



**REAKTİF BOYAR MADDELERİN TEKLİ VE İKİLİ
KARIŞIMLARININ FOTOKATALİTİK DEGRADASYON
YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ**

Fatmanur YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

**Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Proses ve Reaktör Tasarımı
Danışman: Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN**

OCAK – 2019

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REAKTİF BOYAR MADDELERİN TEKLİ VE İKİLİ KARIŞIMLARININ
FOTOKATALİTİK DEGRADASYON YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FATMANUR YILMAZ
(152118106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 25.12.2018

Tezin Savunulduğu Tarih: 22.01.2019

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN (F.Ü.)



Diğer Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Dursun ÖZER (F.Ü.)



Prof. Dr. Hüseyin KARACA (İ.Ü.)



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmasının her aşamasında, tüm konuda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, değerli zamanını ayıran danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN'a ve bu seviyeye gelmemde emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür ve minnetimi belirtmek istiyorum.

Deney çalışmalarımın her aşamasında yol gösteren Dr. Öğr. Üyesi Veyis SELEN'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, gerek bilgi birikimlerini gerekse manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, daima desteğini hissettiren Müh. Muhammet Hulusi CENGİZ'e, Arş. Gör. Dr. Şeyda TAŞAR'a ve Arş. Gör. Meltem ÇAKMAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tezi her zaman yanımda olan, anlayış gösteren, desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen, bu günümü borçlu olduğum aileme ithaf ediyorum.

Not: Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF.17.20 nolu proje ile desteklenmiştir.

Fatmanur YILMAZ

ELAZIĞ-2019

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
TABLolar LİSTESİ	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Boyar Maddeler	4
2.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	4
2.1.2. Reaktif Boyar Maddeler	5
2.1.2.1. Reaktif Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısı.....	6
2.1.2.2. Reaktif Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	7
2.2. Tekstil Endüstrisi	7
2.2.1. Tekstil Endüstrisi Atık Suları	8
2.2.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Karakteristiği	8
2.2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Çevresel Riskleri.....	9
2.2.4. Tekstil Endüstrisi Atık Suların Arıtma Yöntemleri.....	10
2.2.4.1. Biyolojik Arıtım Yöntemleri	10
2.2.4.2. Fiziksel Arıtım Yöntemleri.....	11
2.2.4.3. Kimyasal Arıtım Yöntemleri	13
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ.....	15
3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	16
3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi).....	19
3.2.1. Yarı İletken Fotokatalizörler.....	21
3.2.1.1. TiO ₂ 'nin Yapısı ve Genel Özellikleri.....	22
3.2.2. Fotokatalitik Reaktörlerin Sınıflandırılması	23
3.2.3. UV Işıması	24
3.2.4. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Renk/Organik Madde Giderim Mekanizması.....	24

4.	MATERYAL ve METODLAR.....	28
4.1.	Materyal	28
4.2.	Fotokatalitik Reaktör	29
4.3.	Deneysel Metod	30
4.4.	Analiz Metodu	31
4.4.1.	Renk Giderim Analizi.....	31
4.4.2.	Toplam Organik Karbon Analizi	32
5.	ARAŞTIRMA BULGULARI	34
5.1.	pH'ın Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi	34
5.2.	TiO ₂ (P25) Miktarının Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi.....	36
5.3.	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi	41
5.4.	Hava Besleme Hızının Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi	46
5.5.	Karıştırma Hızının Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi.....	48
5.6.	Sıcaklığın Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi	51
5.7.	RB19 ve RY145 Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Degradasyonla Renk Giderim Kinetiğinin İncelenmesi	53
6.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	58
7.	ÖNERİLER.....	61
	KAYNAKLAR.....	62
	EKLER	68
	ÖZGEÇMİŞ	70

ÖZET

Tekstil endüstrisi, işlenen hammaddelerin boyanmasında kullanılan kimyasal ve yardımcı maddelerin çeşitlilik göstermesinden dolayı farklı özellikte ve fazla miktarda atık su oluşturmaktadır. Bu durum; sudaki toksik etki yanında, suda ışığın penetrasyonuna engel olarak sudaki oksijeni kısıtlar ve çevresel sorunları beraberinde getirir. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için birçok arıtım yöntemi geliştirilmiştir. En etkili arıtım yöntemlerinden birisi olan ve çalışmada da uygulanan fotokatalitik oksidasyon prosesi, organik kirleticileri CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere parçalar. Çalışmada tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Reaktif Blue 19 (RB19) ve Reaktif Yellow 145 (RY145) boyar maddelerinin, tekli ve ikili karışımlarının renk giderim verimi ile Toplam Organik Karbon (TOC) giderim verimi incelenmiştir. Sistemde, hava beslemeli bir fotoreaktör, TiO₂ (P25) fotokatalizörü ve UV-C ışık kaynağı kullanılmıştır. Çalışmada; pH'nın etkisi, TiO₂ (P25) miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, hava akış hızı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin değişimlerinin mekanizmayı nasıl etkilediği incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda; gözlenen uygun şartlar altında (RB19 için 4 g/L, RY145 için 3 g/L TiO₂ (P25) miktarı; 0.5 L/dk hava besleme ve 600 rpm karıştırma hızı; 20°C sıcaklık) 200 mg/L RB19 ve 350 mg/L RY145 için maksimum renk giderim verimi sırasıyla %100 ve %98.70 olarak elde edilirken, TOC giderim verimi ise sırasıyla %76.00 ve %62.40 olarak elde edilmiştir. Ayrıca eşit konsantrasyonlarda karışımın sağlandığı deneyde ise katalizör miktarının artışı ile renk giderim verimi neredeyse %100'e ulaşırken, TOC giderim verimi de maksimum %73.70 olarak belirlenmiştir. Karışım deneylerinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi de incelenmiş ve konsantrasyon artışı ile renk ve TOC giderim verimi azalmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmanın, tekstil endüstrisinde büyük bir sorun olan renkli atık suların arıtılmasında uygulanacak olan heterojen fotokatalitik degradasyon yöntemleri için bir birikim oluşturacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Blue 19, Reaktif Yellow 145, Boyar madde, Fotokatalitik Degradasyon, Renk Giderimi, TOC

SUMMARY

Determination of Removal Single and Binary Reactive Dyes From Liquid Media by Using Photocatalytic Degradation Method

The textile industry creates different kinds of wastewater due to the variety of chemicals and auxiliaries used in the dyeing of raw materials. This situation; In addition to the toxic effect in water, it prevents the penetration of light in the water, restricts the oxygen in water and brings environmental problems. Many treatment methods have been developed to overcome these problems. The photocatalytic oxidation process, which is one of the most effective treatment methods and applied in this study, breaks organic pollutants into the final products such as CO₂ and H₂O. In this study, total organic carbon (TOC) removal efficiency and color removal efficiency of Reactive Blue 19 (RB19) and Reactive Yellow 145 (RY145) dyes, which are widely used in the fixing industry, were investigated. In the system, an air-fed photoreactor, TiO₂ (P25) photocatalyst and UV-C light source were used. In this study; the effects of pH, catalyst amount, initial dye concentration, air flow rate, mixing speed and temperature parameters were investigated. As a result of the experiments; under suitable conditions observed (4 g/L for RB19, 3 g/L catalyst amount for RY145; 0.5 L/min. air feed and 600 rpm mixing speed; 20⁰C temperature) 200 mg/L RB19 and 350 mg/L RY145 for maximum color removal as 100% and 98.70% respectively, while the efficiency of TOC removal was 76.00% and 62.40%, respectively. In addition, in the experiment in which the mixture was provided in equal concentrations, the color removal efficiency was increased to 100% with the increase in the amount of catalyst, while the efficiency of TOC removal was determined as 73.70%. In the mixed experiment also examined the effect of initial dye concentrations were and decreased the color and TOC removal efficiency with increasing concentration.

As a result, it is thought that this study will create an accumulation of knowledge in heterogeneous photocatalytic degradation methods which will be applied in the treatment of colored wastewater which is being a big problem in textile industry.

Keywords: Reactive Blue 19, Reactive Yellow 145, Dyestuff, Photocatalytic Degradation, Color Removal, TOC

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Tekstil endüstrisi atık su karakteristiği.....	9
Tablo 3.1. Bazı yükseltgenlere ait oksidasyon potansiyelleri.....	15
Tablo 3.2. Tekstil atık suyunda renk giderimindeki İOP'nin avantaj ve dezavantajları.....	19
Tablo 4.1. TiO ₂ 'nin (titanyum IV oksit) genel özellikleri	28
Tablo 4.2. Reaktif Blue 19 (RB19) boyar maddesinin özellikleri	28
Tablo 4.3. Reaktif Yellow 145 (RY145) boyar maddesinin özellikleri.....	29
Tablo 4.4. RB19 ve RY145 için deneysel çalışmalar ve çalışılan aralıklar.....	31
Tablo 5.1. RB19 boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda renk giderimi için hesaplanan k' değerleri	55
Tablo 5.2. RY145 boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda renk giderimi için hesaplanan k' değerleri	56

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	5
Şekil 2.2. Reaktif boyar maddenin yapısı.....	6
Şekil 3.1. Bir yarı iletkenin uyarılması sonucu bandlarda gerçekleşen olaylar	20
Şekil 3.2. TiO_2 yarı iletken partikülünün ışınlanmasıyla elektron-boşluk çiftinin oluşumu..	21
Şekil 3.3. Elektron- boşluk yeniden birleşme prosesi	22
Şekil 3.4. UV ışığı kullanılarak ışınlanmış kirleticinin (P) oksidasyonu	22
Şekil 4.1. TiO_2 'nin anataz kristal yapısının birim hücresi	28
Şekil 4.2. RB19 boyar maddesinin kimyasal yapısı	29
Şekil 4.3. RY145 boyar maddesinin kimyasal yapısı.....	29
Şekil 4.4. Fotokatalitik reaktör sisteminin şematik gösterimi	30
Şekil 5.1. Başlangıç pH'ın RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi.....	34
Şekil 5.2. Başlangıç pH'ın RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi.....	35
Şekil 5.3. Başlangıç pH'ın RB19 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi.....	35
Şekil 5.4. Başlangıç pH'ın RY145 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi.....	36
Şekil 5.5. TiO_2 (P25) miktarının RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	37
Şekil 5.6. TiO_2 (P25) miktarının RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	38
Şekil 5.7. TiO_2 (P25) miktarının; ikili karışımlarından, RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	38
Şekil 5.8. TiO_2 (P25) miktarının; ikili karışımlarından, RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	39
Şekil 5.9. TiO_2 (P25) miktarının RB19 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi	39

