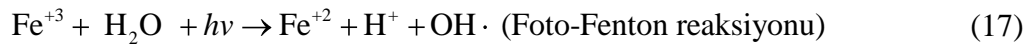
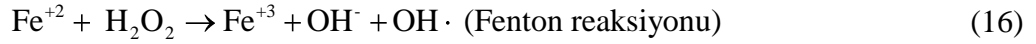
Fenton Fenton benzeri reaktifler ile organik kirleticilerin degradasyon oranı UV–VIS ışıkla aydınlatma ile kuvvetli bir şekilde hızlanmaktadır. Bu, 300 nm’den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV–VIS ışık aydınlatması ile avantajı olan Fenton prosesinin çoğalmasındır. Bu şartlarda Fe^{+3} komplekslerinin fotolizi Fe^{+2} ’nin yeniden üretimine

ve H_2O_2 ’nin varlığından dolayı Fenton reaksiyonlarının meydana gelmesine olanak tanır. Araştırmacılar tarafından bu proseslere pek çok çalışma ayrılmasına rağmen endüstriyel uygulamalarında yetersiz göstergeler bulunmaktadır. Fenton prosesleri uygulaması sıkı pH kontrolü gerektirir ve çamurlar ilgili boşaltma problemleri oluşturabilir [Houas ve ark, 2001].



Fe(III) Ln =Fe⁺³ 'ün Foto reaktif kompleksleri

Foto Fenton reaksiyon mekanizması demir ve hidrojen peroksidin OH[•] radikalleri oluşturmak üzere inorganik termal ve fotokimyasal reaksiyon adımlarını ve OH[•] radikallerinin bozunmasını kapsar. Olası reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.





3.1.4.1. Fotofenton Proses Çalışmaları

Fenton prosesleriyle yapılan çalışmaların yoğunluğunu boya oluşturmaktadır. Boyayı asidik koşullar altında Fe^{+2} ve H_2O_2 ile karıştırdığımızda ortamda çok fazla OH^\cdot radikali oluşacaktır. Oluşan bu OH^\cdot radikali ortamdaki organik maddelerle tepkimeye girerek ve bir bozunma gerçekleştirmektedir. Bu çalışma 20 ticari boya maddesi üzerinde yapılmıştır. Bu boya çeşitleri 6 tane olup sırasıyla; asidik, reaktif, direkt, katyonik, disperse, fiçı boyasıdır. Kimyasal yapılarında azo, triaril metan, heterosiklik, phthalocyaninedir. Boya proseslerinde fenton prosesleriyle % 87, % 100'e varan renk giderim verimi sağlanmaktadır [Bandara ve ark, 1996]

3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

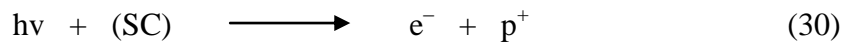
3.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri

Heterojen foto katalizi hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, $\text{O}_2^{18} - \text{O}_2^{16}$ ve döteryum – alkan izotopik değişimi, metal birikimi, su toksikliğini giderme, gazlı kirletici giderimi vs. reaksiyonların büyük değişikliğini içeren bir düzendir. Heterojen foto kataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen katalizde ise bütün proses beş bağımsız aşamaya ayrılabilir [Wang, 2000].

1. Akışkan faz içinde yüzeye reaktiflerin transferi
2. Reaktiflerden en az birinin adsorpsiyonu
3. Adsorplanmış faz içinde reaksiyon
4. Ürünün desorpsiyonu
5. Ara yüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneğiyle olur [Kim ve Vogelpohl , 1998].

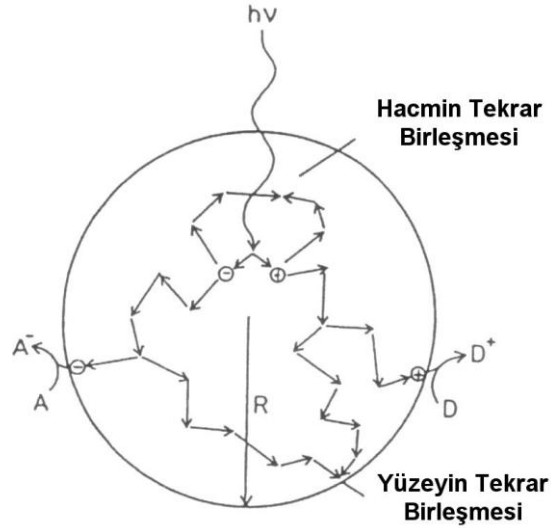
Chalcogenide tipli yarı iletken katalizör (SC) (oksitler –TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂,– veya sülfidler –CdS, ZnS,...–) enerjinin eşit veya band – delik enerjilerinden E_G (hv ≥ E_G) daha büyük olan fotonlarla birlikte aydınlatıldığı zaman bu fotonların absorpsiyonu ve iletim bandında serbest foto elektronlara ve değerlik bandında ışıl deliklere ayrıldığı elektron – delik çiftlerinin hacminde oluşumu vardır. Eş zamanlı olarak akışkan bir faz (gaz veya sıvı) varlığında spontene adsorpsiyon meydana gelir ve her biri adsorbantın redoks potansiyele (veya enerji seviyesine) göre elektron transferi alıcı moleküllere doğru ilerler, oysa pozitif ışıl delikler verici moleküllere iletilir (aslında delik transferi katıda vericiden bir elektronun ayrılmasına benzer) [Yamazaki ve ark, 2001].



Sonradan oluşan herbir iyon ara ürünleri ve final ürünlerini oluşturmak için reaksiyona girer. Reaksiyonların bir sonucu olarak katalizörün fotonik uyarılması tüm katalitik sistemin aktivasyonunun başlangıç aşaması olarak görünür. O yüzden etkili foton bir reaktif gibi ve foton akışı özel akışkan faz, elektro magnetik faz gibi düşünülmesi zorunludur. Foton enerjisi reaktiflere değil katalizörün absorpsiyonuna uyarlanır. Prosesin aktivasyonu katı ile uyarılmayı kontrol eder, fakat reaktiflerle bunu kontrol etmez.



Burada N nötr merkezi ve E ışığın (hv' ≤ hv) biçimi veya sıcaklık altında bırakılan enerjidir [Shen ve Kub, 2002].

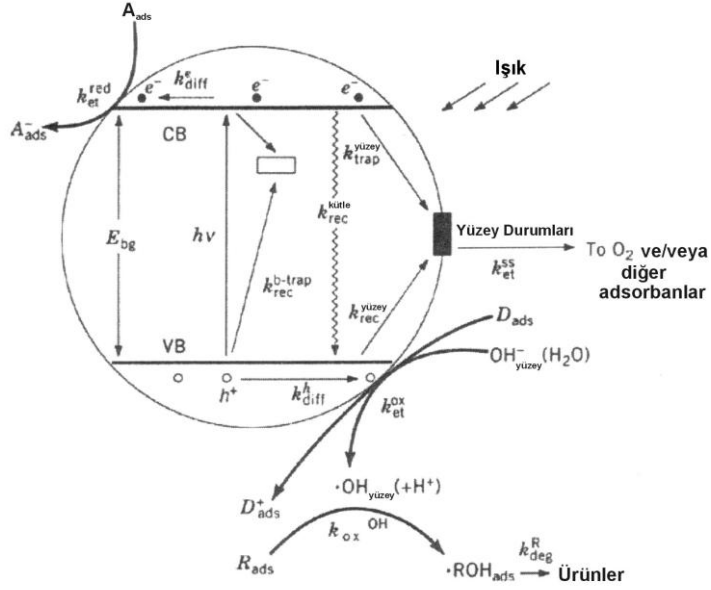


Şekil 3.2. Alıcı(A) ve Verici(D) Moleküllerin varlığında titanyum dioksitin küresel partikülü içinde elektronların durumu ve delikler

Heterojen foto oksidasyon örneğın titanyum dioksit TiO_2 , çınko oksit ZnO veya kadmiyum sülfıt CdS gibi yarı iletken (SC) foto katalizörün ışınmasına dayalı bir teknolojidir. Yarı iletken materyaller metaller ve yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenlik özelliklerine ve dolu değerklik bandı ve iletım bandı arasında dar enerji deliklerine (bant deliğı) sahiptir.

Bir takım elektronik ve fotokimyasal prosesler yarı iletkenin bant delik uyarılmasını takip ederek oluşur. Şekil 3.2.'de foto kimyasal ve foto fiziksel olayların sırasını ve çözeltiyle temasta SC partikülünün yüzeyinde oluşabilen olası redoks reaksiyonlarını göstermektedir. Yarı iletkenin band deliğine (E_{bg}) eşit veya daha büyük ışık enerjisinin absorpsiyonu değerklik bandından (VB) iletım bandına (CB) elektronların yer değıştirmesi ve değerklik bandında deliklerin oluşumu (h^+) ile sonuçlanır. Elektronların ve deliklerin son dengesiz dağılımının redüksiyonda veya adsorplanmış türlerin oksidasyon proseslerinde, yüzey gruplarında ve SC bileşenlerde artış verdiği yüzeyde hızlı difüzyon ile rekabet halinde bu şarj iletkenleri radyasyon veya radyasyonsuz tekrar birleşirler. Bu proseslerin verimi büyük ölçüde beş faktörle saptanır [Yamazaki ve ark, 2001].

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



Şekil 3.1. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} oranlarında redüksiyon (A_{ads}) ve oksidasyona (D_{ads}) uğrama yeteneği olan yarı iletken partikül yüzeyi üzerinde adsorplanmış kimyasal türlerin A_{ads} ve D_{ads} gösterildiği yarı iletken kümesindeki fotofiziksel ve fotokimyasal prosesler

İndis et=elektron transferidir. Diğer reaksiyon oranları reaksiyona uğrayan türlere göre adlandırılır. Örneğin k^{OH} . İndisler diff, deg, ox, rec ve trap sırasıyla difüzyon prosesi, degradasyon, oksidasyon, tekrar birleşme ve tutma ile ilgilidir. E_{bg} =band delik enerjisi; CB ve VB sırasıyla yarı iletken iletim bandı ve değerlik bandı ile ilgilidir [Xu ve ark,2004]

Işıl üretilmiş elektronlar ve delikler ile gerçekleştirilen foto reaksiyonların tipinin termodinamik sınırlamalarını göstermek için organik grupların oksidasyonu için gösterilen redoks potansiyel alanlarıdır. Bu şekilde, A'nın redoks seviyesi yarı iletkenin CB seviyesi altında kalırsa verilen türlerin (A) redüksiyonu meydana gelir.

Benzer şekilde, D'nin oksidasyonu gerçekleştirilirse onun redoks seviyesi yarı iletken değerlik bandı üzerinde durmalıdır. A'nın redoks seviyesi (veya D) yarı iletkenin değerlik ve iletim bandı arasında yerleştirildiğinde hem redüksiyon hem de oksidasyon prosesleri meydana gelebilir. Bu, tipik olarak foto katalizleşmiş mineralizasyon sonunda nicel olarak CO₂ ve H₂O'ya oksitlenerek daha yüksek oksijen-karbon oranlarından oluşan bir seri ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Heterojen foto kataliz çalışmalarında çoğu kez kullanılan model bileşik fenol durumunda mineralizasyon genelde katekol ve hidrokinon içeren ayrı hidroksilleşmiş ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Fosfor, sülfür ve nitrojen atomları içeren organik bileşikler nicel olarak sırasıyla PO₄³⁻, SO₄²⁻ ve NO₃⁻'e, ek olarak CO₂'e oksitlenir; halokarbonlar X⁻ iyonları verir. Bazı durumlarda N atomları redüksiyon şeklinde NH₃'e dönüştürülür [Xiang-Rong Xu a, et al. 2004].

3.3. Heterojen Fotofenton Oksidasyonu

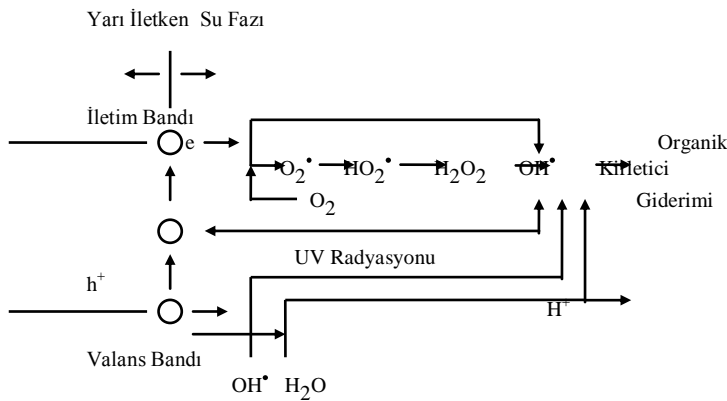
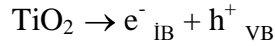
Heterojen foto fenton alıcı ortamdan kirleticilerin uzaklaştırılmasında oldukça başarılı proseslerdir. Foto oksidasyonun performansını arttırmak için birtakım kimyasal ve fiziksel uygulamalar ile heterojen foto fenton oksidasyonu meydana gelir.

UV ışığı ve iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır.

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe₂O₃, SrTiO₃, In₂O₃, K₄NbO₁₇, WO₃, V₂O₅, MoO₃, MoS₂, SiC ve ZnFe₂O₄ gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında foto katalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO₂ olduğu belirlenmiştir. TiO₂, geniş pH aralığında yüksek

fotokimyasal kararlılığa sahiptir [Bragadin,1996]. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO_2 'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır.

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili foto katalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletkende kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.

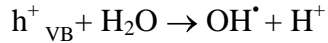
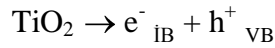


Şekil 3.3. Yarı iletken partikülde hidroksil radikalinin oluşum mekanizması

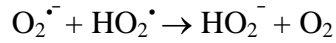
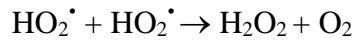
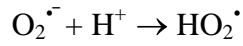
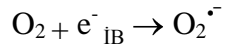
UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının TiO_2 'in valans bant boşlukları ile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

Yarı iletkenlerde OH^{\bullet} oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

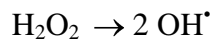
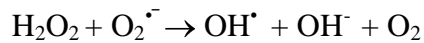
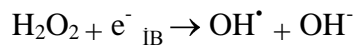
1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu yoluyla;



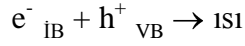
2. $\text{O}_2^{\bullet-}$ 'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; Yüzeyle adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda $\text{O}_2^{\bullet-}$ ile H^+ reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO_2^\bullet) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H_2O_2 'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH^\bullet meydana getirmektedir . H_2O_2 , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH^\bullet meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H_2O_2 fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H_2O_2 fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.