Şekil 5.10. TiO ₂ (P25) miktarının RY145 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi	40
Şekil 5.11. TiO ₂ (P25) miktarının; ikili karışımlarının, fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi.....	40
Şekil 5.12. Başlangıç RB19 boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	42
Şekil 5.13. Başlangıç RY145 boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	42
Şekil 5.14. 100 mg/L sabit RB19 boyar madde ile karıştırılan RY145'in, başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	43
Şekil 5.15. 100 mg/L sabit RY145 boyar madde ile karıştırılan RB19'un, başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	43
Şekil 5.16. Başlangıç RB19 boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi	44
Şekil 5.17. Başlangıç RY145 boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi	44
Şekil 5.18. 100 mg/L sabit RB19 boyar madde ile karıştırılan RY145'in, başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi	45
Şekil 5.19. 100 mg/L sabit RY145 boyar madde ile karıştırılan RB19'un, başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi	45
Şekil 5.20. Hava besleme hızının RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	46
Şekil 5.21. Hava besleme hızının RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	47
Şekil 5.22. Hava besleme hızının RB19 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi	47
Şekil 5.23. Hava besleme hızının RY145 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi	48
Şekil 5.24. Karıştırma hızının RB19 boyar maddesine fotokatalitik renk giderim verimine etkisi.....	49
Şekil 5.25. Karıştırma hızının RY145 boyar maddesine fotokatalitik renk giderim verimine etkisi.....	49

Şekil 5.26. Karıştırma hızının RB19 boyar maddesine fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi.....	50
Şekil 5.27. Karıştırma hızının RY145 boyar maddesine fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi.....	50
Şekil 5.28. Sıcaklığın RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi...	51
Şekil 5.29. Sıcaklığın RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi	52
Şekil 5.30. Sıcaklığın RB19 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi..	52
Şekil 5.31. Sıcaklığın RY145 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi	53
Şekil 5.32. RB19 boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda renk giderimi için zamanla $\ln(C/C_0)$ değerlerinin değişimi	54
Şekil 5.33. RY145 boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda renk giderimi için zamanla $\ln(C/C_0)$ değerlerinin değişimi	55
Şekil 5.34. RB19 boyar maddesinin renk giderimi için $1/T$ değerlerine karşı $\ln k'$ değerlerinin değişimi.....	57
Şekil 5.35. RY145 boyar maddesinin renk giderimi için $1/T$ değerlerine karşı $\ln k'$ değerlerinin değişimi	57
Şekil E.1.1. RB19 boyar maddesinin 416 nm'deki kalibrasyon doğrusu	68
Şekil E.1.2. RB19 boyar maddesinin 592 nm' deki kalibrasyon doğrusu	68
Şekil E.2.1. RY145 boyar maddesinin 416 nm'deki kalibrasyon doğrusu	69
Şekil E.2.2. RY145 boyar maddesinin 592 nm'deki kalibrasyon doğrusu	69

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

A	:	Üstel faktör
AKM	:	Askıda katı madde
BOİ	:	Biyolojik oksijen ihtiyacı
C₀	:	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu
C_t	:	Herhangi bir t anındaki boyar madde konsantrasyonu
E_a	:	Aktivasyon enerjisi
k_{Y1}	:	416 nm’de RY145’in kalibrasyon doğrusu için hesaplanan eğim
k_{Y2}	:	592 nm’de RY145’in kalibrasyon doğrusu için hesaplanan eğim
k_{B1}	:	592 nm’de RB19’un kalibrasyon doğrusu için hesaplanan eğim
k_{B2}	:	416 nm’de RB19’un kalibrasyon doğrusu için hesaplanan eğim
C_{λ1}	:	416 nm’ de karışım için okunan absorbans değeri
C_{λ2}	:	592 nm’ de karışım için okunan absorbans değeri
C_{0,TOC}	:	Başlangıç TOC konsantrasyonunu
C_{t,TOC}	:	Herhangi bir t anındaki TOC konsantrasyonunu
-CH=	:	Metil grubu
C.I.	:	Colour index (Renk indisi)
ÇKM	:	Çözülmüş katı madde
dk	:	Dakika
e⁻	:	Elektron
eV	:	Elektron volt
g	:	Gram
h⁺	:	Pozitif boşluk
IR	:	Kızılötesi (infrared) ışın
CB	:	İletim bandı
İOP	:	İleri oksidasyon prosesleri
k	:	Tepkime hız sabiti

K	:	Adsorpsiyon hız sabiti
k'	:	Görünür 1. mertebe hız sabiti
kg	:	Kilogram
kHz	:	Kilo hertz
kJ	:	Kilo joule
KOİ	:	Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	:	Litre
mg	:	Miligram
ml	:	Mililitre
nm	:	Nanometre
-N=N-	:	Azo grupları
pH	:	Çözeltide ki hidrojen iyonu konsantrasyonu
pH_b	:	Çözeltinin başlangıç pH'ı
rpm	:	Dakikadaki devir sayısı
RB19	:	Reaktif Blue 19
RY145	:	Reaktif Yellow 145
t_{1/2}	:	Yarı ömür
T	:	Sıcaklık
TOC	:	Toplam organik karbon
UV	:	Ultraviyole (Mor ve ötesi ışık)
UV-A	:	315-400 nm dalga boyundaki ışın
UV-B	:	280-315 nm dalga boyundaki ışın
UV-C	:	100-280 nm dalga boyundaki ışın
UV-Vis	:	UV-Absorpsiyon spektrumu
V	:	Volt
VB	:	Değerlik (valans) bandı
W	:	Watt
µm	:	Mikrometre
λ	:	Dalga boyu
λ_{max}	:	Maksimum dalga boyu

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve endüstrideki ilerlemeler her geçen gün artan insan popülasyonuna bağlı olarak beraberinde çeşitli sorunları da getirmektedir. Bu sorunlar gün geçtikçe doğal kaynakların hızla tüketilmesine sebebiyet vermektedir. Dünyada ekonomik kalkınmanın en temel göstergelerinden birisi olan su (içme, kullanma ve sanayi suyu); en hızlı tüketim kaynağımızdır. Endüstri dallarının suya duyduğu ihtiyaç oldukça fazladır. Fabrikasyon, yıkama, kurutma, buharlaştırma ve enerji üretimi gibi alanlarda oldukça fazla miktarda su kullanılmaktadır. Bu sular, endüstride kullanıldıkları alanlara göre değişim göstermekle birlikte, çok çeşitli maddeler olan asitleri, alkalileri, korozif maddeleri, organik zehirli maddeleri bünyelerinde bulundurmaktadır. Ayrıca renk, koku ve yüksek sıcaklık gibi özellikler bu suların genel özellikleri arasındadır [1].

Batı Almanya’da yapılan bazı istatistik çalışmalarına göre en fazla su tüketen endüstriler sırasıyla; kimya, demir çelik, dericilik, tekstil ve kâğıt endüstrileridir. Bununla birlikte endüstride su harcaması her on yılda bir iki katına çıkmaktadır [2]. Bu alanlar içerisinde bulunan tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için oldukça büyük miktarlarda su ve kimyasal madde tüketmektedirler. Özellikle sektördeki aşamalardan boyama işlemi; diğer tekstil prosesleri olan hazırlama, yıkama ve aprelemeye göre oldukça fazla miktarda su ve kimyasal madde tüketen bir uygulamadır. Boyama işleminden çıkan atık suların içerisinde önemli dozajlarda boya banyo kalıntıları ve fikse olmamış boyar maddeler bulunmaktadır. Bu esnada kullanılan kimyasal maddeler yeteri kadar arıtılamazlar ise bu tür kimyasal maddeleri içeriğinde barındıran atık sular sadece kentsel kanalizasyon sistemlerinin veya ikincil arıtma ünitelerinin performansının inhibe olmasına sebep olmakla kalmaz, alıcı ortamda bulunan sucul yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan sorunların oluşmasına sebep olurlar [3]. Dolayısıyla boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Fakat karmaşık kimyasal yapıları ve sentetik kökenlerinden dolayı, boyar maddelerin giderilmesi zor bir işlemdir. Özellikle de parlak renkli olan ve suda çözünabilir özellikteki reaktif boyar maddeler, arıtma işlemlerinden etkilenmeden çıktıklarından dolayı çevresel açıdan en problemli boyar maddeler olarak kabul edilmektedirler. Bu yüzden çevreye verilmeden önce giderilmeleri oldukça önemlidir. Çünkü boyar maddeler bırakıldıkları nehir ve denizlerde güneş ışınının suyun derinlerine ulaşmasına engel olarak fotosentezi önler; dolayısıyla, suda

yaşayan canlıların verimliliği azalır. Ayrıca endüstride kullanılacak olan suyun arıtılma maliyetini artırır ve bazı kullanma zorlukları meydana getirir. Üstelik bu boyar maddeler, bakır ve demir gibi metallerle kompleks oluşturarak sudaki organizmaların metabolizmalarını etkilerler. Uzun sürelerde (20-100 gün), normal ölçümlerinde olmayan BOİ oluştururlar [4]. Yani, boyar maddeler kimyasal ve fotolitik olarak kararlı olduklarından dolayı, doğal çevrede degradasyona uğramadan uzun süre kalabilirler. Bu gibi sebeplerden dolayı tekstil endüstrisine ait atık sularının arıtılmadan çevreye verilmeleri, ekotoksik risk oluşturmakta ve bununla birlikte estetik problemlere sebep olmaktadır [5, 6].

Uluslararası çevre standartlarının sıkılaştırılmasıyla beraber boyar madde gibi organik kirleticilerin uzaklaştırılması için teknolojik yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır. Bu geliştirilen geleneksel yöntemlere, fiziksel yöntemler (aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon, ters osmoz, ultrafiltrasyon, sentetik reçineler üzerinde iyon değişimi, koagülasyon/flokülasyon), biyolojik yöntemler (aerobik veya anaerobik bozunma) ve kimyasal yöntemler (ozonlama, klorlama) örnek olarak verilebilir. Geleneksel fiziksel yöntemler, etkin bir biçimde kullanılmaya çalışılsa da organik kirleticileri su fazından başka bir faza taşıyarak ikinci bir kirlilik oluşturmaktadırlar ve organik molekülü tamamen bozunmaya uğratamayarak dayanıklı olan son ürünleri oluştururlar. Geleneksel biyolojik yöntemler ise boyar maddelerin dayanıklı yapısından dolayı boyar madde moleküllerini dekolorize etmeye karşı etkin değildirler ve boyar maddelerin büyük bir çoğunluğu çamur üzerinde adsorbe olduklarından bozunmaları oldukça zordur. Bununla birlikte, biyolojik uygulamalardan olan anaerobik bozunma, boyar maddenin yapısında bulunan ve boyar maddeye rengini veren azo bağlarını, kanserojenik olan ve boyar maddeden daha tehlikeli olan aromatik aminlere dönüştürür. Klorlama ve ozonlama gibi geleneksel kimyasal yöntemler ise yüksek maliyetlere sebep olurlar ve sadece belirli sayıda karbon atomu içeren organik kirleticileri, çok yavaş bir şekilde bozunmaya uğratırlar. Dolayısıyla geleneksel arıtma yöntemleriyle organik kirleticilerin tamamen uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır [7-10].

Günümüzde atık su uygulamalarında etkili bir şekilde kullanılan ve geleneksel yöntemlere alternatif bir yol olan ileri oksidasyon teknolojileri ön plana çıkmayı başarmıştır. İleri oksidasyon teknolojilerinin temeli, çok aktif tanecikler olan OH^* radikalleri üretmeye dayanır. OH^* radikalleri, birçok organik kirleticiyi seçimsiz ve hızlı bir şekilde oksitleyebilen, elektrofilik, aktif oksijen parçacıklarıdır [9, 11, 12]. İleri oksidasyon teknolojileri içerisinde yer alan heterojen fotokatalitik degradasyon, organik kirleticilerin

düşük enerjili UV ışığı ile yarı-iletken varlığında CO₂, H₂O ve HCl gibi küçük moleküllere parçalanmasını sağlayan bir oksidasyon yöntemidir [10, 13, 14]. Bu yöntem, fazla enerji gerektirmeyen, ortam koşullarında gerçekleşen, birçok organik kirleticiyi mineralize edebilen ve ilave kimyasal olarak yalnızca atmosferik oksijeni kullanan etkili bir yöntemdir [15, 16]. Bu yöntem ile alkanlar, alkenler, aromatikler, yüzey aktif maddeler, pestisitler ve boyar maddeler gibi birçok organik maddenin tamamen bozunması sağlanmıştır [9, 17].

Tüm bunların sonucunda; endüstri alanlarında kullanılan, hem çevre kirliliğine sebebiyet veren, hem de canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratan tüm toksik kimyasal maddelerin doğru yöntemle giderimi büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple yapılan bu çalışmada tekstil endüstrisi kaynaklı atık sularda yaygın olarak bulunan Reactive Blue 19 ve Reactive Yellow 145 boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyon prosesi ile giderimi tekli ve ikili sistemde incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada boyar madde giderimine etki eden bazı faktörler incelenerek optimum verim elde edilecek koşullar araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyar Maddeler

Boyar maddeler, uygulandığı yüzeyde kimyasal dönüşüm sağlayıp yüzeyin rengini değiştirerek, cisimlerin renklendirilmesini sağlayan maddelerdir. Bir boyar madde, net bir renge sahip olmalıdır, bir cisim üzerinde tutunabilmelidir; suya, kimyasal maddelere ve değişik dalga boylarındaki ışığa karşı dayanıklı olmalıdır.

Boyar maddeler, bitkilerden (indigofera, sandal ağacı) veya hayvanlardan (cochineal böceği, yumuşakçalar) doğal olarak elde edilirler ya da sentetik olarak üretilirler. Kullanım alanları oldukça geniş olan boyar maddeler başta tekstil olmak üzere plastik, kozmetik, gıda, fotoğrafçılık ve kâğıt gibi alanlarda kullanılırlar [18].

Boyar maddeler, birbirleri içerisinde farklı kimyasal yapılar içermektedirler. Fakat genel olarak kromofor grubu ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadırlar. Kromofor grup, boyar maddenin rengi için önemli bir bileşiktir. En yaygın kullanılan kromofor grubu azo grubudur. Bu boyalar, tipik olarak $-N=N-$ şeklinde karakterize edilmektedir. Fonksiyonel grup ise, boyanın pamuk veya yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır [19]. Boyar maddeler de ayrıca tuz oluşumunu sağlayan oksokrom grup da bulunur. Ayrıca oksokrom grup boyanın asidik ya da bazik olduğunun da belirtisidir [20].

2.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmalar; çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapı ve kullanış alanları gibi çeşitli işlevler göz önüne alınarak yapılır [21]. Kimyasal yapısı ile büyük bir grubu oluşturan azo boyar maddeleri ayrıca boyama özelliklerine göre yapılan sınıflandırmada da yer alabilir. Şekil 2.1 boyar maddelerin sınıflandırmasını göstermektedir.

Çözünürlüklerine Göre	Boyama Özelliklerine Göre	Kimyasal Yapılarına Göre
• Suda Çözünen Boyar Maddeler - Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler - Katyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler - Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler • Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler - Substratta Çözünen Boyar Maddeler - Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler - Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler - Polikondensasyon Boyar Maddeler	• Bazik Boyar Maddeler • Asidik Boyar Maddeler • Direkt Boyar Maddeler • Mordan Boyar Maddeler • Reaktif Boyar Maddeler • Metal Kompleks Boyar Maddeler • Dispersiyon Boyar Maddeler • Pigment Boyar Maddeler	• Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler • Polimetin Boyar Maddeler • Arilmetin Boyar Maddeler • Karbonil Boyar Maddeler • Azo Boyar Maddeler

Şekil 2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler sınıflandırılırken, içeriğindeki tuz meydana getiren gruba bakılır. Boyar madde molekülü içeriğinde en az bir tane tuz meydana getirebilecek grup içermektedir. Sentez sırasında kullanılan maddeler suda çözünen grup bulundurmuyorsa, bu grup boyar madde molekülüne daha sonra ilave edilerek çözünürlük iyonla sağlanabilir. Ancak boyar madde sentezinde tercih edilen maddelerin kendiliğinden iyonik grup içermeleridir [22].

Boyar maddeleri gruplandırmanın bir diğer yolu da içerdikleri kimyasal yapılarına göre gruplandırmadır. Her bir kimyasal yapı farklı bileşikler meydana getirerek kimyasal özellikleri değişik boyar maddeler oluştururlar. Kimyasal yapıya göre gruplandırmanın esası molekülün kromojen ve renklendirici temel yapısıdır [23].

Boyamada kullanılacak boyar madde temin edilirken de çoğu zaman onun kimyasal yapısıyla değil, hangi metotla elyafı boyayabildiğiyle ilgilenilmektedir. Boyama özelliğine göre sınıflandırma ise bu sebeple yapılmaktadır.

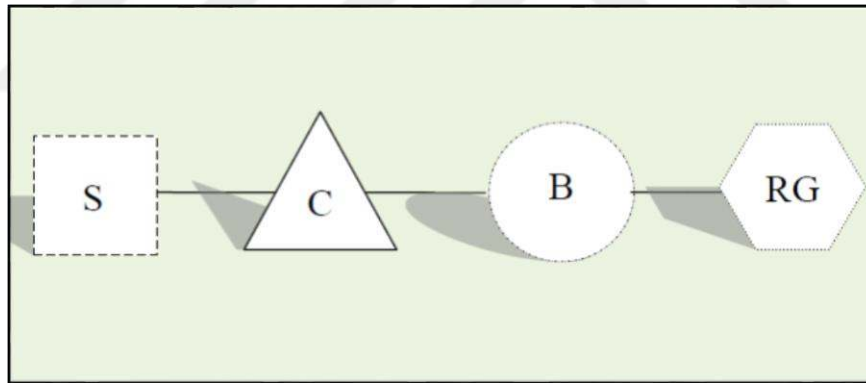
2.1.2. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler ülkemizde en çok tüketilen boyalardır. Bu tip boyar maddelerle düşük sıcaklıklarda boyama yapılırken; düşük reaktivlik özelliği gösteren boyar maddelerle ise tam tersi olarak, yüksek sıcaklıklarda boyama işlemi yapılır [24, 25]. Reaktif

boyar maddeler, boyanacak elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Gerçek kovalent bağ sebebiyle elyaf üzerine kuvvetli bir şekilde tutunurlar. Reaktif grup, molekülün renkli bölümüne bağlıdır. Tüm reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik; hepsinin kromofor grup taşıyan renkli grup ile birlikte bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük özelliği kazandıran grup içermesidir [21]. Reaktif boyar maddeler dayanıklılıkları bakımından tekstil sektöründe avantajlı olmasına rağmen giderilmesinin zorluğu sorun olmaktadır. Kimyasal stabilitesi yüksek ve biyolojik parçalanabilirliği yok denecek kadar az olan reaktif boyalar, ileri arıtım yöntemleriyle giderilebilir [26].