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



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

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO₂ iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO₂ kullanımının etkinliği, genellikle süspanse TiO₂'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO₂ kullanımı süspanse halde TiO₂ kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde TiO₂ kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn H₂O₂) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır [Bragadini, 1996].

BÖLÜM 4

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Deneysel Çalışma

Deterjan ve kozmetik kimyasalları endüstrisinde yardımcı yüzey aktif madde olarak sıklıkla kullanılan SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)'ın sulu çözeltilerindeki giderim verimlerinin araştırılması amacıyla, heterojen fotooksidasyon yöntemleri ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

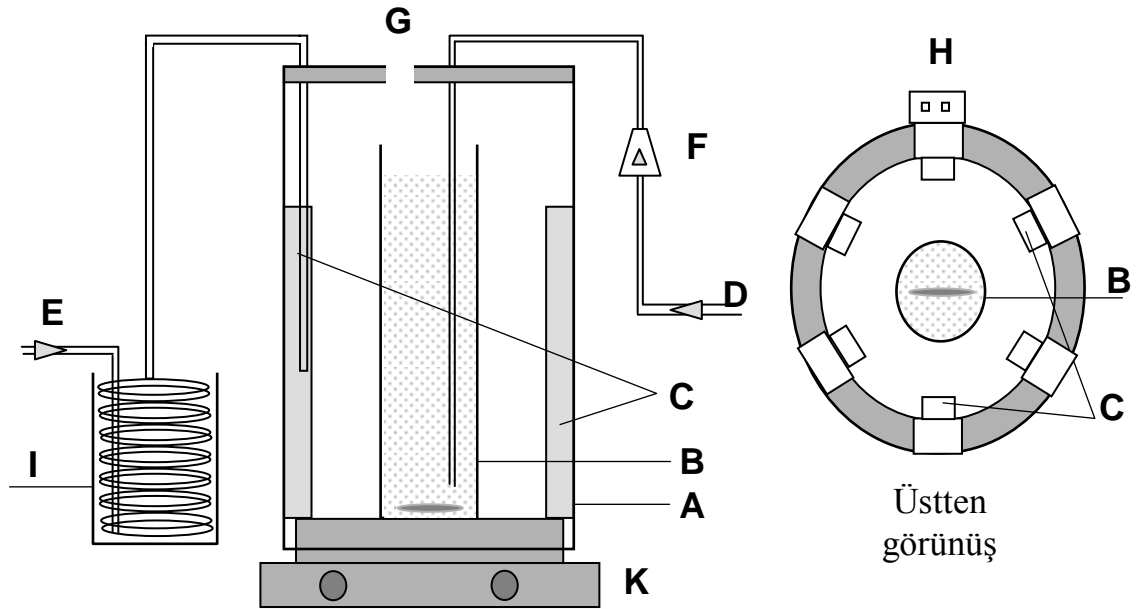
Katalizör olarak Fe^{+3} ile modifiye edilmiş zeolit minerali (Fe^{+3} -Z) seçilmiş ve farklı dalga boyunda ışınım yapan üç tip (UVC, UVA-Blue, ve UVA-White) lamba kullanılmıştır. Katalizör ve lamba tipiyle beraber, kullanılan her bir parametrenin konsantrasyonları ve özellikleri değiştirilerek SDS giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda uygun lamba tipi ve sıcaklık belirlendikten sonra, farklı SDS, Fe^{+3} -Z ve H_2O_2 konsantrasyonlarında SDS giderim veriminin etkisi incelenmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır.

4.2. Deneysel Kullanılan Materyaller

Heterojen bir fotofenton oksidasyon prosesi olan bu çalışmada fotoreaktör, SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) çözeltisi, Fe^{+3} yüklü zeolit, gerekli diğer katalizörler ve kimyasal maddeler ve deneylerde kullanılacak diğer alet ve ekipmanlar ile çalışılmıştır.

4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneysel çalışmalarda kesikli tip 500 mL kapasiteli quartz reaktör sistemi kullanılmıştır. Kesikli quartz tip reaktör 33 cm boyunda ve 4.6cm çapındadır. UV lamba sistemi Şekil 4.1.'de gösterilmektedir. Reaktörün içine yerleştirilmiş quartz içindeki SDS çözeltisinin karışımı mekanik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Heterojen foto fenton oksidasyon prosesini hızlandırmak için reaktör tabanına difüzör yerleştirilerek sisteme 150 mL/dk debide soğuk hava verilmiştir. Deneylerde gerekli durumlarda reaktördeki işlem zamanına bağlı olarak lambalardan ortaya çıkacak sıcaklık artışını önlemek amacıyla lambalar ile reaktör arasına buz banyosunda soğutulmuş hava verilmiş ve sıcaklık istenilen düzeyde sabit tutulmuştur.



A: Lamba düzeneği

B: Quartz reaktör

C: UVA veya UVC Lambalar

D: Hava girişi

E: Soğutucuya hava girişi

F: Debimetre

G: Numune alma noktası

H: Açma-Kapama anahtarı

I: Soğutma kabı

K: Manyetik karıştırıcı

Şekil 4. 1.Heterojen foto fenton oksidasyon prosesinde kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi

4.2.2. UV Lamba Sistemi

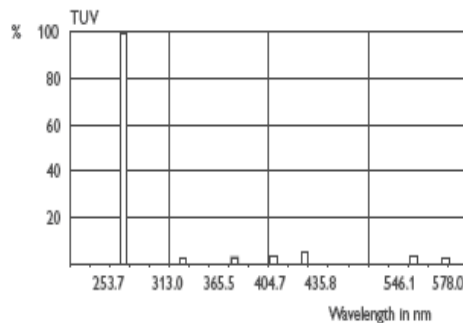
Proseste kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5 cm ve çapı 14.3 cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır.

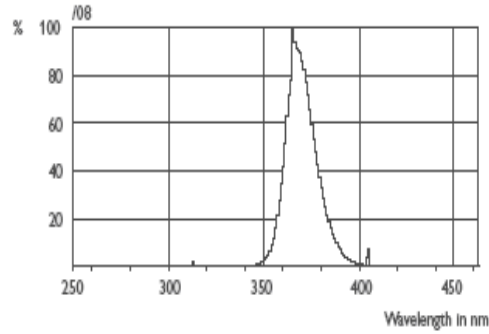
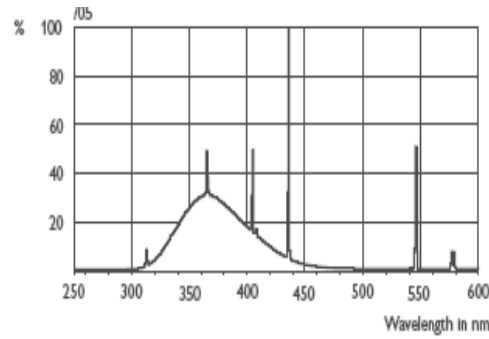
Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on illumination -CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

- > UV-A 315- 400 nm
- > UV-B 280-315 nm
- > UV-C 100-280 nm

Bu sınıflandırmaya göre, 3 farklı tip lamba kullanılmıştır (UVC, UVA-W, UVA-B). 6 adet 8W 'lık bu lambaların hepsinin uzunluğu 21.2 cm ve çapları 15 mm'dir. Başlıca 254 nm dalga boyunda (UV C) ışık yayan Philips TUV 8W FAM lambaların toplam ışık şiddeti 3.17 mW/cm^2 'dir. Diğerleri başlıca 365 nm dalga boyunda ışık yayan (UVA-W) model TL 8W/05 FAM ve (UVA-B) model Philips TL 8W/ 08 FAM lambalardır. Işık şiddetleri sırasıyla 2.30 mW/cm^2 ve 3.55 mW/cm^2 dir.

UV lambaların üreticisi (Philips)' nin öngördüğü spektral dağılımları her bir lamba için (UVC, UVA-B, UVA-W) Şekil 4.2.' de verilmiştir.

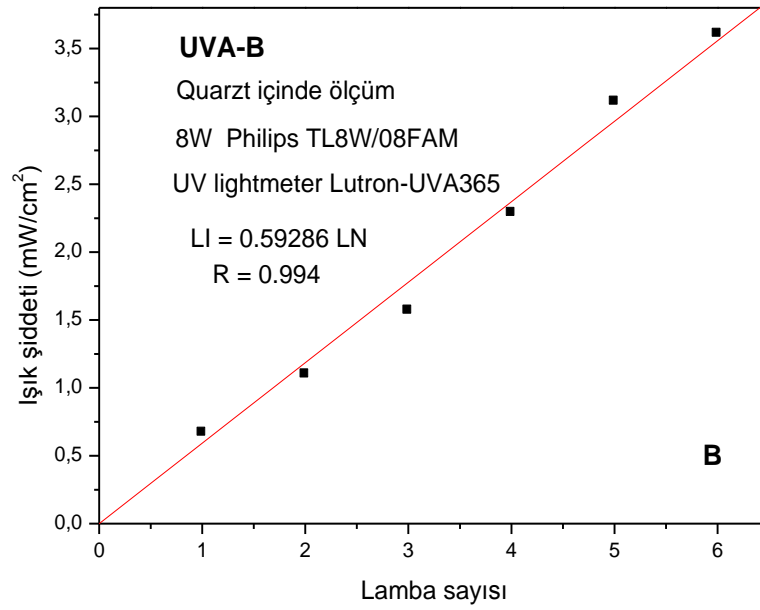
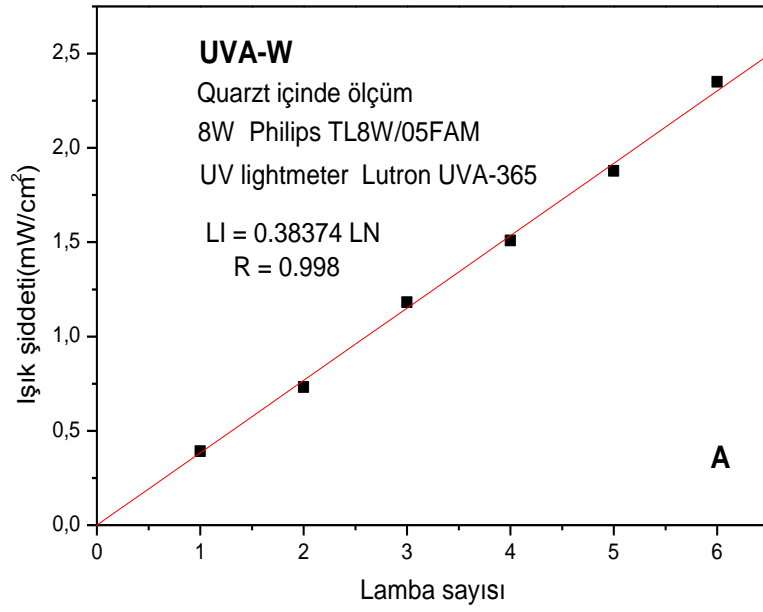


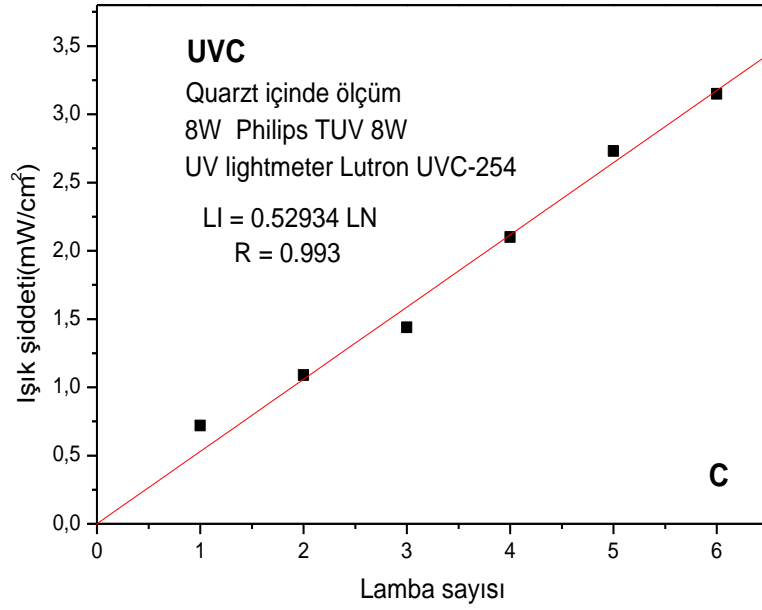
(A) UVC**(B) UVA-B****(C) UVA-W**

Şekil 4. 2. a)UVC b)UVA-B c) UVA-W Dalga Boyu Dağılım Spektrumları

UVA-W, UVA-B ve UVC lambaların ışık şiddetleri sırasıyla UV light meter Lutron UVA-365, UVC 254 sensör ve cihazlarıyla quartz reaktör içinde ölçülmüştür.

Ölçüm için lambalar sırasıyla yakılmış ve her bir lamba sayısı için; sensör lambalara doğrudan yöneltilerek ve kaydedilen ölçümlerin ortalaması alınarak bir değer bulunmuştur. Bu değerler lamba sayısı-ışık şiddeti arasında bir kalibrasyon grafiği için kullanılmıştır. Grafikler Şekil 4.3. 'te A,B ve C' de gösterilmektedir.





Şekil 4.3. (A)-(B)-(C) UVA-W, UVA-B ve UVC lambaların UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafikleri

4.2.3. Katalizör

Çalışmalarda kullanılan doğal bir mineral olan zeolit Balıkesir-Bigadiç bölgesinden alınmıştır [Doğan, 2003]. Havanda dövülerek ufalanmış ve elek analizine tabi tutularak istenilen tane boyutuna getirilmiştir. Doğal zeolitin mineral yapısı başlıca clinoptilolite (80 %) ten oluşmaktadır. Safsızlıklar quartz-silica (10 %), feldspar (4 %), quartz-opal (3 %) ve kalıntı kil minerallerinden (3 %) ibarettir. Tablo 4.1. ve Tablo 4.2.'de zeolitin yapısal analizi için alınmış veriler bulunmaktadır [Bektaş ve Kara, 2004].

Tablo 4. 1. Ham clinoptilolite için fiziksel parametreler

Parametreler	Ham Clinoptilolit
Yüzey Alanı (m ² /g)	15.36
Gözenek Çapı (µm)	0.0170
Mikro-gözenek Hacmi (mL/g)	0.2388

Tablo 4.2. Ham clinoptilolite kimyasal bileşimi

Oksitler(%)	Ham clinoptilolit
SiO ₂	80.20
Al ₂ O ₃	11.20
FeO	1.79
MgO	0.79
CaO	3.46
Na ₂ O	0.20
K ₂ O	2.36

4.2.3.1. Katalizörün Hazırlanması

250mL'lik erlene 10g zeolit (tane boyutu 40-80 mesh) ve 100mL 0.02M'lık Fe(NO₃)₃.9H₂O çözeltisi konulmuştur ve çalkalayıcı ile 60°C'de 6 şar saat olmak üzere 4 kez çalkanarak toplam 24 saat süresince çalkalanmıştır. Her 6 saat sonunda çözelti çökmeye bırakılmış, çökme işleminden sonra zeolitli demir çözeltisi filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ayrılan demir yüklü zeolit saf su ile yıkanarak ortam sıcaklığında kurutulmuştur.

İşlemler sonrasında demir iyonu konsantrasyonu ölçülmüş ve eşitlik (4.1) kullanılarak yükleme kapasitesi hesaplanmıştır, hesaplanan değerler Tablo 4.3 de verilmiştir. 24 saat süre sonunda yükleme kapasitesinin 28 mg Fe³⁺/g zeolit olduğu görülmüştür. [12]

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (4.1)$$

C_o =Fe³⁺ün başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t =Yükleme sonrasında Fe³⁺ konsantrasyonu (mg/L)

M =Kullanılan zeolit miktarı (mg)

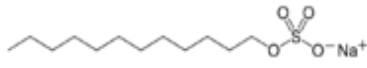

V =Fe³⁺ çözelti hacmi (L)

q_t =Yükleme kapasitesi (mg/g)

Tablo 4.3. Zeolit üzerine zamanla yüklenen Fe³⁺ konsantrasyonu

Zaman (dk)	mg Fe ³⁺ /g Zeolit
0	0
6	7.2
12	15
18	21.4
24	28

4.2.6. Kullanılan Kimyasal Maddeler

 	Molekül Formülü:	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na
	Molekül Ağırlığı:	288.38 g/ mol
	Yoğunluğu:	1.01 g/cm ³
	Erime Noktası:	206 °C

Şekil 4.4. SDS molekül yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan SDS, Şekil 4.4’de fiziksel ve kimyasal özellikleri ile verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda optimum şartları belirlemek amacıyla H_2O_2 (%30), pH ayarı için 0.1M veya 0.01M H_2SO_4 ve 0.1M veya 0.01 M NaOH, zeolitin demir iyonu ile yüklenmesi için $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Riedel-de Haen) ve titrimetrik analiz için de kloroform ve hyamine kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

4.2.7. Kullanılan Diğer Ekipmanlar

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan araç ve ölçüm cihazları aşağıdaki gibidir;

- Hassas Terazî (Ohaus)
- pH Metre (WTW Multiline P4)
- Santrifüj (Hettich EBA 20)
- Saf Su Cihazı (Milipore)
- UV ışık ölçer (LT Lutron UV lightmeter UVA-365 ve UVC-254)
- Manyetik karıştırıcı (IKA-RCT)

4.3. Analiz Metodu

SDS tayini için ISO 2271/19.09.1994 no’lu metot kullanılmıştır. Bu metoda göre;

Sulu ve kloroformlu ortamda katyonik-aktif volumetrik solüsyon (benzethonium klorür), katyonik boya (dimidrum bromür) ve anyonik boya (acid blue 1) karışımı indikatör olarak kullanılarak titrimetrik yöntem ile analiz yapılır.

Bu metotta; anyonik aktif maddenin katyonik boya ile kloroformda çözünen tuz kırmızımsı pembe renkli faz oluşturur. Titrasyon sırasında, betzethonium ile klorür yer değiştirerek ve pembe renk kloroform fazından yok olur ve su fazı pembe renk

alır. Fazla benzethonium klorür, anyonik boya ile kloroform fazında çözünen tuz oluşturur ve faz mavi renk olur.

Deneyler sırasında alınan numunelerdeki SDS konsantrasyonunun saptanması amacıyla alınan numune bir balon jøjeye konur. Üzerine 10 mL saf su, 15 mL kloroform, 10 mL asidik indikatör çözeltisi eklenir. Hyamine çözeltisi ile titre edilir.

Çözelti rengi pembeden maviye döndüğünde hyamine sarfiyatına bakılır ve kalibrasyon eğrisinde karşılığı okunarak, SDS konsantrasyonu tespit edilir.

4.3.2. SDS ANALİZİ İÇİN GEREKLİ OLAN KİMYASAL MADDELERİN HAZIRLANMASI

ASİDİK İNDİKATÖR ÇÖZELTİSİ HAZIRLANMASI

Karışık indikatör çözeltisinden 500 ml'lik balon jøjeye 20 ml alınır. Üzerine 200 ml saf su ilave edilir. 25 ml 2.5 M H₂SO₄ eklenir. Çözelti saf su ile 500 ml'ye tamamlanır.

0.004 M HYAMİNE 1622 ÇÖZELTİSİ HAZIRLANMASI

1.75–1.85 gr hyamine 1622 saf suda çözülür ve çözelti 1 L tamamlanır. Hyamine molekül ağırlığı 1.792 g'dır.

Not: 0.1792 g hyamine'i 100 ml tamamlayarak hazırlanan çözelti miktarı çalışmamız için yeterli olmuştur.

SODUİM DODECYL SULFATE çözeltisi hazırlanması

0.5 gr SDS maddesi 1000 ml saf su ile tamamlanır.

4.4. Deneysel Metot

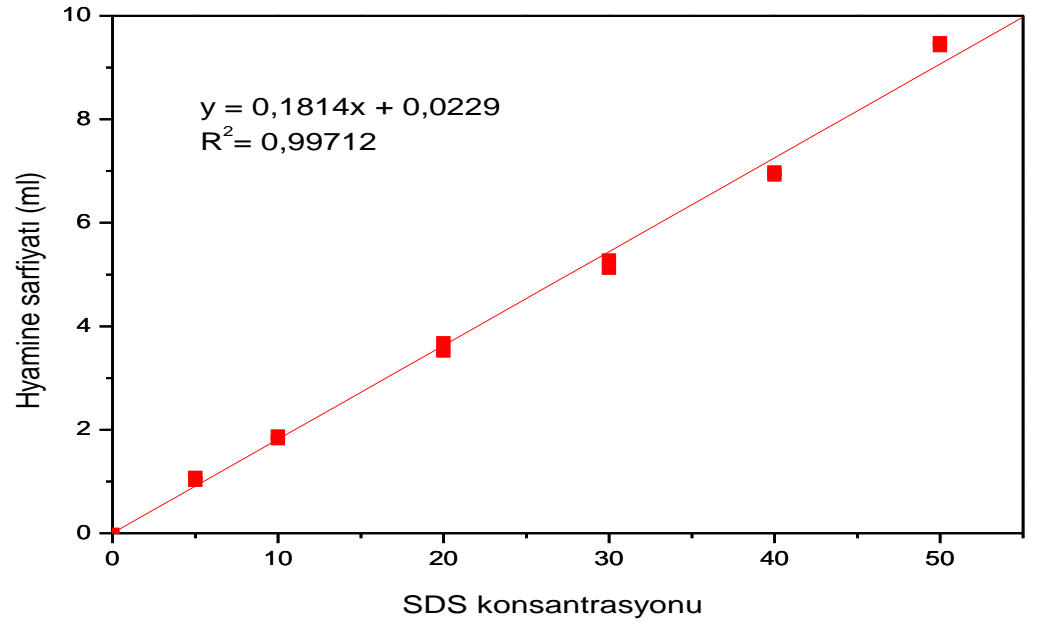
Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere foto fenton reaktörde giderim verimi için kullanılacak SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) maddesinden 500 mg/L konsantrasyonlarda 1L hacminde stok sulu çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözelti tükendikçe aynı şartlar altında stok sulu çözeltiler hazırlanmış ve her birinin kalibrasyonu yapılmıştır.

Hazırlanan bu stok çözeltiler laboratuvar koşullarında, oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir. Her bir çalışma için çözelti konsantrasyonları, stok çözeltilisinden alınan belirli miktar çözeltinin saf su ile seyreltilmesi suretiyle hazırlanmış ve deneysel çalışmanın hassasiyetini korumak amacıyla, hazırlanan bu seyreltik çözeltinin başlangıç konsantrasyonu kalibrasyonu eğrisine göre tespit edilmiştir.

Heterojen fotooksidasyon deneylerinde Şekil 4.1.'de gösterilen sistemde istenilen konsantrasyonda 500 mL SDS çözeltisi quartz reaktöre konulmuştur. Daha sonra optimum olarak belirlenen miktarda katalizör katıldıktan sonra katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 5 dk karıştırılmış ve hemen ardından 20 mL'lik numune alınmıştır. Daha sonra karışıma belirlenen konsantrasyonda H₂O₂ çözeltisi eklenmiş ve lambalar açılarak reaksiyon başlatılmıştır. 150 dk'lık deney süresince her 30 dk'da 20mL'lik numune alınmıştır.

Ayrıca heterojen foto fenton oksidasyon prosesinde yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anında ölçülmüştür.

SDS yüzey aktif maddesi için kalibrasyon doğrusu oluşturulmuş ve test çalışmalarında belirlenen hyamine sarfiyatı karşılığında bu doğru kullanılarak konsantrasyon değeri belirlenmiştir. Kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasında konsantrasyonu önceden bilinen stok çözeltilerden farklı seyrelme oranları ile oluşturulan solüsyonlar kullanılmıştır. Bu solüsyonlar anyonik yüzey aktif madde analizine tabi tutulmuştur.



Şekil 4. 5. SDS kalibrasyon eğrisi

BÖLÜM 5

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada SDS çözeltisinin Fe^{3+} - Z katalizi eşliğinde heterojen foto fenton oksidasyonla giderim verimi araştırılmıştır. Bu proste farklı UV lambalarla (UVA-W, UVA-B ve UVC), katalizör konsantrasyonu, başlangıç SDS (yüzey aktif madde) konsantrasyonu, pH, ışık şiddeti, katalizör miktarı gibi parametrelerin değiştirilmesinin SDS giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Farklı parametreler ile incelendiğinde elde edilen sonuçlardan prosesin 1. derece kinetik hız sabitleri hesaplanmıştır.

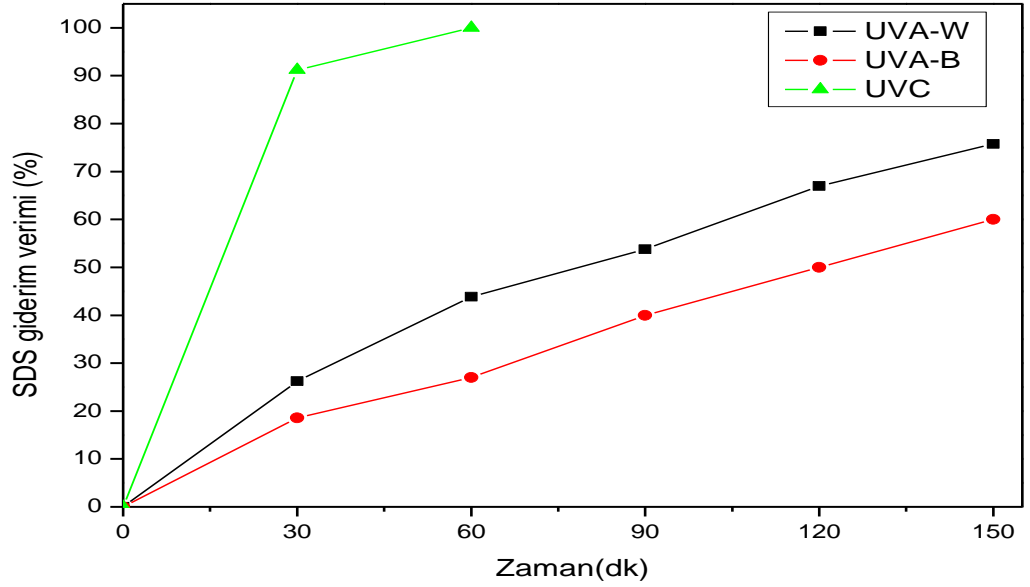
5.1. Heterojen Fotokatalitik Fenton Oksidasyonuna Etki Eden Parametreler

5.1.1. Lamba Tipi Seçimi

Çalışmanın ilk aşamasında 1 g/L Fe^{3+} - Zeolit katalizörü kullanılarak, pH'ı 7.5 olan, 50 mg/L SDS konsantrasyonuna sahip çözelti için ve UVA-W, UVA-B ve UV-C olmak üzere üç ayrı lamba kullanılarak SDS giderim verimleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde Şekil 5.1.'de en kısa sürede en iyi verimin UVC lambası ile elde edildiği görülmektedir.

UVA-W ışınının ise bu proste zaman içerisinde etkili olduğu görülmüştür. UVA dalga boyu güneş enerjisi spektrumunda yer almaktadır ve rölatif spektral dağılımın % 7'sini teşkil etmektedir. Güneş ışınları spektrumunda yer alan UVC (% 0.5) ise yeryüzüne ulaşmadığından ancak yapay olarak kullanılabilir.

UVC ışını yapay olduğu için maliyeti yüksektir, bunun yerine ışık kaynağı olarak güneş enerjisinin de kullanılabilmesi açısından bu çalışmanın UVA ışını ile gerçekleştirilmesi önem taşımaktadır. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar UVA-W ışığı ile sürdürülmüştür.