2.1.2.1. Reaktif Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısı

Reaktif boyar maddelerin hepsinde dört grup vardır. Bunlar; kromofor grubu, reaktif grup, köprü grubu ve suda çözünürlüğü sağlayan gruptur [27]. Bir reaktif boyar maddenin karakteristik yapısını Şekil 2.2’ deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.2. Reaktif boyar maddenin yapısı

Burada;

- S (Suda çözünebilir grup): Boyar maddenin su içinde homojen bir şekilde çözünmesini sağlar. Sülfon gruplarını içerir.
- C (Kromofor grup): Boyar maddeye renk veren grup, bu gruptur. Monoazo, diazo, metalik azo, formazon, antrakinin, fitalosiyenin gibi grupları içerir.
- B (Köprü bağları): Boyar madde de, kromofor grubuyla reaktif grubu birbirine bağlayan kısımdır. (-NH), (-S), (-CO) ve (-SO₂) gibi grupları içerir.

- RG (Reaktif grup): Molekölde diğér fonksiyonel gruplarla kovalent bağ oluşturan gruptur. Elektrofilik karakterde olup; hidroksil, amino ve karboksil gibi nükleofilik gruplarla reaksiyon verebilecek yapıdadır. Reaktif grup, bir boyarmadde molekülünde bir tane olabileceğı gibi iki tane de olabilir. İki reaktif grup eğer özdeş ise homobifonksiyonel; birbirinden farklı gruplar içeriyorsa heterobifonksiyonel olarak adlandırılır. Monoklorotriazin ve sülfatoetilsülfon reaktif gruba örnek moleküllerdir [28].

2.1.2.2. Reaktif Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Reaktif boyar maddeler, reaktif grupların reaktifliklerine göre yüksek ve düşük reaktifliğe sahip boyar maddeler olarak iki gruba ayrılırlar. Yüksek reaktiflik özelliğine sahip olan reaktif boyar maddeler, vinilsülfon, diklorotriazin, difloroprimidin ve dikloroprimidin grubu ihtiva eden reaktif boyar maddelerdir. Bu tip boyar maddelerle 50-60°C gibi düşük sıcaklıklarda bile boyama işlemi yapılabilir. Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyar maddeler ise monoklorotriazin ve trikloroprimidin grubu içerir. Bu tip boyar maddelerle çalışırken, yüksek sıcaklıklarda (80-85°C) boyama yapılır. Yüksek reaktifliğe sahip boyar maddelerle çalışmanın; hızlı ve oldukça yüksek verim ile boyayabilme, düşük miktarda kimyasal madde harcanması, boyama işlemlerinde başarılı tekrarlanabilirlik göstermesi gibi avantajları vardır. Düşük reaktifliğe sahip boyar maddeler ise liflerle güçlü bir bağ oluşturur ve boyar maddenin hidroliz hızını oldukça düşürür. Böylece hidroliz tehlikesinin daha az olmasından dolayı boyar madde kaybı daha az olmaktadır [29-31].

2.2. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi, üretim sektörü içindeki en karmaşık endüstriyel zincirlerden biridir ve elyaf üretiminden kumaş üretimine kadar birçok prosesi içermektedir. Tekstil endüstrisi doğal ve yapay elyafları kullanarak tekstil ürünleri üreten bir endüstri dalıdır. Tekstil endüstrisi doğal ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme ya da başka yöntemler ile ipliğin tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boyama, baskı, apreleme gibi işlemleri içermektedir [32]. Bu işlemler neticesinde ortaya çıkan ürün hazır giyimdir. Özetle tekstil endüstrisi, doğal ve fabrikasyon elyafı işleyerek iplik, iplikten kumaş ve son olarak kumaştan nihai ürünleri üreten tesisleri kapsar.

Tekstil endüstrisi, bütün ülkelerde de olduğu gibi Türkiye’de de; gerek istihdam ve üretim gerekse gösterdiği ihracat performansı ile ülkenin gelişmesinde ve kalkınmasında en

önemli sanayi kollarından biri olmuştur. Türkiye gerçekleştirdiği 8.4 milyar dolar tekstil ve hammadde ihracatı ile gün geçtikçe artmakta olan dünya tekstil, hazır giyim ihracatında yedinci büyük ihracatçı konumundadır. Yine Türkiye, 2014 yılında 1,6 milyar dolarlık tekstil ihracatı ve 1,5 milyar dolarlık tekstil ithalatı gerçekleştirmiştir. Böylelikle, gerçekleşen tekstil ihracatı genel ihracatımızın %1'ini ve tekstil ithalatı genel ithalatımızın %0,6'sını meydana getirmektedir [22]. Gerek ihracat gerekse istihdam açısından tekstil, Türkiye için oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Türkiye, hem üretim ve katma değer hemde yenilikçilik anlamında dünyada ön sırada yer alan ihracatçı ülkelerinden biri haline gelmiştir.

2.2.1. Tekstil Endüstrisi Atık Suları

Tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için oldukça büyük miktarlarda su ve kimyasal madde tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik yapıdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, meydana gelen atık suların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atık sular, su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Üstelik boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesiyle toksik ve kanserojenik ürünlerin oluşması riskini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularının renk giderim prosesleri çevresel açıdan ciddi anlamda önem kazanmaktadır. Ancak karmaşık kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir.

2.2.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Karakteristiği

Tekstil endüstrisi üretiminde özellikle, boya kazanlarından gelen atık suyun karakteristiği, boyar maddenin türüne, fabrikada uygulanan proseslere, boyamada kullanılan teknoloji çeşidine ve bağlayıcı olarak kullanılan yardımcı maddelerin konsantrasyonuna bağlı olarak daima değişiklik gösterir. Tekstil atık suları yüksek konsantrasyonlarda boyar madde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) içerir [33]. Bununla birlikte, bu atık sular yüksek alkalinite ve sıcaklığa sahiptir.

Tekstil atık sularında boyar maddeler dışında önemli kirleticiler ise biyolojik olarak zor ayrışan organik maddeler ve inhibitör bileşikler, adsorplanabilir klorlu bileşikler, pH ve

tuzlardır [34]. Aynı zamanda poliakrilatlar, deflokulasyon ajanları (lignin gibi), fosfonatlar gibi boyar maddeyi liflere fikse eden ajanlar da bulunabilmektedir. Tekstil endüstrisi atık su karakteristiği Tablo 2.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Tekstil endüstrisi atık su karakteristiği [35].

Parametreler	Değerler
pH	2-12
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	80-6000
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	150-12000
Toplam Çözülmüş Katı Madde Miktarı (mg/L)	2900-3100
Toplam Askıda Katı Madde Miktarı (mg/L)	15-8000
Klorit (mg/L)	1000-1600
Renk, Pt-Co (Platin-Kobalt)	50-2500

2.2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyar Maddeler ve Çevresel Riskleri

Tekstil proses atık suları genelde 10-20 mg/L konsantrasyon aralığında boyar madde içermektedirler [36]. Ayrıca oldukça renkli atık sulardır. Herhangi bir arıtım işlemi uygulanmadan alıcı ortama doğrudan verildiklerinde bazı sorunlara sebep olabilmektedirler. Bu sorunlardan en önemli olanları, boyaların toksik etki göstermeleri ve doğada biyoakümülayona sebep olmalarıdır. Boyar maddeler kimyasal ve fotolitik olarak stabil olduklarından, doğal çevrede inatçı ve kalıcı davranırlar. Bu sebeplerden dolayı, arıtılmadan çevreye verilmeleri ekotoksik risk oluşturmakta, ayrıca estetik problemlere neden olmaktadır [5, 6]. Bu ekotoksik etkiler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Toksiste: Boyar maddeler, canlılar üzerinde toksik etki oluşturlar. Besin zincirine kadar giren boya molekülü; besin maddesi olarak kullanılarak, sucul canlılara ve bu bağlamda insan vücuduna kadar ulaşabildiği rapor edilmiştir [37]. Özellikle azo bağının indirgenmesi sonucu oluşan benzidin aromatik aminin, o-toluidinin ve fenilendiaminin insan sağlığı açısından riskli olan bileşikler arasında olduğu bildirilmiştir [38]. Memelilerde azo boyaların indirgenmesi, sindirim sisteminin anaerobik bölgesindeki bakteriyel aktiviteler ile gerçekleşir. Bağırsaklarda azo boyaların indirgenmesinden sonra açığa çıkan aromatik aminler, bağırsakta absorplanır ve idrarla dışarı atılırlar.

Boyar maddeler, alıcı ortamda bulanıklığa sebep olarak güneş ışınlarının geçişini engellerler. Buna bağlı olarak fotosentez oldukça yavaşlar ve çözünmüş oksijen seviyesi düşerek suda yaşayan canlılar arasındaki doğal denge bozulmuş olur. Boya bileşiklerinin sucul ortam sedimentlerinde indirgendiği ve kanserojen özellikli aromatik aminler üreterek ekosisteme yayıldığı bilinmektedir. Boyar maddelerin toksik etki göstermelerinin araştırıldığı çalışmalarda, suda yaşayan canlılardan (balık, alg, bakteri vb.) insanlara kadar uzanan geniş çaplı testler yapılarak boyar maddelerin akut toksisitelerinin genellikle düşük olduğu bulunmuştur. Ancak insanlarda boyar maddelere karşı akut hassasiyet reaksiyonlarıyla sıklıkla karşılaşmaktadır. Özellikle de bazı dispers boyar maddelerin egzama gibi alerjik reaksiyonlara sebep olduğu bilinmektedir.

2.2.4. Tekstil Endüstrisi Atık Suların Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrisi, birçok bölümden oluşan ve çeşitli proses akışlarına sahip olan bir alandır. Her işletme kendine özgü proses biçimine ve doğal olarak da bu prosese özgü atık karakterine sahiptir. Bu sebeple tekstil atıksularının arıtım yöntemleri de geniş bir yelpazededir. Atık suyun karakterine ve bu atık suyun dönüştürülmek istendiği son bileşime göre arıtma tipi belirlenir. Tekstil atıksularının arıtımında genel olarak biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler başlıkları altında incelenmektedir.