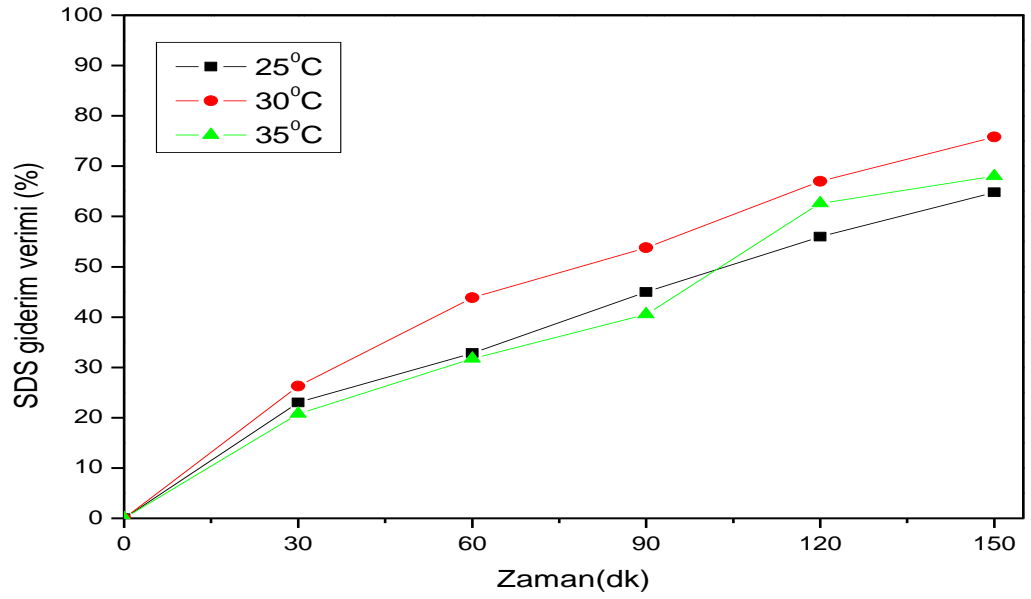


Şekil 5. 1. Farklı lamba tipinde SDS giderim verimi

(500mL, 50mg/L SDS, 15 mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, 30°C, pH 7.5)

5.1.2. Sıcaklık Değişiminin Etkisi

SDS giderim verimine sıcaklığın etkisinin incelendiği bu çalışmada, heterojen bir foto fenton prosesi gerçekleştirmek için 3 farklı sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. 500mL, 50mg/L SDS çözeltisi ve 1g/L Fe³⁺-Z katalizör konsantrasyonunda, PH, UVA-W lambalarıyla yapılan deneylere ait Şekil 5.2.de verilmiştir.



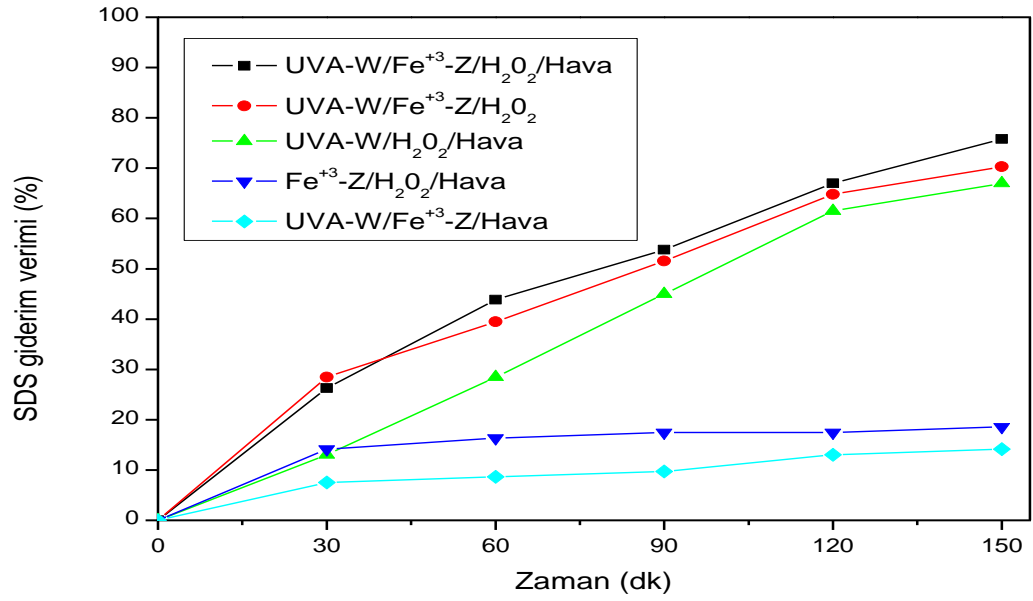
Şekil 5. 2.UVA-W lamba tipinde farklı sıcaklıklarda SDS verimi

(500 mL, 50 mg/L SDS, 15 mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, pH 7.5)

Şekilde 5.2.'de UVA-W ışığının farklı sıcaklık değerlerinde prosese etkileri gözlenmiştir. Grafiklerden de kolaylıkla anlaşıldığı üzere SDS giderim verimi için optimum sıcaklık 30°C'dir. Bundan sonraki denemeler 30°C 'de sürdürülmüştür.

5.2.3. Fe³⁺ Yüklü Zeolit ile Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonunu Etkileyen Bileşenlerin Varlığının SDS Oksidasyonuna Olan Etkileri

Heterojen foto fenton oksidasyonları 4 temel parametrenin üstüne kurulur. Bu parametreler önem derecelerine sıralanırsa, UV, H₂O₂, Fe³⁺-Z ve havadır. Bu aşamada bu bileşenlerin her birinin yokluğunda denemeler gerçekleştirilmiştir. Her bir parametrenin yokluğunun SDS giderim verimi üzerine etkisi grafikte gösterilmiştir.



Şekil 5. 3. Optimum oksidasyon şartlarının sağlanmasında etkili olan bileşenlerin her birinin eksikliğinde SDS giderim verimi değişimleri

(500mL, 50mg/L SDS, 15mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, 30°C, pH 7.5)

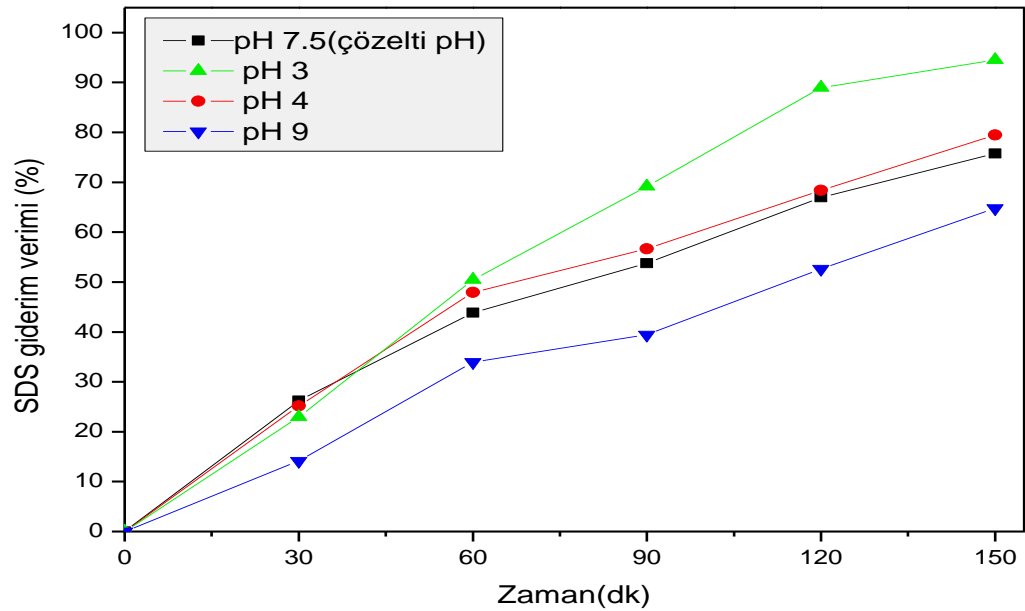
Grafikte de görüldüğü üzere UVA-W/Fe³⁺-Z/H₂O₂/hava şeklindeki 4 bileşen oksidasyona etki eden temel parametreler olarak gösterilmiştir. Ortamda havanın olmadığı durumda verim daha az etkilenmiştir. Verimin en düşük olduğu durum ise H₂O₂ ve UV ışığının olmadığı durumlarda gözlenmiştir.

Bundan dolayı UV ışığının ve H₂O₂ varlığının bu reaksiyonların ortam şartlarını hazırlayan ve ilerlemesini sağlayan önemli parametreler olduğu ortaya çıkmaktadır. Katalizörün olmadığı ortamda ise verim kısmen etkilenmiştir.

5.2.4. Heterojen Foto Fenton Oksidasyonuna pH'in Etkisi

SDS giderim verimi üzerine pH'in etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, şu sonuçlar ortaya çıkmıştır. Optimum koşullar altında (1.0g/L Fe³⁺-Z ve sabit 50mg/L SDS konsantrasyonu) denemeler yapılmıştır.

Deneyler öncesinde pH istenen değere ayarlanarak çalışma başlatılmıştır. Çözeltinin pH değeri 7.5, ve sonrasında pH 3, 4 ve 9 'a ayarlanarak SDS giderim verimi incelenmiştir.



Şekil 5. 4. Heterojen foto fenton oksidasyonunda pH değişimi

(500 mL, 50 mg/L SDS, 15 mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, 30°C)

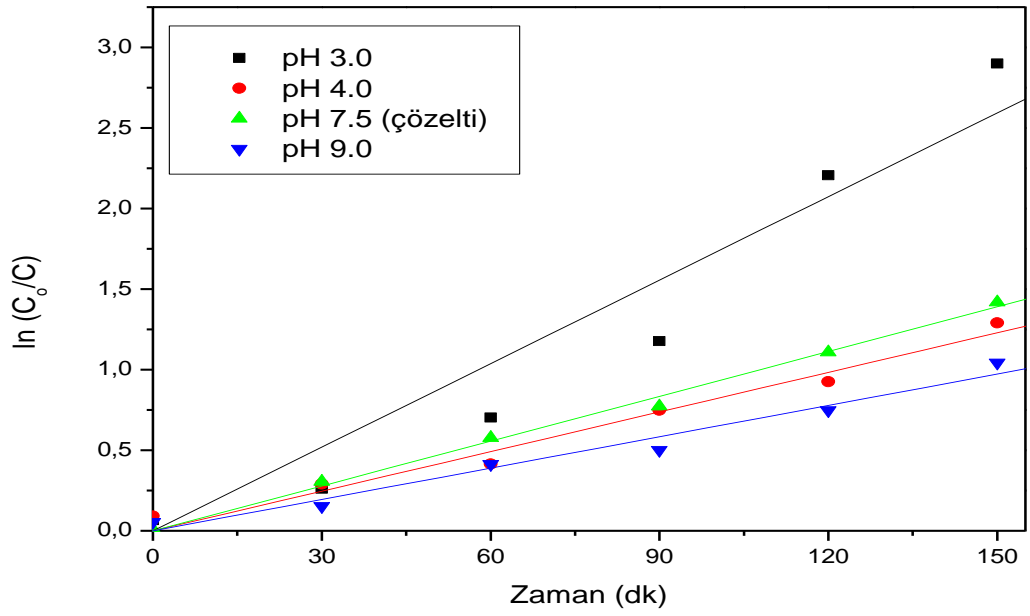
Şekil 5.4. incelendiğinde, düşük pH değerlerinde daha fazla verim verdiği elde edildiği görülmüştür. OH[•] radikalinin oluşumu ortamın pH'nın asidik olmasıyla yakından alakalıdır. Bu yüzden organik maddelerin asidik ortamlarda giderimi daha kolay gerçekleşmiştir.

Çalışmalar aynı zamanda kinetik olarak yalancı 1. derece kinetik modeline göre değerlendirilmiştir.

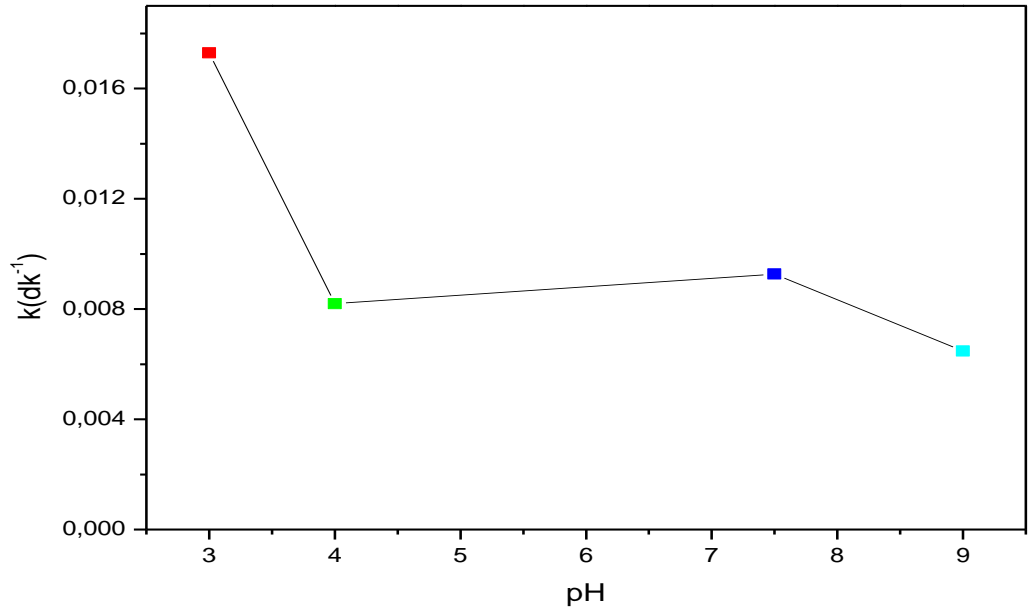
$$-\frac{dC}{dt} = k.C \quad (5.1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k.t \quad (5.2)$$

Bu duruma göre ortam pH'ı değiştiğinde hız denklemini aşağıdaki gibi değişmektedir. şekil 5.5.'te başlangıç pH'ları ve hız sabitleriyle olan (k) değişim grafiği şekil 5.6. da gösterilmektedir.



şekil 5.5. Değişik pH'ların birinci derecede hız doğruları

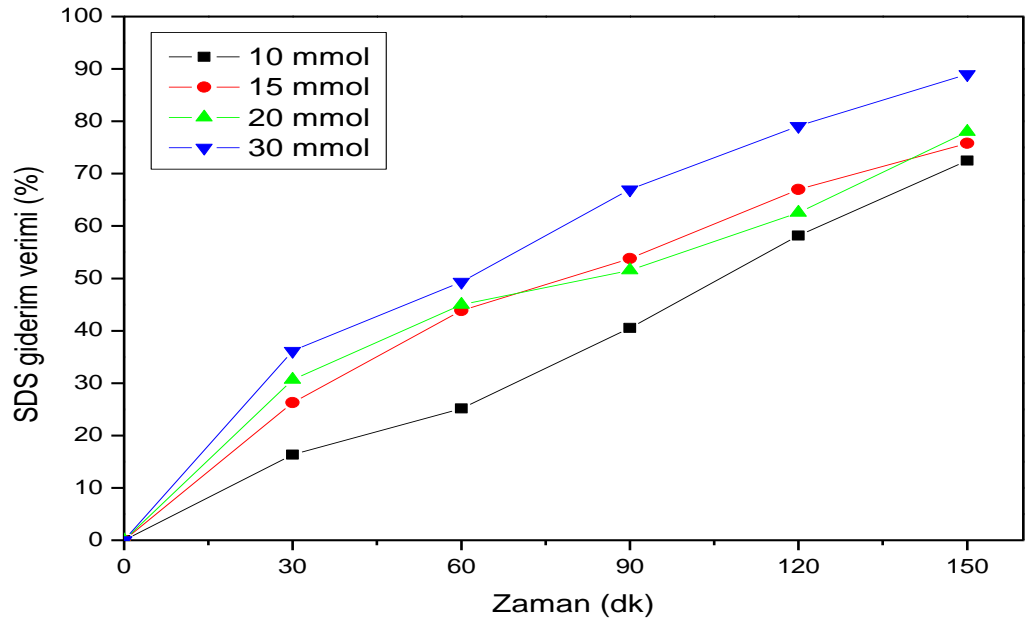


Şekil 5.6. Başlangıç pH'larının hız sabitleriyle olan grafiği

5.2.5. Heterojen Foto Fenton Oksidasyonuna H₂O₂'in Etkisi

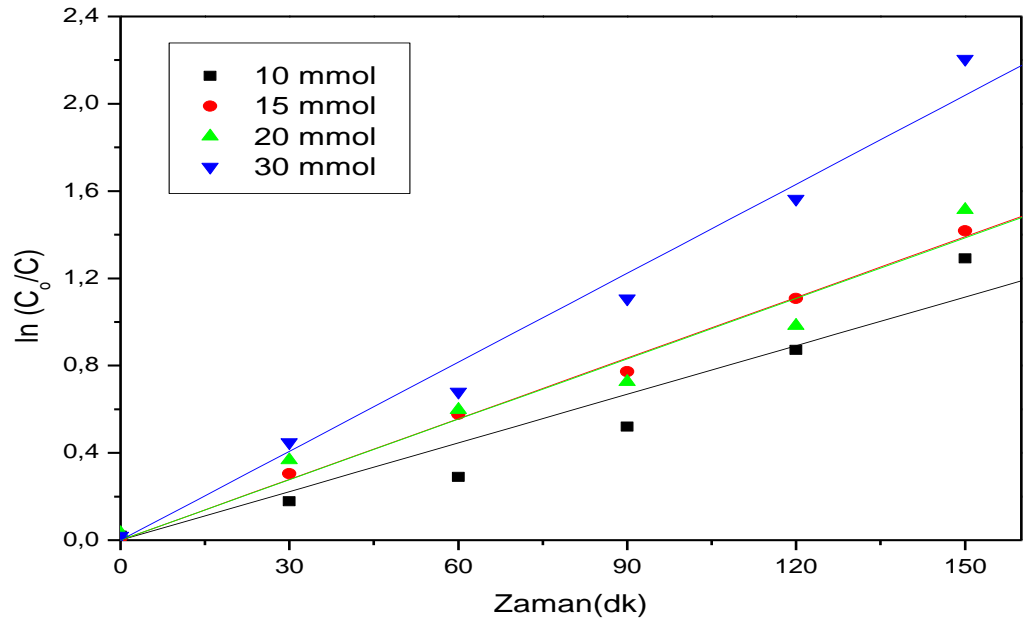
H₂O₂ nin varlığının OH[•] radikalinin oluşumundaki önemi ve foto-fenton oksidasyonlarındaki kilit reaktif olması nedeniyle ortamdaki H₂O₂ miktarı önem taşımaktadır. Şekil 5.7. den görüldüğü üzere H₂O₂ artışı ile giderim veriminde artış gözlenmiştir. Fakat belli bir H₂O₂ miktarından sonra giderim verimi hemen hemen sabit kalmıştır. Çünkü, ortamda bulunan H₂O₂ miktarı reaksiyonun belli SDS konsantrasyonunda gerçekleşmesi için yeterlidir dolayısıyla fazla H₂O₂ miktarı stokiometrik olarak gereksiz kalmaktadır.

Şekil 5.8.'te H₂O₂ değişimiyle oluşan birinci derece hız doğruları verilmiştir. Şekil 5.9. ise, H₂O₂ değişimiyle oluşan hız sabitlerinin değişimini göstermektedir. Şekillerden görüldüğü üzere optimum H₂O₂ miktarı mevcut SDS konsantrasyonu için 15 mmol olarak yeterli gözükmemektedir.

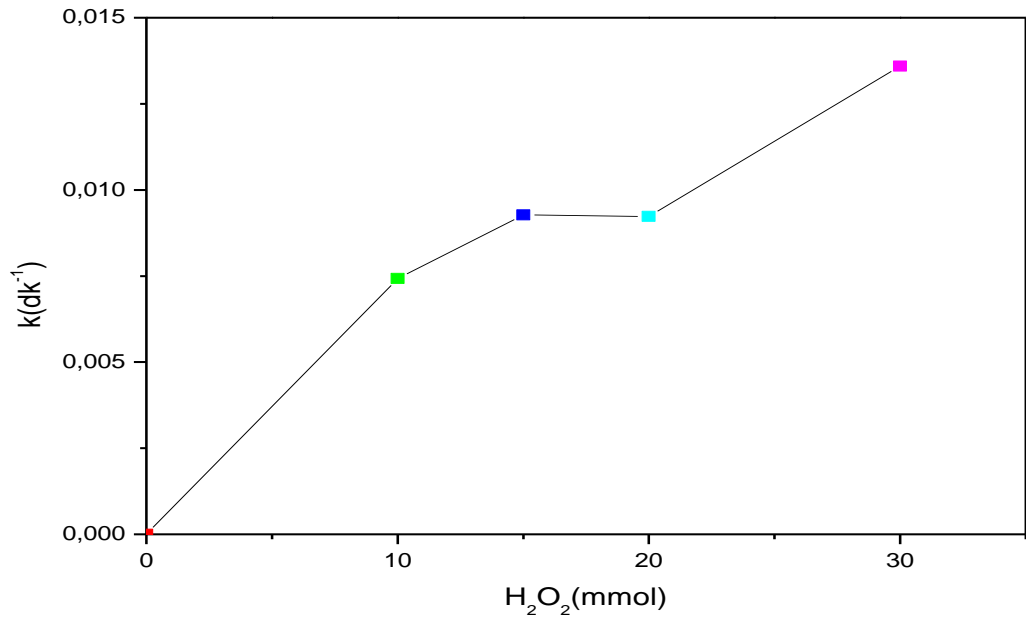


Şekil 5.7. Heterojen Foto fenton oksidasyonunun H_2O_2 Konsantrasyonunun SDS giderim verimi üzerine etkisi

(500 mL, 50 mg/L SDS, 1g/L Fe^{3+} -Z, 30°C, pH 7.5)



Şekil 5.8. Farklı miktarlardaki H_2O_2 konsantrasyonu için birinci derecede hız doğruları



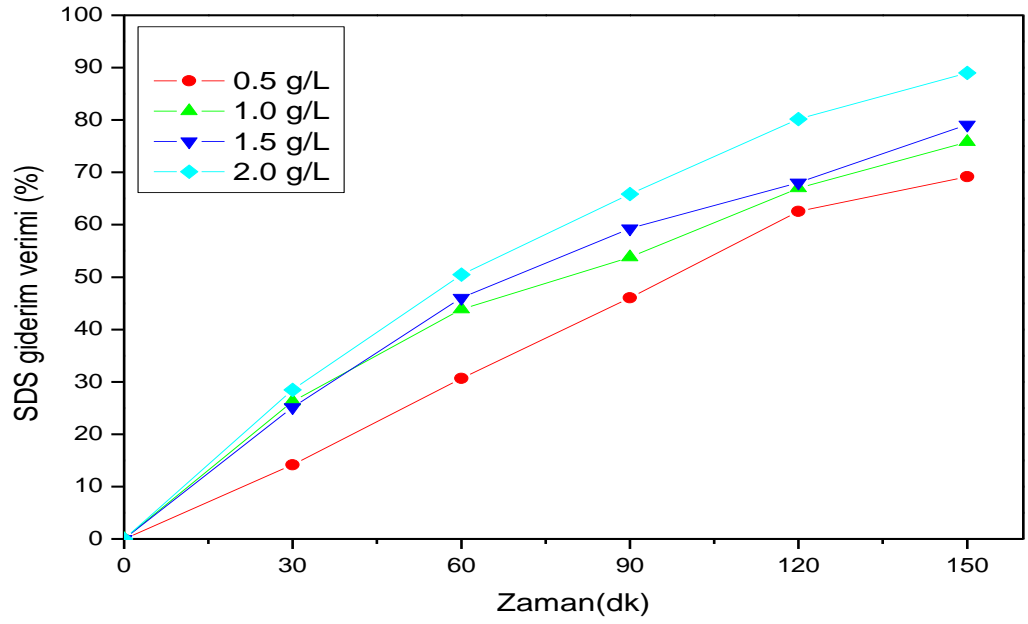
Şekil 5. 9. H₂O₂ konsantrasyonunun hız sabitleri ile olan değişimi

5.2.6. Foto Katalitik Fenton Oksidasyonuna Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi

SDS giderim veriminin katalizör miktarı ile ilişkisi incelenmiş, katalizör miktarı arttıkça, SDS giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. (Şekil 5.10.) Artan Fe³⁺- Z miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli aktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla katalizör yüzeyi üzerinde ışık absorpsiyonu ve OH[•] radikallerinin oluşumu artmakta ve sonucunda da sistemde gerçekleşen reaksiyonlar hızlanmaktadır. Fakat katalizör miktarının belli bir değerden daha fazla artışı sisteme gelen UV ışığının reaksiyona girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyi küçülerek oksidasyon hızını azalmaktadır.

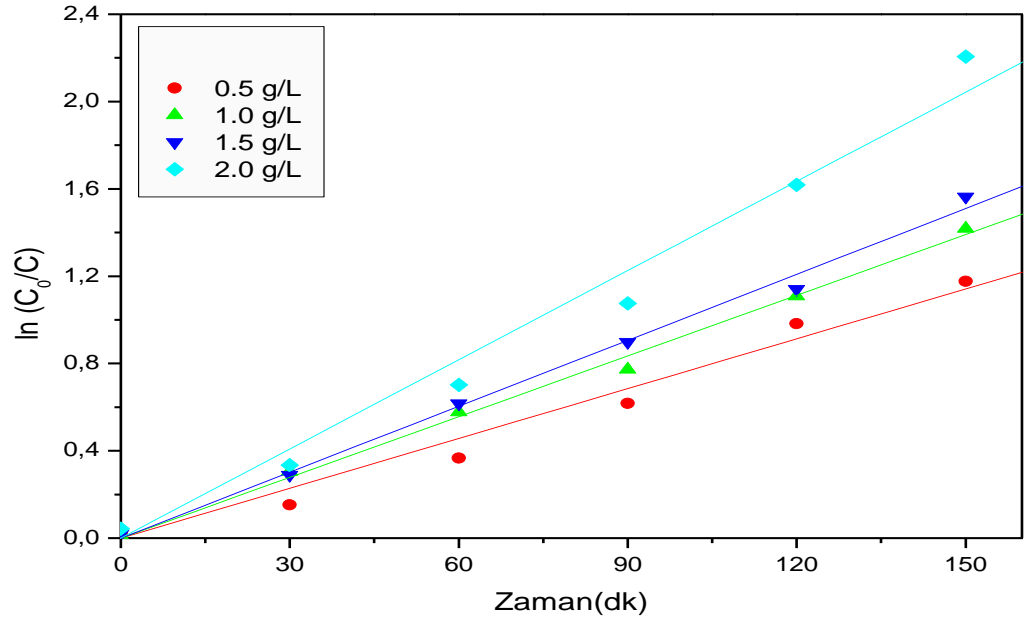
Bu reaksiyonu etkileyen durum ve ekonomik boyut da göz önüne alınarak optimum katalizör konsantrasyonu 1.0 g/L olarak belirlenmiştir. Şekil 5.11'de değişik katalizör konsantrasyonlarının birinci derece hız doğruları gösterilmiştir.

Şekil.5.12’de ise başlangıç katalizör konsantrasyonlarının hız sabitleri üzerine etkisi gösterilmektedir.