2.2.4.1. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtım, endüstriyel tesislerden alıcı ortama geçen organikler için önem taşıyan arıtma yöntemlerinden biridir. Biyolojik arıtım yöntemleri; aerobik yöntem, anaerobik yöntem ve biyosorpsiyon yöntemi olmak üzere bölümlere ayrılabilir.

İlk akla gelen biyolojik metot *aerobik sistem* olmaktadır. Ancak aerobik sistem içindeki organizmalar boyar maddeleri parçalayamadıklarından sistem çıkışındaki suda renk giderimi yok denecek kadar azdır [39]. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal bozunmaya karşı dirençli olmalarının nedeni; boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif aksiyonlar sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyo bozunmasını zorlaştıran bir diğer etmen ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Bu sebeple son zamanlarda yapılan çalışmalar

sayesinde anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılmasını içeren sistemler geliştirilmiştir. Burada hedeflenen mekanizma anaerobik sistem ile azo boyar maddelerin çift azo bağının kırılması ve parçalanma sonucu oluşan yan ürünlerinin de aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenerek zararsız formlara dönüştürülmeleridir [40].

Anaerobik arıtma yöntemleri ise küçük ölçekli sistemlerde iyi renk giderim verimi verirlerken, büyük ölçekli ve farklı içerikteki bir atık suda ise istenen verimi sağlayamazlar. Sülfat ve nitrat giderimini tam olarak gerçekleştiremezler ve bununla birlikte yan ürün olarak açığa çıkan H₂S gazı da diğer önemli bir problemdir. Ayrıca, boyar maddeler normalde mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik bozunma sonucu meydana gelen aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu sebeple anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce bir ön arıtım yöntemi olarak yer alması önerilmektedir. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atık suların renk giderimi sağlanmış ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik adımda giderilmiş olur [36].

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi *biyosorpsiyon* olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedirler. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede farklılık gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. İçeriğinde boyar madde bulunduran atık su, çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [41].

2.2.4.2. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında yaygın olarak kullanılan fiziksel yöntemler; flotasyon, membran filtrasyonu, adsorpsiyondur. Bununla birlikte radyasyon, iyon değişimi ve elektrokinetik pıhtılaştırma gibi yöntemler de fiziksel arıtım yöntemlerinde yer almaktadır.

Flotasyon (Yüzdürme), bünyesinde boyar madde bulunduran atık sulardan renk giderimini sağlamak için uygulanan etikili ve basit yöntemlerden birisidir. Ortamdan uzaklaştırılacak maddeler, köpük kırıcı madde ve hava yardımıyla önce konsantre hale

getirilir ve daha sonra yine köpük kırıcı maddeler kullanılarak ortamdan uzaklaştırılır [42]. Ancak bu yöntem ile atıklar istenilen derecede bertaraf edilemezler, hala son durumda tehlikeli atıklar mevcut olabilir.

Modern fiziksel arıtma yöntemlerinden biri de *membran filtrasyon*udur. Membran, selüloz asetat veya polyamide gereçlerden yapılmış seçici geçirgen özellik gösteren bariyerlerdir. Çözelti içerisindeki maddeler, osmotik basınç, elektriksel itim-çekim kuvveti gibi bir itici güç ile membran yüzeyine itilmesini sağlayarak, bu maddelerin bazıları membrandan geçebilirken diğerleri çözelti içinde kalırlar, böylece ayırma işlemi gerçekleşmiş olur. Başlıca membran sistemleri; ters osmoz, ultrafiltrasyon ve elektrodializdir. Bu yöntem düşük boya derişimli atıksu arıtımı için uygun olup atık sudaki çözünmüş katı içeriğini azaltmaz. Ancak, suyun tekrar kullanılabilir hale gelmesi zor bir süreçtir. Bununla birlikte; maliyetinin yüksek olması, atık çamur oluşumu, sıcaklığa karşı dirençli olması dezavantaj yaratmaktadır.

Adsorpsiyon, bir yüzeyin veya yüzey ara kesitinin üzerinde kirletici maddenin tutunması ve konsantrasyonunun artması olayıdır. Su ve atık suyun arıtımında adsorpsiyon, bir katı ile bir sıvı arasında meydana gelmektedir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), yüzeyinde tutulan maddeye ise adsorban (adsorbent) denir. Adsorpsiyon atık arıtımında da maliyet düşüklüğü ve de çevre dostu olması nedeniyle tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Bu yöntemde renk giderimi iki mekanizmayla gerçekleşir: adsorpsiyon ve iyon değişimi. Yöntemi etkileyen faktörler, pH, sıcaklık, tanecik boyutu, adsorplayıcı yüzey alanı, boya-adsorplayıcı etkileşimi ve temas süresidir. Adsorplayıcı olarak genellikle; aktif karbon, pirinç kabuğu, kömür-uçucu kül karışımı, silika-jel, ağaç yongası, tabii kil, mısır koçanı gibi malzemeler kullanılabilir. Bu yöntemin dezavantajı ise her tür boyar maddeye uygulanamıyor olması ve kirleticinin adsorbent üzerindeki tutunma süresinin uzunluğudur. Bununla birlikte rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olabilmektedir.

Radyasyon yöntemi, boyaların radyasyon ile etkili parçalanabilmesi için çözünmüş oksijen kullanılmasını gerektirir. Bu sebeple çözünmüş oksijen hızlı tüketildiğinden sürekli bir oksijen kaynağı gerekir. Fenolik moleküllerin ve bazı boyaların gideriminde etkilidir.

İyon değişimi yöntemi ile atık su, iyon değiştirici reçineler üzerinden iyon değişim bölgeleri boya ile doymuş hale gelene kadar geçirilir. Bu yöntem sayesinde anyonik ve kationik boyalar giderilebilir. İyon değiştiricinin geri kazanımına olanak sağlaması bu yöntemin bir avantajı olurken, maliyetinin yüksek olması ise dezavantajıdır.

Elektrokinetik pıhtılaştırma yöntemi ise demir sülfat ve demir klorür ilavesi ile doğrudan boyaların gideriminde etkili olan bir yöntemdir. Optimum pıhtı derişimi, çözeltideki boya derişiminin statik yüküne bağılı olmaktadır [43]. Ekonomiktir; fakat büyük miktarda çamur üretilmesi dezavantaj yaratmaktadır.

2.2.4.3. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atık sularının kimyasal arıtım yöntemleri ile arıtılma işlemleri, uzun yıllardan beri en fazla tercih edilen yöntemler olmuştur. Bunun en büyük sebebi, atık suyun niteliğinde meydana gelen değışikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan miktarlarda yapılan değışikliklerle kolaylıkla giderilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında yaygın olarak kullanılan kimyasal arıtım yöntemleri; kimyasal koagölasyon ve flokülasyon yöntemi, cucurbituril yöntemleri ve kimyasal oksidasyon yöntemi ile arıttır.

Kimyasal koagölasyon, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Kendi kendine çökemeyen ve atık su içerisinde kolloidal olarak asılı pozisyonda bulunan maddeler, koagölant adı verilen çöktürücü kimyasallar ile elektrik yükleri nötrale edilir ve böylece topaklar halinde çöktürölürler. *Flokölasyon* ise kararlılığı bozulmuş kolloidlerin bir araya gelerek yumak oluşturmaları ve böylece çökebilme yeteneğı kazanması işlemidir. En çok kullanılan koagölant ve flokülant yardımcı kimyasallar arasında, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, kireç ve $FeSO_4$ sayılabilir. Bu yöntemler, boyar madde içeren atık suların ön arıtımında maliyetinin düşük olması sebebiyle uzun yıllardan beri tercih edilmektedir. Fakat çamur atığına neden olması ve bazı çözünabilir boyar maddelerin gideriminde etkili olamaması gibi dezavantajları da yaratmaktadır. Aynı zamanda, suda çözünabilir boyar maddelerin koagölasyonla giderilmesi zordur. Sentez teknolojilerinin de gelişmesiyle, kompleks yapıda birçok boya sentezlenmekte ve doğal olarak bu durum doğru koagölant seçiminde sorun oluşturmaktadır [44].

Cucurbituril, formaldehit ve glikolurilden oluşan bir polimerdir. Şeklinin Cucurbitaceae bitki sınıfına ait olan üyelerinden, balkabağına olan benzerliğı nedeniyle böyle adlandırılmıştır. İsmindeki uril, bu bileşimin üre monomerini de bulundurduğunu ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde bileşimin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir, diğerk kimyasal yöntemler gibi bu yöntemin de en büyük dezavanatağı maliyetli oluşudur.

Kimyasal oksidasyon yöntemi; bir kimyasal oksidant (yükseltgen) yardımıyla tehlikeli bileşiklerin, tehlikesiz ya da daha az toksik bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Yöntemde yaygın olarak; ozon, klor, hidrojen peroksit, potasyum permanganat gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Oksidasyon ile giderim, kimyasal yöntemler içinde en tercih edilen renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük sebebi uygulanma basamaklarının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucunda boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar maddenin giderimi gerçekleşir. Bununla birlikte etkili olduğu alanlar içinde; mangan ve demir giderilmesi, organik bileşiklerin giderilmesi, alg kontrolü, dezenfeksiyon, koku ve tat giderilmesi, amonyak giderilmesi, siyanür giderilmesi, sülfür giderilmesi, krom giderilmesi ve korozyon kontrolü gibi alanlar da vardır. Kimyasal oksidasyon yöntemi ile arıtım; oksitleme sonucu oluşan ürünlerinin zararlı olmaması, arıtma veriminin oldukça yüksek olması ve ideal süre zarfında gerçekleşmesi ve oksitleyici maddenin ekonomik olması gibi nedenlerden dolayı diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı olmaktadır.