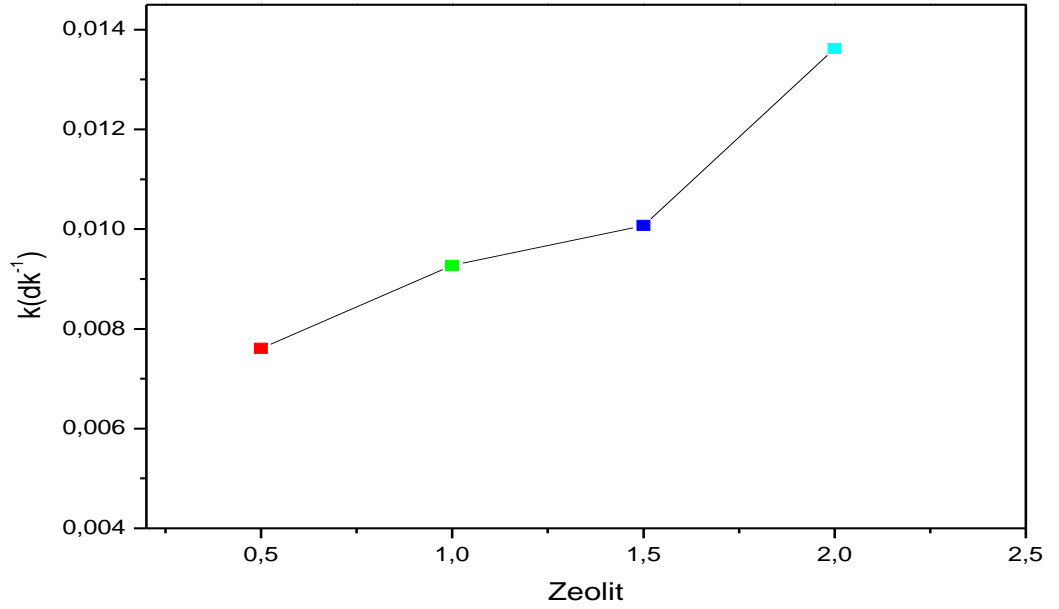


Şekil 5.10. Heterojen foto fenton oksidasyonunda katalizör yükünün değişimi

(500 mL, 50 mg/L SDS, 15 mmol H₂O₂, 30⁰C, pH 7.5)



Şekil 5.11. Farklı katalizör miktarlarında birinci derece hız doğruları

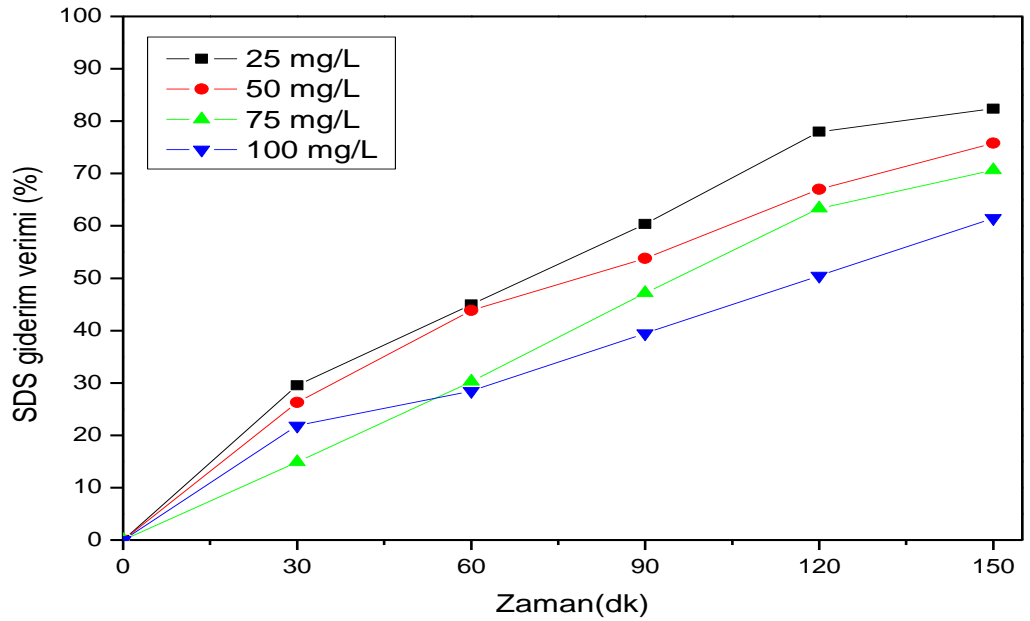


Şekil 5.12. Başlangıç katalizörün miktarı ve hız sabitleriyle olan değişimi

5.2.7. Başlangıç SDS Konsantrasyonu

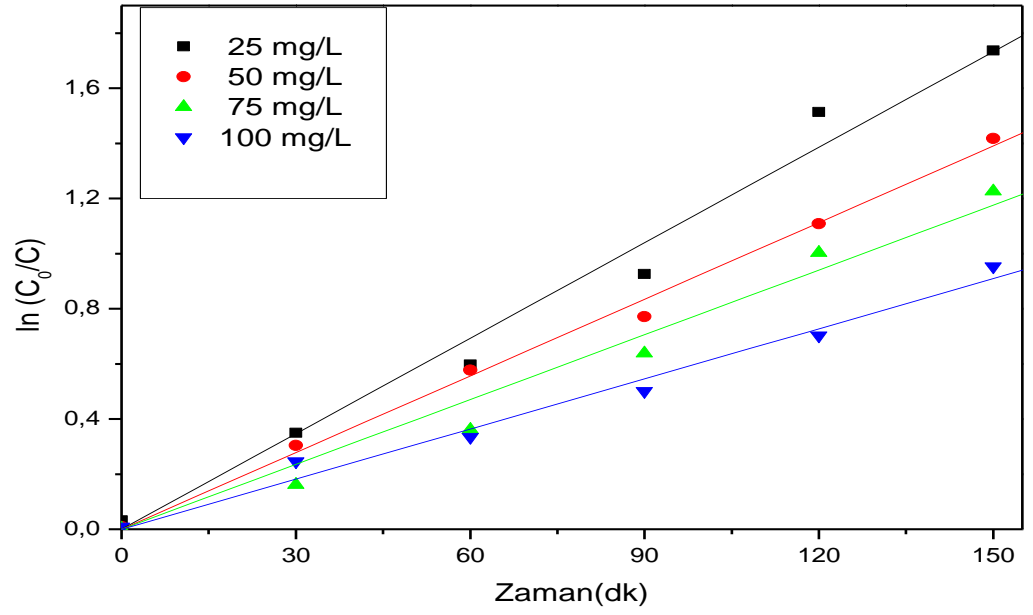
Çalışmanın bu aşamasında optimum olarak tayin edilmiş 1.0 g/L Fe^{3+} -Z katalizör konsantrasyonu ve seçilen UVA-W lamba tipi ile 25–100 mg/L aralığında değişik SDS konsantrasyonlarında deneyler yapılarak başlangıç SDS konsantrasyonunun foto Fenton prosesinin giderim verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.13’de görüldüğü üzere SDS konsantrasyonu arttıkça SDS çözültisinin giderim verimi azalmaktadır. Çözeltide artan SDS konsantrasyonu kataliz yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu durumla birlikte kataliz yüzeyinde oluşan indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının oluşumunu engelleyerek heterojen foto fenton aktivasyonunu azaltmaktadır. Bu reaksiyonların oluşumundaki azalış giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır.

Şekil 5.14.’de görüldüğü gibi SDS konsantrasyonu arttıkça hız doğruları birinci derece hız denkleminde uyum sağlamaktadır. Şekil 5.15’de ise SDS konsantrasyonunun hız sabitleriyle olan ilişkisi verilmektedir.

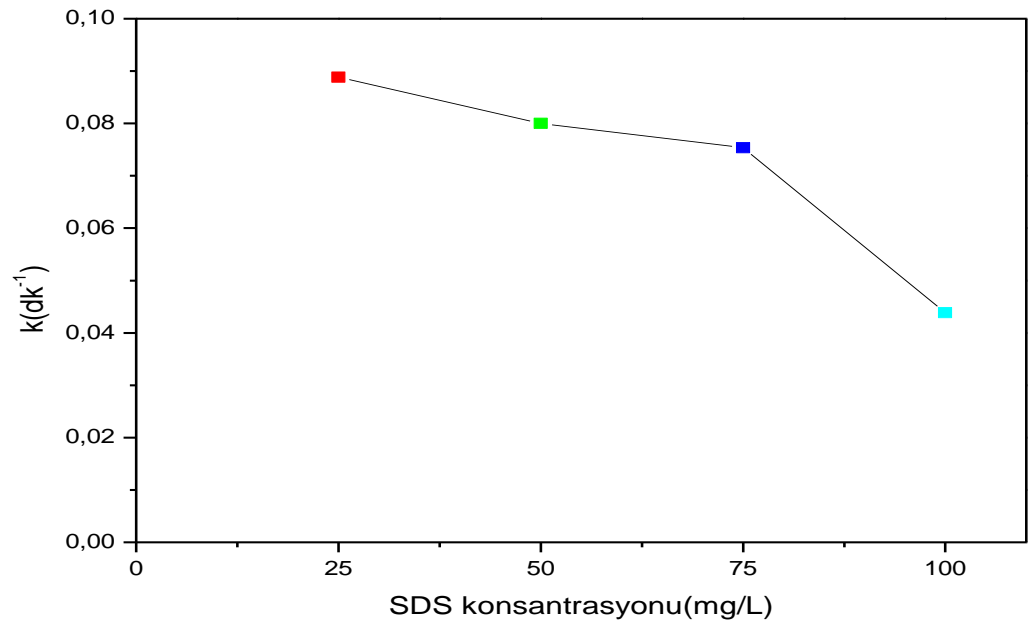


Şekil 5.13. Başlangıç SDS konsantrasyonu

(500 mL, 15 mmol H_2O_2 , 1g/L Fe^{+3} -Z, 30°C, pH 7.5)



Şekil 5.14. Değişik SDS konsantrasyonlarının birinci derecede hız doğruları

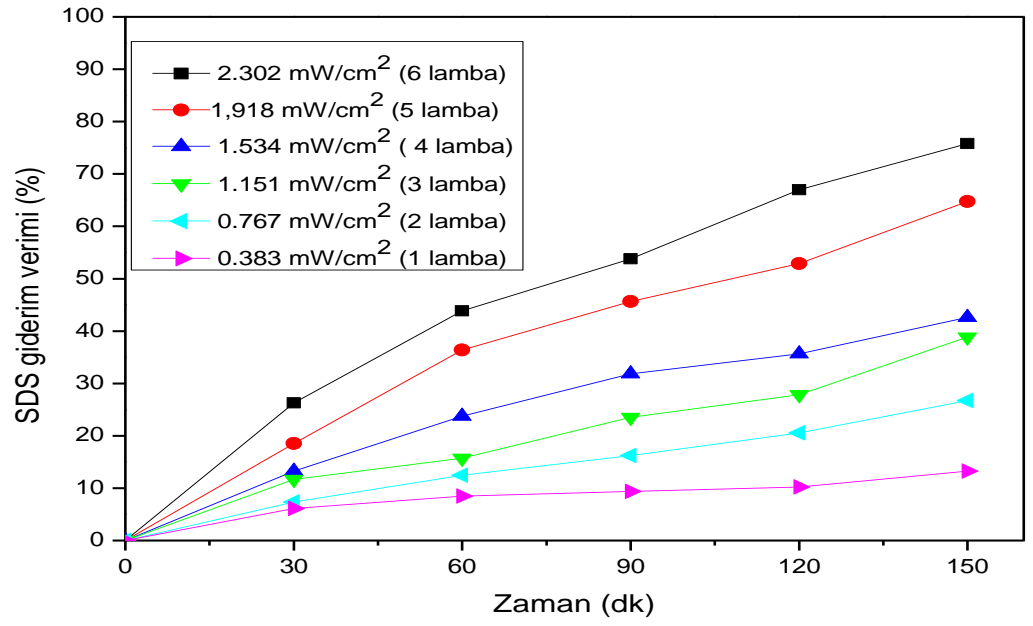


Şekil 5.15. Değişik SDS konsantrasyonlarının hız sabitleri ile grafiği

5.2.8. Işık Şiddeti

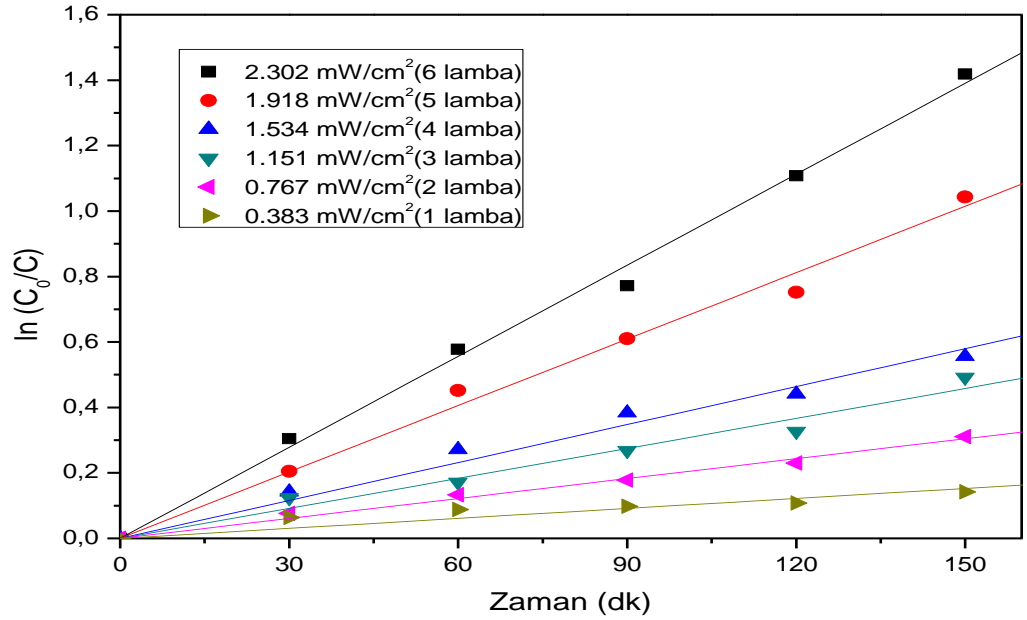
Çalışmalarımız sırasında aldığımız sonuçlar ile SDS giderim verimi üzerine bir çok parametrenin etkisi gözlenmiştir. Bu parametreler arasında katalizör ve H_2O_2 'nun etkileri olduğu kadar UV lambasının ışık şiddetinin de önemli bir etkisi vardır.