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Son yıllar içerisinde, atık su arıtımına yönelik birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir. Fakat düşük BOİ, yüksek KOİ ve renk değerlerine sahip boyar madde içeren atık sularda bu arıtım yöntemleri gibi klasik arıtma sistemleri ile renk giderimi yetersiz kalmıştır. Bu sebeple, ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir. İOP ile spesifik olmayan oksitleyici yani OH^* radikali, su ve atık sudaki organik kirleticileri seçici olmadan ve hızlı bir şekilde oksitleyerek yok eder, toksik içeriği azaltır ve renk giderimi sağlar [45]. İleri oksidasyon proseslerinin ortak özelliği, ortamda hidroksil radikallerinin reaktivitesini arttırarak kirlilik sebebi olan maddelerin giderimini gerçekleştirir, proses sırasında meydana gelen oksidasyon sonucu oluşan ara ürünlerin zararsız ve bozunabilir bir yapıya kavuşmasını sağlar. Fotodegradasyonu yapan oksidant da yine, OH^* radikalidir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemin en aktif yükseltgenleridir. Hidroksil radikalleri, sudaki organik ve inorganik bileşiklerle hızlı bir şekilde ayırım yapmaksızın reaksiyona girer. Ayrıca hız sabiti, diğer yükseltgenler olan, hidrojen peroksit ve ozona göre daha büyüktür. Bazı yükseltgenlere ait oksidasyon potansiyelleri aşağıda, Tablo 3.1.'de verildiği gibidir.

Tablo 3.1. Bazı yükseltgenlere ait oksidasyon potansiyelleri [14].

Yükseltgen	Oksidasyon Potansiyeli, V
Florür	3,03
Hidroksil radikali	2,8
Atomik oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen peroksit	1,78
Perhidroksil radikal	1,7
Permanganat	1,68
Hipobromöz asit	1,59
Klor dioksit	1,57
Hipokloröz asit	1,49
Hipoiyodöz asit	1,45
Klorür	1,36
Bromür	1,09
İyodür	0,54

İleri oksidasyon prosesleri katalizör kullanımına göre homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Proses; bir oksidant varlığında ilerliyorsa homojen sistem; hava, yarı iletken metal oksitler yani fotokatalizörler varlığında ilerliyor ise heterojen sistem olur. Bu iki sistemi karşılaştırmak gerekirse, heterojen sistemlerde katalizör kullanımından dolayı bozunma sürecinin daha hızlı ilerlediği görülmektedir [46]. Ayrıca kullanım basitliği ve sürecinin kolaylığı nedeniyle oldukça ucuz olan fotokatalitik süreçler, heterojen süreçler arasında oldukça ilgi çekicidir.

3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Ozon veya hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyicilerin kullanıldığı ve çözünmüş karbonlu bileşiklerin yakıldığı oksidasyon prosesleridir. Homojen ileri oksidasyon proseslerini yaygın olarak, H_2O_2 / UV, O_3 / UV, O_3 / H_2O_2 ve Fenton prosesi (H_2O_2 / Fe^{+2}) oluşturmaktadır. Bununla birlikte son zamanlarda ultrases yöntemi de araştırmalara konu olmuştur.

■ H_2O_2 / UV Prosesi:

Bu proses, H_2O_2 'nin dalga boyu 300 nm'den düşük olan UV ışını ile etkileşimi sonucunda (2.1) denkleminde gösterildiği gibi hidroksil radikali oluşturmaya dayanmaktadır.



H_2O_2 'nin sudaki ısı kararlılığı ve çözünürlüğünün yüksek olması, sistemin üstün gelen yönlerindendir. Bu yöntemin kullanıldığı, atık su arıtımı için sistemde dikkate alınması gereken noktalar aşağıda kısaca açıklanmıştır:

- Giderim prosesinin kinetik hız sabiti kirleticinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Verimi yüksek bir giderim işlemi için eğer kirletici yüksek konsantrasyonlarda ise seyreltilmelidir.
- Sistem için optimum olan hidrojen peroksit derişimi ve pH belirlenmelidir.
- Sistemde hümik asit gibi bileşiklerin ya da radikal tüketicilerinin bulunup bulunmadığına dikkat edilmelidir [14].

■ *O₃/UV Prosesi:*

Ozonun su içerisinde UV ışığıyla fotolizi sonucunda, OH* radikalleri oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla birlikte reaksiyona giren H₂O₂'i oluşturmaktadır Sistemin tepkimeleri aşağıdaki gibidir:



ya da



■ *O₃/H₂O₂ Prosesi:*

Ozonun oksitleme kapasitesi H₂O₂ varlığında arttırılabilmektedir. Bu sayede O₃ suya ilave edildiğinde karmaşık zincir tepkimelere girip, OH* ve O₂* oluşumuyla sonuçlanmaktadır. O₃ gibi OH* ve O₂* de kirlilikleri oksitlemektedir. H₂O₂ de, O₃ gibi çözelti içinde OH* radikali oluşumunu arttırmaktadır. O₃ / H₂O₂ sistemiyle çok daha ucuz ve hızlı giderim gerçekleştirilmektedir. Sistemin tepkimeleri aşağıda verildiği gibidir: [47, 48]



■ *Fenton Prosesi:*

H₂O₂, fenton ayıracı (Kararsız demir-oksit kompleksi) oluşturmak için demirle tepkimeye girmektedir. Sistemin tepkimeleri aşağıda verildiği gibidir:



Bu üç tepkime H_2O_2 tamamen tüketilene kadar devam etmektedir. Diğer sistemlere oranla daha az enerjiye ihtiyaç duyması ve buhar emisyonu üretmemesi yöntemin avantajları arasındadır. Ancak atık demirin arıtılmış olan sistemden ayrılması maliyeti arttırabilir ve demiri çözeltide tutmak için de $pH < 2,5$ olmalıdır. Bu yüzden kullanılacak pH ayarlayıcılar da maliyeti arttıran bir diğer faktörler arasındadır [49].

■ *Ultras:*

Ultras (ses üstü ışıma) olayının esası kavitasyona dayanmaktadır. Kaviteasyon, mikro kabarcık oluşumu ile kritik rezonans noktasına ulaştıktan sonra bu mikro kabarcıkların büzüşerek patlamasıyla hidroksil radikal oluşumunu ortaya koyan bir prosestir. Kimyasal reaksiyonlar üzerinde etkili olan kaviteasyon türlerinden, akustik kaviteasyona örnek olarak, ultras gösterilebilir. Ultrasin temelini oluşturan ses dalgalarının suda meydana getirdiği kaviteasyon sayesinde su molekülünün kimyasal madde veya ışık şiddetine gerek duymadan, ayırma işlemi gerçekleşir.



Ultras yöntemiyle renk giderim verimi; reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığa, uygulanan frekansa, ortamda bulunan çözünmüş gazlara ve çözücünün fiziksel özelliklerine (viskozite, buhar basıncı, yüzey gerilimi gibi) bağlıdır. Uçucu olmayan bileşiklerin (boyar maddeler gibi) giderimi için en uygun frekans aralığı 300-1000 kHz arasındır [50].

Sentetik atık sularda ultras ile etkili renk giderim verimi elde edilirken gerçek atık su yapıları için aynı durum söz konusu değildir. Bu yöntem ozon, hidrojen peroksit ve UV ışıma ile beraber kullanıldığında ise renk giderimi artmasına rağmen işletmenin maliyetinden ötürü tercih edilmemektedir.

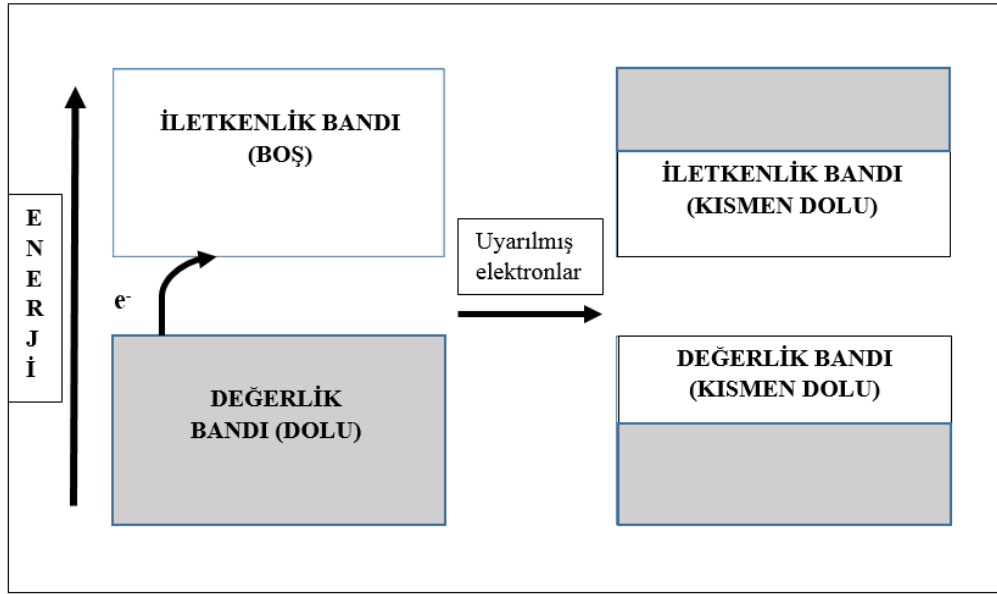
Özetle, atık suların renk gideriminde yaygın olarak kullanılan homojen ileri oksidasyon proseslerinin sergilediği avantaj ve dezavantajlar, Tablo 3.2’de verilmektedir [51].