Ortamda heterojen foto fenton oksidasyonunun oluşması için ışık ve katalizör etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir. SDS konsantrasyonu 50 mg/L ve optimum 1.0 g/L Fe^{3+} -Z UVA-W 'da lamba sayısı 1-6 arasında değişen ve sırasıyla 0.383mW/cm², 0.767mW/cm², 1.151mW/cm², 1.534mW/cm², 1.918mW/cm², 2.302mW/cm² ışık şiddetlerine sahip lambalar ile ışık şiddetinin oksidasyona etkisini araştırılmıştır. Lamba düzeneğinde her bir lambanın ayrı şekilde açma – kapama düğmelerinin olmasından dolayı istenen lamba sayısında lambalar açılmış, 2 ve 4'lü lamba düzeninde lambalar karşılıklı gelecek şekilde yerleştirilerek aydınlatma yapılmıştır. Şekil 5.16.da görüldüğü üzere artan ışık şiddeti beraberinde artan bir SDS giderim verimini de getirmektedir. Şekil 5.17. 'de birinci derece hız doğruları görülmektedir. Hız doğruları da birinci derece hız denklemiyle uyum içindedir. Şekil 5.18. hız sabitleri ve ışık şiddetini göstermektedir.

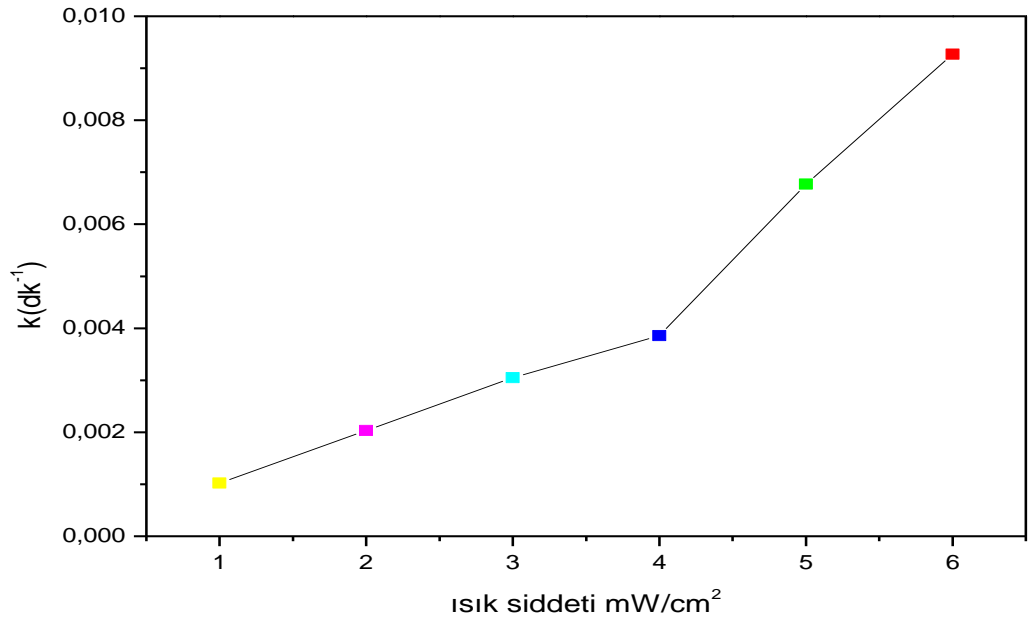


Şekil 5.16. Farklı ışık şiddeti değerlerine göre SDS giderim verimi

(500 mL, 50 mg/L SDS, 15 mmol H₂O₂, 1g/L Fe³⁺-Z, 30°C, pH 7.5)



Şekil 5. 17. Farklı ışık şiddeti değerlerinin birinci derecede hız doğruları



Şekil 5. 18. Farklı ışık şiddeti değerlerinin hız sabitine etkisi

5.2.9. Heterojen Foto Fenton Oksidasyonunda Katalizörün Yeniden Kullanım Veriminin İncelenmesi

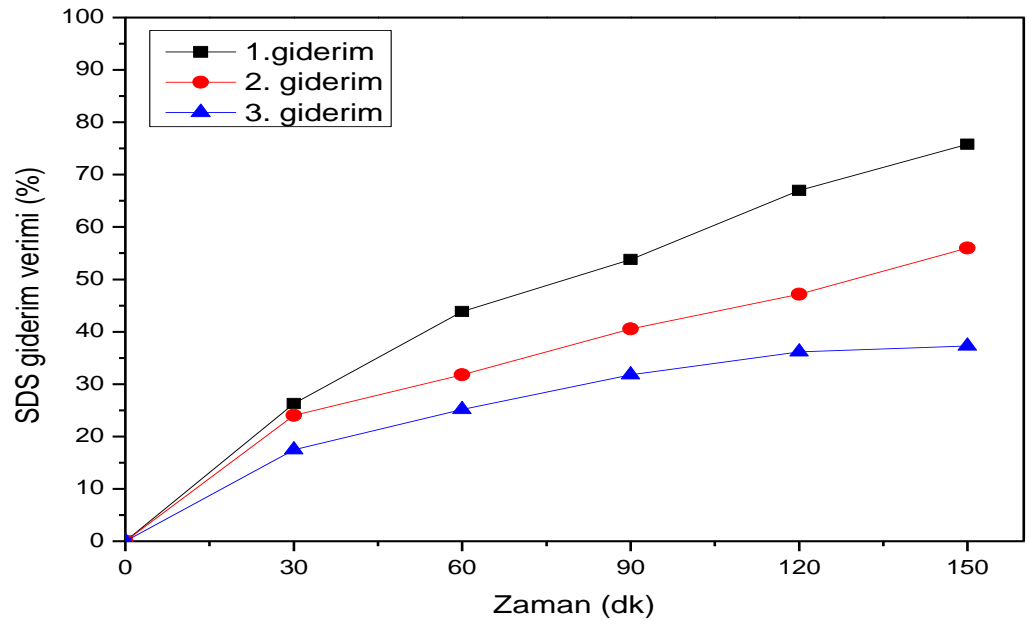
Optimum koşullar altında yaptığımız bu çalışma da katalizörün yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için çözelti içine geçen demir konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu veriler Tablo 5.2'de gösterilmiştir. Zeolit üzerindeki Fe⁺³ ün tamamının çözelti içerisine geçmediği gözlenmiştir.

Tablo.5.2. Çözeltiye geçen demir miktarı

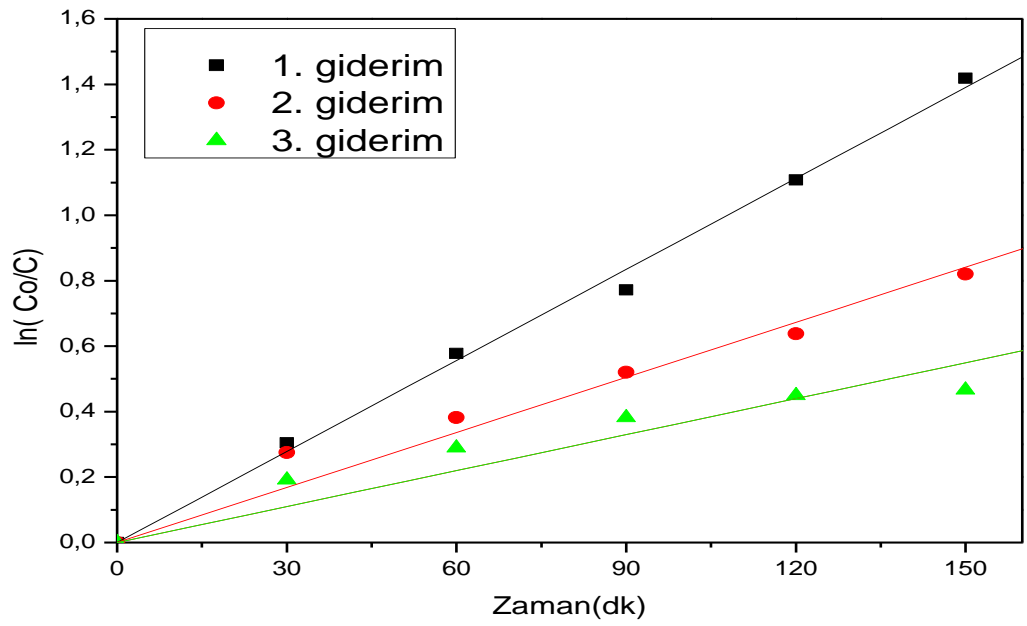
Çözeltiye geçen demir miktarı	
süre dk	Demir miktarı (mg/L)
0	1,26
30	0,92
60	0,96
90	1,17
120	1,15
150	1,32

Optimum koşul olarak aldığımız, 50 mg/L SDS konsantrasyonunun da, UVA-W lamba tipi, 15 mmol H₂O₂ ve 0.1 g/L Fe⁺³- Z katalizör konsantrasyonu aynı katalizör kullanılarak ara arda 3 deneme yapılmıştır. Yapılan deneyler göstermektedir ki, şekil 5.20.'den de görüldüğü üzere verim kısmen düşmesine rağmen, aynı katalizörün tekrar kullanımıyla reaksiyonların gerçekleştiği görülmüştür.

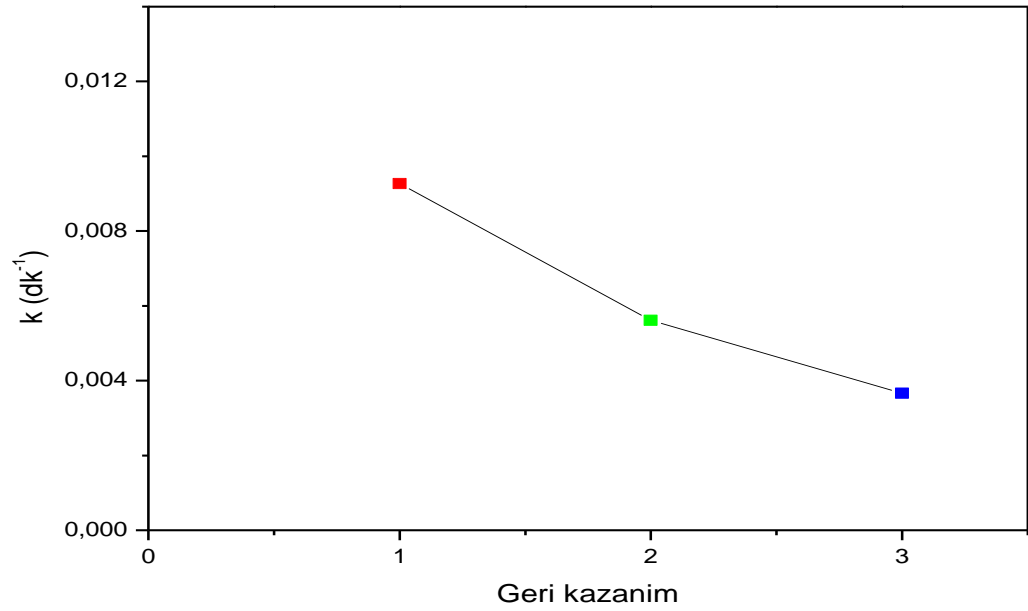
Birinci dereceden hız doğruları Şekil 5.21. hız sabitleri ise Şekil 5.22.'de verilmiştir.



Şekil 5.19. Katalizörün yeniden kullanım verimi
(500 mL, 50 mg/L SDS, 1g/L Fe⁺³-Z, 15 mmol H₂O₂, 30°C, pH 7.5)



Şekil 5. 20. Aynı katalizör ile yeniden kullanım veriminin birinci derecede hız doğruları



Şekil 5. 21. Aynı katalizör ile yeniden kullanım veriminin birinci dereceden hız sabitleriyle grafiği

BÖLÜM 6

6. SONUÇ

- ✓ Heterojen foto fenton oksidasyon prosesinde optimum lamba tipinin belirlenmesi için 3 farklı lamba tipi ile çalışılmıştır. Bu çalışmalar sırasında UVA-B,UVA-W,UVC kullanılmış, en yüksek verim UVC lamba tipinde elde edilmiştir. Ancak UVC ışını yapay olduğu için maliyeti yüksek olduğundan bunun yerine ışık kaynağı olarak güneş enerjisinin de kullanılabilmesi açısından bu çalışmada UVA ışınının kullanılması önem taşımaktadır. Bu durumda en uygun lamba olarak UVA-W seçilmiştir.
- ✓ Optimum koşulların belirlenmesi aşamasında sıcaklık denemeleri yapılmış, SDS giderim veriminin en iyi olduğu sıcaklık 30⁰C olarak bulunmuştur.
- ✓ Yapılan çalışmalar sonucunda katalizör miktarının artmasıyla SDS giderim veriminin arttığı, fakat belirli bir değerden sonra sabit kaldığı belirlenmiştir. Artan katalizör miktarı sisteme giren UV ışığını engellemekte, katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyinin küçülmesini sağlayarak oksidasyon hızını azalttığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle optimum katalizör miktarı 1.0 g/L olarak saptanmış ve diğer yapılan tüm denemelerde; katalizör miktarları sabit tutulmuştur.
- ✓ SDS konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Artan SDS konsantrasyonu katalizör yüzeyine adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı ve bu nedenle katalizör yüzeyinde oluşan OH[•] adsorpsiyonunu engelleyerek heterojen foto fenton SDS giderim verimini azaltmaktadır. Yapılan kinetik çalışmalarda 50–100 mg/L arasındaki konsantrasyonların 1. Derece hız doğrularıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca SDS konsantrasyonu arttıkça yüzeye adsorplanan katalizör miktarı sabit kaldığından giderim verimi sürekli bir şekilde azaldığı düşünülmektedir.