Tablo 3.2. Tekstil atık suyunda renk giderimindeki İOP'nin avantaj ve dezavantajları

Homojen İOP	Avantaj	Dezavantaj	Referans
O₃/ UV	Gaz halinde beslenir, özellikle de reaktif boyar maddeler olmak üzere hemen hemen bütün boyar maddelerde etkili renk giderimi sağlar, çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresinde yüksek verimde renk giderimi sağlar, arıtılan suyun geri kullanılması durumunda ozon kararsız olduğundan, problem yaşanmaz.	Bazik veya nötr pH değerinde etkili ama disperse boyalar için renk giderimi zayıf, KOİ giderimi zayıf, kullanım alanına yakın üretim gerekliliği sergiler (ozon kararsızdır), çalışma ortamı iyi havalandırılmalıdır (zehirli bir gazdır), yüksek maliyetlidir (ozon jeneratörü, UV, sıvı O ₂ /hava).	[52, 53]
H₂O₂/ UV	Çamur oluşturmaz, kısa reaksiyon süresi, KOİ giderimi, tekstil endüstrisinde etkin olarak kullanılabilir.	Bütün boyar maddeler için uygulanamaz, etkili bir UV nüfuzu için AKM giderimi gerekliliği ve UV lambanın quartz ceket içinde atık suya daldırılma ve soğutma gerekliliği göstermesi, düşük pH'larda daha etkili olması.	[48]
Fenton	Hem suda çözünen hem de çözünmeyen boyalarda etkili renk giderimi sağlaması, yüksek AKM derişiminde etkili olması, basit ekipman/uygulama sunması, yüksek KOİ giderimi (reaktif boyalar hariç).	Yalnızca düşük pH aralıklarında etkili (pH< 2.5) olması, çamur oluşturmaması, reaksiyon sürelerinin uzun olması.	[54]
Ultrases	Radikal üretimi için kimyasal madde ilavesine gerek yoktur.	Çözünmüş gaz beslemelidir. Yüksek maliyet, uzun reaksiyon süresi	[50]

3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)

Bir ileri oksidasyon prosesi olan heterojen fotokatalitik oksidasyon, suda bulunan organik kirliliklerin giderimi için ümit verici yeni alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç bileşene gerek vardır: uygun dalga boyunda foton yayan ışın (UV), katalizör yüzeyi (çoğunlukla yarı iletken madde) ve güçlü bir oksitleyici ajan (çoğunlukla oksijen). Heterojen fotokatalitik proses fotonun enerjisi fotokatalizörün band aralık enerjisine eşit ya da daha büyük olduğu zaman başlayıp moleküler uyarılma ile sonuçlanmaktadır. Bu olay sonucunda, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi katalizörün yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronların ve düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşlukların üretildiği gözlenmektedir.



Şekil 3.1. Bir yarı iletkenin uyarılması sonucu bandlarda gerçekleşen olaylar

Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve temelde şu adımlar ile gerçekleşmektedir:

1. Bir yarı iletkenin uygun enerji ile uyarılarak yarı iletkende elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması,
2. Oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ayrılması (Şekil 3.1),
3. Ayrılan elektron-boşluk ile redoks tepkimelerinin gerçekleştirilmesi,
4. Tepkime ürünlerinin oluşması ve yüzeyin rejenerasyonu.

Fotokatalitik oksidasyonun üstün yönleri aşağıdaki gibidir:

- Birçok organik kirleticinin tam mineralizasyonunun başarılması,
- Ortam koşullarında çalışılması (oda sıcaklığı v.b.),
- Güneş ışığı gibi doğal kaynakların kullanılabilmesi,
- pH'nın geniş aralığında ve sulu ortamda TiO_2 gibi yarı iletken fotokatalizörlerin kimyasal kararlılığa sahip olması,
- Uygun fotokatalizörlerin (çoğunlukla TiO_2) ucuz olması,
- Düşük derişimlerde sistemin uygulanabilirliği,
- Sistemin katkı maddesine ihtiyaç duymuyor oluşu.

Fotokatalitik oksidasyonun istenmeyen yönleri ise aşağıdaki gibidir:

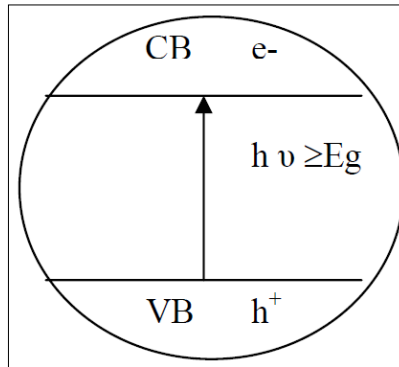
- Yaygın kimyasal tepkime hızlarıyla karşılaştırıldığında yavaş gerçekleşmesi,
- Gerçek atık suyun daha karmaşık olması nedeniyle giderimin zorlaşması,
- Katalizörün uniform ışınlanması nedeniyle büyük ölçekli sistemlerde uygulanabilirliğinin zor olması,
- Katalizörün sıvı fazdan ayrımının zor ve pahalı olması [55].

3.2.1. Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik sistemde yarı iletken maddeler, elektronlarla dolu değerlik bandı ve boş enerji seviyelerine sahip iletim bandından meydana gelen ve sıvı ortamda ışınlamaya tabi tutuldukları zaman aktif hale gelen katalizörlerdir. Birçok metal oksit yarı iletken maddedir. Fotokatalitik degradasyon için TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 ve SiC olmak üzere pek çok madde; farklı yapıya sahip organik kirleticilerin parçalanmasında fotokatalizör olarak tercih edilmiştir. Bu yarı iletkenler içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif olanı ise, TiO_2 'dir. Çünkü TiO_2 ; ucuz, UV ışınması altında iyi sonuçlar veren, oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında çalışılabilen, geniş pH aralıklarında yüksek fotokimyasal kararlılık gösteren bir yarı iletkenidir. Ayrıca, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır.

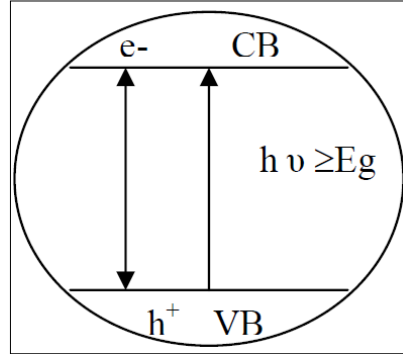
Yarı iletken içeren bir çözelti, fotonu absorpladığı zaman meydana gelebilecek tepkimeler sırası ile aşağıdaki gibidir (CB: İletkenlik bandı VB: Değerlik bandı):

1. Işın absorpsiyonu (Şekil 3.2): $\text{Yarı iletken} + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (3.14)



Şekil 3.2. TiO_2 yarı iletken partikülünün ışınlanmasıyla elektron-boşluk çiftinin oluşumu [56].

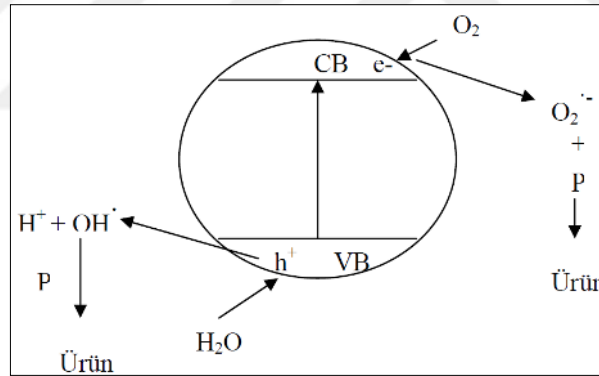
2. Yeniden birleşme (Şekil 3.3): $e^- + h^+ \rightarrow ısı$ (3.15)



Şekil 3.3. Elektron- boşluk yeniden birleşme prosesi [56].

3. Oksidasyon (Şekil 3.4): $D + h^+ \rightarrow D^{++}$ (3.16)

4. İndirgeme (Şekil 3.4): $A + e^- \rightarrow A'^-$ (3.17)



Şekil 3.4. UV ışığı kullanılarak ısırlanmış kirleticinin (P) oksidasyonu [56].

Yarı iletkenin uyarılması sonucu oluşan elektron ve boşluk çiftleri ya ısı açığa çıkararak birleşmekte ya da çözeltide bulunan diğer maddelerle (A ve D gibi) redoks tepkimesine girmektedirler [57, 58].

3.2.1.1. TiO₂'nin Yapısı ve Genel Özellikleri

TiO₂, son yıllarda en çok tercih edilen yarı iletken fotokatalizördür. Bunun sebebi; zehirli olmaması, ucuz ve kararlı olması, spesifik yüzey alanının geniş olması, geniş band

aralığına sahip olması, UV ışıması altında iyi sonuçlar vermesi, oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında verimli çalışabilme imkanı sağlaması, moleküler oksijene hızlı elektron aktarımından dolayı kirliliklerin fotokatalitik gideriminde oldukça etkin olması, foto-korozyona karşı direnç göstermesidir.

TiO₂ yarı iletken metal oksidinin; anatase, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı türü bulunmaktadır. Anatase yapısındaki TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin daha fazla olduğu bilinmektedir. Anatase ve rutilin kristal yapısı oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) TiO₆ zincirlerinden oluşmaktadır. Bu iki kristal yapı arasındaki fark, oktahedraillerin bükülmesinden ve oktahedral zincirlerin bir araya gelme düzenlerinden kaynaklanmaktadır. Anatase ve rutil kristallerinin örgü yapısındaki farklar, yoğunluk ve elektronik band yapılarında farklılığa neden olmaktadır [59]. Brokit yapısı ise rutil ve anatase yapılarının polimorfudur ve çoğu zaman doğada rutil ile birlikte bulunur ya da suni yöntemlerle sentezlenerek elde edilir. Her üç fazın da sahip olduğu farklı bant aralığı enerjileri (rutil için 3,00 eV, brokit için 3,13 eV ve anatase için 3,21 eV) mevcuttur. Bu da TiO₂'nin her bir yapısı için farklı fotokatalitik aktiviteye sahip oluşunu açıklamaktadır.

TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi; spesifik yüzey alanına, adsorpsiyon kapasitesine, elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşim prosesine, ışık kaynağının şiddetine, kristal morfolojisine, ortamda elektron alıcıların bulunmasına, kirlleticilerin derişimine, fotokatalitik reaktör tipine ve işletme koşullarına bağlıdır [60].