- ✓ Heterojen foto fenton oksidasyonu ile bileşenlerin her birinin yokluğunda gerçekleştirilen reaksiyonlar ışığın ve H_2O_2 olmadığı durumlarda gideriminin hemen hemen gerçekleşmediğini göstermiştir. Katalizörün olmadığı durumda kısmen giderim gerçekleştiğini, reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesi açısından ortama hava verilmesinin daha önemli olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Deneysel olarak SDS gideriminin asidik ortamda daha yüksek olduğu görülmüştür. Çünkü artan pH'la birlikte OH^\bullet iyonları da arttığından yüzeyde oluşan OH^\bullet radikallerinin oluşum miktarı da artmaktadır. Bunun yanında SDS molekülleri katalizör yüzeyinde OH^\bullet radikalleriyle bir adsorpsiyon rekabetine girmektedir. OH^\bullet radikali oldukça reaktiftir ve biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, bu bileşikler CO_2 ve H_2O 'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici olmayan bir radikaldir. OH^\bullet radikalinin oluşumu ortamın asidik olmasıyla yakından alakalıdır. Bu yüzden organik maddelerin asidik ortamlarda giderimi daha kolaydır. Değişik pH değerlerinde kinetik modelin 1.derece hız doğrularıyla uyumlu olduğu görülmektedir.
- ✓ Lamba sayısına paralel olarak artan ışık şiddeti ile SDS giderim veriminin doğru orantılı olarak arttığı, bundan yola çıkarakta giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu ve fotokatalitik oksidasyonda meydana gelen reaksiyonların ışıksız bir ortamda kısmen (yok denecek kadar az) olacağı sonucuna varılmıştır. belirlenmiştir. Kinetik çalışma uygulamalarında fotofenton 1.derece hız doğrularına uyum gösterdiği anlaşılmıştır.

6.1.ÖNERİLER

- ✓ Fotokatalitik fenton oksidasyon prosesinde yapay ışık yerine güneş ışığı kullanılarak SDS ve diğer yüzey aktif maddelerin giderim verimlerinin araştırılması.
- ✓ Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak fotokatalitik oksidasyonun parametrelerinin ve uygulaması yapılan arıtım sisteminin SDS giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesi.
- ✓ Farklı foto katalizör karışımları (Fe^{+3} , Fe^{+2}) yüklü ve farklı tane boyutuna sahip zeolit kullanılarak fotokatalitik oksidasyon arıtım sisteminin SDS giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.
- ✓ Farklı yüzey aktif madde tipleri ile pek çok kirleticinin yer aldığı bir fabrikanın atıksularının fotokatalitik oksidasyon prosesiyle arıtımının mümkün olup olmayacağını incelenmesi.

KAYNAKLAR

Akyol, A., Yatmaz, H.C., Bayramoğlu, M., Photocatalytic Decolorization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO Suspensions, Applied Catalysis B: Environ., 54, 19-24, (2004)

AL-EKABI, H. ve N. SEPRONE, Kinetic Studies in Heterogeneous (1988)

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

ANDREOZZI, R., V. CAPRIO., A. INSOLA, R. MAROTTA. 1999. Advanced oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today

Anonim T.C.Başbakanlık Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Antalya Meteoroloji Bölge Müdürlüğü(2003)

ANONİM, 2002. Bursa Çevre Merkezi Aylık Bülten, Kasım 2002, Bursa.

ANONİM. 1998. "Advanced Photochemical Oxidation Process", Handbook, US. EPA, Washington, DC

ANONİM. 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY).

Argun M.,2006,Redoks aktif katyonik ve anyonik yüzey aktif madde karışımlarının sinerjik etkileşimleri,Yüksek Lisans Tezi,Hacettepe Üniversitesi,Fen bilimleri Enstitüsü,Ankara

Arslan Alaton I ve Gürses F Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton -Benzeri ve Foto-Fenton -Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin incelenmesi 1 2004 11-16

Ayaz, Z., 21. Yüzyılın Hammaddesi: Zeolit 1.Sayı (Ocak - Mart 2004)

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

Baysal, O., Gündoğdu, N., Temel, A., & Öner, F., Bigadiç zeolit oluşumlarının ekonomik, jeolojik incelenmesi projesi. H.U. YUVAM, 85-2, Ankara, (1986)

Bektas N, Kara S Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies 39 (2004) 189-200

Bektas N, Kara S Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies 39 (2004) 189-200

Birgöl A.,2006,Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı, Yüksek Lisans Tezi,Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Bursa

Bolton Jr (1999) Ultraviolet Applications Handbook ,Bolton Photosciences Inc.Ayr,Ontario,Canada,ISBN 0-9685432-0-0 also published in:Europe,Photochem ,Assoc Newsl. No:66:9-36

Bragadin M., Perin G., Raccanelli S., Manente S., 1996. The accumulation in lysosomes of the anionic detergent linear alkylbenzene sulfonate. Environ.Toxicol Chem.

C.L. Hsueh a, Y.H. Huang a, C.C. Wang b, C.Y. Chen Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system58 (2005) 1409-1414

Causes And Environmental Implications Of Increased UV-B Radiation [Electronic Resource] / Editors: R.E. Hester And R.M. Harrison.Cambridge : Royal Society Of Chemistry, 2000

Chemogenesis Mark R.Leach 1999-2007

Chen R, Pignatello JJ Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. J. Environ. Sci. Technol. 31, 2399-2406 (1997)

Çatalkaya Ç. E.,Bali U,Şengül F.,2004, Fenol'ün kimyasal yöntemlerle parçalanması ve mineralizasyonu,Araştırma,

D.P.T., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, kimya sanayii özel ihtisas komisyon raporu,deterjan alt komisyon raporu. Yayın nı:dpt:2564-öik:580 Ankara

Data Sheet For Philips

Data Sheet for soduim dodecyl sulfate

Demirci C.,2007,Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin foto-fenton prosesiyle giderimi,Yüksek Lisans Tezi,Fırat Üniversitesi,Fen bilimleri Enstitüsü,Elazığ

Deng N,Luo F, Wu F, Xiao M, Wu X,Discloration of aqueous Reactive dye solution in the UV/Fe system 2408-2411 (2000)

Deterjanlarda bulunan anyonik,noniyonik,amfolitik,katyonik,yüzey aktif maddelerin biyolojik parçalanabilirlik oranı ve anyonik ile noniyonik yüzey aktif maddelerin biyolojik parçalanabilirlik oranı test metotları tebliği,R.G:12.09.2005,R.G. Sayısı:25934,Tebliğ No: TSHGM 2005/1

DİKMEN, F. 1998. Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Doğan, H., Doğal ve Sentetik Zeolitler ve Uygulama Alanları, Bor Teknolojileri ve Mineraller Grubu. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (2003)

DTP Sekiz Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu (2001) Ankara

Duman E.,2006,İlaç endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin araştırılması,Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Ece M. ,2005,Yüzey aktif maddelerin kimyasal oksidasyon sürecinde giderimi,Yüksek Lisans Tezi,Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,İsparta

Erdoğan B.,2005, Doğal ve Modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorbsiyonu ve bazı uygulamalar, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Eskişehir

Fallmann H,Kruyzler T,Bauer R,Malato S,Blanco Applicability Photo -Fenton method for treating water containing pesticide 309-319 1999

Fung, P.C., Huang, Q., Tsui, S.M., Poon, C.S., Treatability Study of Organic and Colour Removal in Desizing/Dyeing Waste Water by UV/US System Combined with Hydrogen Peroxide, Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, İstanbul, 37-44, (1998)

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

Gislaine Ghiselli, Wilson F. Jardim,Marta I. Litter,2004, Destruction of EDTA using fenton and photo-fenton-like reactions under UVA irradiation

Gönder B. Z.,2004,Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı,Yüksek Lisans Tezi,İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul

Herrmann, J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, Catalysis Today, 53, 115-129, (1999)

Hrvoje Kusic, Natalija Koprivanac ?, Lidija SrsanAzo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study181 (2006) 195-202

<http://www.meteor.gov.tr/2006/arastirma/arastirma-ozon-ultraviyoleradyasyon.aspx>

Huang CP, Dong C, Tang Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* 13, 361-377 (1993)

Irmak, S., Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto Fenton Yöntemiyle Parçalanmalarının incelenmesi 8 (2000) Adana

Kang, Y.W., K.Y. Hwang. 2000. Effects Of Reaction Conditions On The Oxidation Efficiency In The Fenton Process. *Water Res.*

Kara, S., Bektaş, N., *Sep Purif Technol.* 39 (2004) 189

Kestioğlu, K. 1992. Tekstil Çıkış Sularından Adsorblama Tekniği İle Renk Giderimi, İ.T.Ü. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir.

Kırdar, E. 1995. Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kim SM, Vogelpohl A, Degradation Of Organics Pollutant By The Photo-Fenton Process 187-189 (1998)

Koltuksuz G, 2002, Removal of Hydrocarbons from wastewaters, Yüksek lisans tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen bilimleri Enstitüsü, İzmir

LEGRİNİ, O., E. OLIVEROS, A. M. BRAUN. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev.*

Lin, S.H. and Chen, M.L., Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse, *Water Res.*, 31:868-76(1997)

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

Malliou E., Malamis M., Sakellarides P.O., "Lead and cadmium removal by ionexchange", *Water Sci. Technol.*, 25, 133-138, (1992)

Merta J., Stenius P., 1999. Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants. *Colloids Surf, A.*

Ming-chun Lu, Yih-Feng Chang, I-ming chen and Yin-Yen Huang, 2004, Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent

Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F. Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24 (1996)

Onur, M., Demir (Fe+3) İyonu İle Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizi Eşliğinde Pestisit Giderimi (2007) Gebze

Peker F, 2007, İstanbul Boğazı Deniz Kirliliğine Sebep Olan Kirleticiler Ve Su Kalitesinin Değişimleri, Yüksek Lisans Tezi, YtÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Reife,A And Fremann,H.,S.,Environmental Chemistry Of Dyes And Pigments, Wiley 1991

Robinson T., McMullan G. Marchant R. And Nigan Remediation Of Dies İn Textile Influent : A Critical Rewiev On Current Treatment Technology With A Propose Alternative, Bioresource Technology, 77, 47-255 (2001)

Ruppert G., Bauer R., Heisler G.J.: "The Photo-Fenton Reaction An Effective Photokhemical Wastewater Treatment Process", J. Photokhem. Photobiol. A: Chem., 73, 75-78. (1993)

Sağlık Bakanlığı,Deterjanların Nitelikleri İle Ambalaj Ve Etiketlerine Dair Tebliğ,Tebliğ No: Tshgm 2005/3

Serpone, N., PhoTOKatalysis, Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons., Web Edition,(2005)

Shen YS,Kub Y,Decomposition of gas-phase tricholoroethene by the Uv-TiO2 process in the precense of ozone 101-107 (2002)

Slokar R. M. And Marachal,A.M.L. Metods of Dicholoration of Textile Wastewaters Dies and Pigments, 37 (4),335-356 (1998)

Slokar YM, Majcen Le Marechal A. Methods for decolorization of textile wastewaters. Dyes Pigments 1998;37(4):335 56

Socha, K., Treatment of Textile Effulents, Textile Month, 12,52-56 (1991)

Strickland and Perkins, Decholorozation of Continious Dying Wastewater by Ozontion, Textile Chemest and Colorist, 27 (5), 11-15 (1995)

ŞENGÜL, F. 1991. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri Ve Arıtılması, D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.
Şengül, F., Ve A. Müezzinoğlu. 1997. Çevre Kimyası. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.

Şentürk, E., Dispers Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon İle Giderimi Yük. Lis. Tezi, Gyte Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2004)

Tanaka K,Padermpole K,Hisanaga T,Photokatalytic Degradation Of Commercial Azo Dye 327-333 2000

Taşcıoğlu S,1988,Gelecekte En Fazla Kullanılması Beklenen Deterjan Yüzey Aktif Maddeleri: Ester Sülfonatları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi,Mühendislik Ve Mimarlık Fakültesi,Ankara

Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ., Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3 Sayı: 2 Sh. 13-19 Mayıs 2001

Uğurlu G,2006,Fenton Reaktifi Ve Demir Sülfat/Dikromat Yükselgenleriyle Demir Kolonunda Sulardan Arsenik Ve Krom Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi,Gazi Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Ankara

Vanloon GW,Duffy SL(2000)Enviromental Chemistry,A Global Perspective,Oxford University Pres,Oxford

Venkatadri R, Peters RW Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, And Titanium Dioxide-Assisted Photokatalysis. *Jornal Of Hazardous Materials* 10, 107-149 (1993)

Venkatadri R, Peters RW Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, And Titanium Dioxide-Assisted Photokatalysis. *Jornal Of Hazardous Materials* 10, 107-149 (1993)

Whiting VK., Cripe GM., Lepo JE., 1996. Effects Of The Anionic Surfactant, Sodium Dodecyl Sulfate, On Newly-Hatched Blue Crabs, *Callinectes Sapidus*, And Other Routinely Tested Estuarine Crustaceans. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*
[Www.Mta.Gov.Tr/Madenler/Turmaden/Zeolit.Htm](http://www.mta.gov.tr/Madenler/Turmaden/Zeolit.Htm)

Xiang-Rong Xu A, Hua-Bin Li A, Wen-Hua Wang B, Ji-Dong Gu A,C,* Degradation Of Dyes İn Aqueous Solutions By The Fenton Process 57 (2004) 595-600

Xiang-Rong Xu A, Hua-Bin Li A, Wen-Hua Wang B, Ji-Dong Gu A,C,* Degradation Of Dyes İn Aqueous Solutions By The Fenton Process 57 (2004) 595-600

Yatmaz, H.C., Akyol, A., Bayramoğlu, M., Kinetics Of The Photocatalytic Decolorization Of An Azo Reactive Dye İn Aqueous Zno Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6035-6039, (2004)

Yoo S, Libra J, Wiesman U Reduction Of Azo Dyes By *Desulfovibrio Desulfiricans*. *Water Science And Technology* 14, 2, 15-22 (2000)

Zamzow M. J., Eichbaum B.R., "Removal Of Heavy-Metals And Other Cations From Waste Water Using Zeolits", *Sep. Sci. Technol.*, 25, 1555-1569, (1990)

ÖZGEÇMİŞ

05.06.1985 yılında Fatih/İstanbul'da doğdu. İlköğretim ve liseyi Kocaeli'nde tamamladı. Ardından 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazandı. Beraberinde 2003 yılında ikinci üniversite hakkını kullanarak Anadolu Üniversitesi İşletme bölümünde öğrenim hayatına devam etti. 2006 yılında İstanbul Üniversitesini ve 2007 yılında Anadolu Üniversitesinde lisans eğitimini tamamlayıp, 2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimine başladı. Halen bu bölümde Yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.