3.2.2. Fotokatalitik Reaktörlerin Sınıflandırılması

Su arıtımı için fotokatalitik reaktörleri tasarım özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

1. *Katalizörün konumuna göre fotokatalitik reaktörler:* Fotokatalizör askıda ya da bir desteğe tutturulmuş olabilmektedir.
 - a) Fotokatalitik çamur (slurry) reaktörleri; katalizör partikülleri sıvı fazda (su) serbestçe dağılmış halde bulunur.
 - b) Sabitlenmiş katalizörlü fotokatalitik reaktörler; katalizör fiziksel güçlerle ya da kimyasal bağlarla desteğin üzerine sabitlenmektedir. Sık kullanılan TiO₂ destekleri; aktif karbon, fiber optik kablolar, cam, cam parçaları, membranlar, kuvarz, zeolitler, silika jel, paslanmaz çelik ve teflondur.

2. *Işınlamanın türüne göre fotokatalitik reaktörler:* Fotokatalitik sistemlerde ışınlamanın türü en önemli parametrelerden biri olarak bilinmektedir. Reaktörler:
 - a) UV polikromatik lambalar
 - b) Güneş ışığı kullanacak şekilde tasarlanabilir olarak sınıflandırılabilir.
3. *Işın kaynağının konumuna göre fotokatalitik reaktörler:* Lambanın konumu farklı şekillerde olabilmektedir, bu durumda sınıflandırma aşağıdaki gibidir:
 - a) Sistemin içine daldırılmış şekilde ışık kaynağı olan fotokatalitik reaktörler
 - b) Sistemin dışında ışık kaynağı bulunan fotokatalitik reaktörler
 - c) Dağılmış ışık kaynaklı fotokatalitik reaktörler (Işık kaynağından tepkime kabına ışınlama reflektör “yansıtıcı” gibi optik cihazlar aracılığıyla sağlanır.) olarak sınıflandırılmaktadır [61].

3.2.3. UV Işıması

Fotokatalitik degradasyonun gerçekleşebilmesi için katalizör kadar ışınma kaynağının da büyük önemi vardır. Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde en yaygın ve en etkili olarak bilinen ışık kaynağı; kendi içerisinde aynı karakteristiklere sahip olmayan ve canlılar üzerindeki etkileri farklı olup, farklı dalga boylarına sahip olan UV ışınma setidir (UV-A, UV-B ve UV-C). Uluslararası Aydınlatma Komisyonu’nun (The International Commission on Illumination – CIE) sınıflandırmasına göre bu UV ışınma setlerinin dalga boyu dağılımı aşağıda verilmektedir:

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

3.2.4. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Renk/Organik Madde Giderim Mekanizması

Heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesinde ilk basamak elektron-boşluk çiftinin oluşumudur. Yani yarı iletken fotokatalizör reaksiyonları, yarı iletken parçacıklardaki iletim bandı ve değerlik bandında üretilen e^-/h^+ çifti tarafından başlatılır [62]. Yarı iletkenler kendi bant boşluğu aralığında enerji absorbe ederler. Yarı iletkenin bant aralığına ışığın absorpsiyonu sonucu UV veya UV civarındaki fotonlar, valans (değerlik) bandından bir

elektronu iletim bandına aktarır ve valans bandında pozitif boşluk oluşur [63]. Katalizör yüzeyine adsorplanmış su molekülü bulunmaktadır. Oluşan pozitif boşluklar adsorplanan bu su moleküllerini oksitleyerek, oksitleme kapasitesi yüksek hidroksil radikallerini (OH^*) meydana getirir. Böylece bu proseste organik kirleticiler, yarı iletken maddelerin UV ışınıni absorplaması neticesinde oluşan hidroksil radikaliyle reaksiyonu sonucunda H_2O , CO_2 ve mineral asitler gibi toksin etkisi olmayan zararsız formlara dönüştürülür. Fotokatalitik oksidasyon prosesi ile renk/organik madde giderimi birçok adımdan ve seri kimyasal reaksiyonlardan oluşur. Bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

1) Yarı iletken maddenin enerji alarak uyarılması sonucu yarı iletken de elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşur ve daha sonra oluşan bu elektron-boşluk çiftleri ayrılır.



2) Ayrılan elektron-boşluklar ile redoks tepkimeleri gerçekleşir. Genellikle 3 farklı reaksiyon fotokimyasal reaksiyon için önerilmiştir [62, 63].

a) Boya molekülü radikal bir katyon oluşturan pozitif boşluk (h^+) ile reaksiyona girer ve oksitlenir. Bu katyon doğrudan O_2 ile reaksiyona girer ve boya parçalanır.



b) İletim bandında bulunan elektronlar yüzeye adsorplanan oksijenle reaksiyona girmesi sonucu süperoksit iyonu ($\text{O}_2^{\cdot-}$) meydana gelir. Asidik ortam şartlarında $\text{O}_2^{\cdot-}$ ile H^+ reaksiyonu sonucu perhidroksil radikali (HO_2^*) oluşur. Paylaşılmamış bir elektronu bulunan moleküler oksijen, organik perhidroksil radikalleri meydana getirerek serbest radikallerle tepkime verir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur. Kısa bir zaman diliminde organik bileşikler tamamen degradasyona uğrayarak karbon dioksit ve suya dönüşürler. Oksijeni indirgemek; suyu indirgemekten daha basit bir işlem olduğundan oksijen, süperoksit radikal anyonu ($\text{O}_2^{\cdot-}$) üretimini gerçekleştirerek indirgenir. Süperoksit anyonu, perhidroksil

radikaline bağlanır. Bu bağlanma sonucu meydana gelen kararsız yapıya sahip bu ürün, en az dört oksijen içerir ve karbon dioksit molekülünü üretmek için degradasyonu gerçekleştirebilir. Çözünmüş O_2 elektronu azaltır ve oluşan süperoksijen anyonu boya mineralizasyonunu sağlar.



Daha sonra süperoksijen anyon radikali aşağıda ki denklemlere göre H_2O_2 'e indirgenir [64].



H_2O_2 'de boya degradasyonundan sorumlu olan hidroksil radikalini (OH^*) oluşturur. H_2O_2 elektron-boşluk çiftlerinin yeniden bir araya gelmesini önleyen ve herhangi bir reaksiyonla parçalanması sonucu (OH^*) meydana getiren elektron alıcısı olarak görev yapmaktadır.

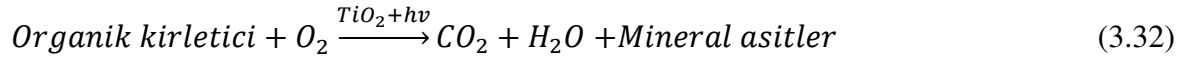


- c) Su ya da yüzey OH^- grupları h^+ tarafından hidroksil radikaline oksitlenir. OH^* de boya ile reaksiyona girer.





3) Son adımda ise reaksiyon ürünleri oluşur. Oluşan OH* radikali boyayı ve organik kirleticileri zararsız bileşenlere parçalar.



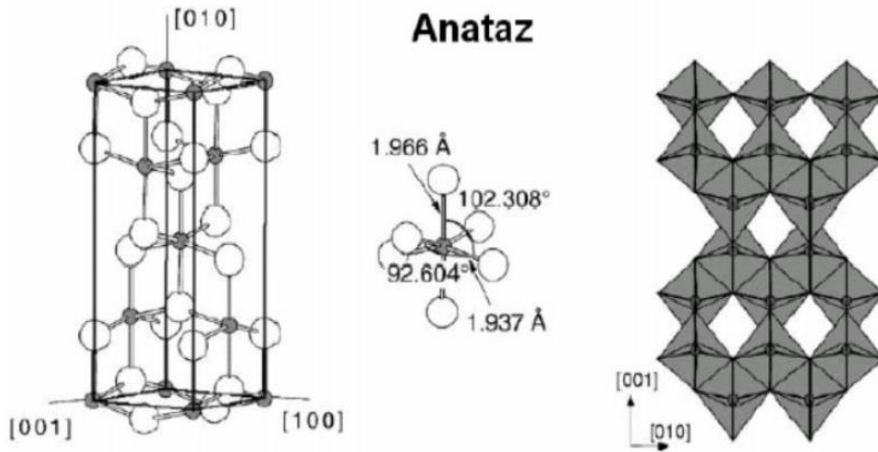
4. MATERYAL ve METODLAR

4.1. Materyal

Fotokatalitik oksidasyon prosesi ile gerçekleştirilen deneylerde; fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizör olan TiO_2 P(25) (Tablo 4.1, Şekil 4.1), saflaştırma yapılmaksızın C.I. Reactive Blue 19 (RB19) (Tablo 4.3, Şekil 4.3) ve C.I. Reactive Yellow 145 (RY145) (Tablo 4.2, Şekil 4.2) boyar maddeleri, UV-C ışık kaynağı, gerekli olan kimyasallar ve cam malzemeler kullanılmıştır.

Tablo 4.1. TiO_2 'nin (titanyum IV oksit) genel özellikleri

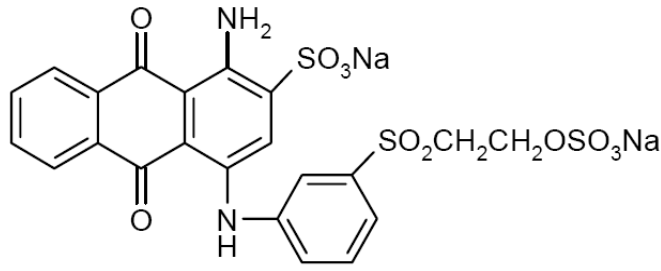
Molekül Ağırlığı	79.87 g/mol
Kaynama Noktası	2900°C
Erime Noktası	1855°C
Kütle Yoğunluğu	850 kg/m ³
Çözünürlük	Çözünmez
pH	7-8 (100 g/L, H ₂ O, 20°C)
Kristal Formu	%80 Anatas + %20 Rutil
BET Yüzey Alanı	10.72 m ² /g



Şekil 4.1. TiO_2 'nin anataz kristal yapısının birim hücresi [65].

Tablo 4.2. Reaktif Blue 19 (RB19) boyar maddesinin özellikleri

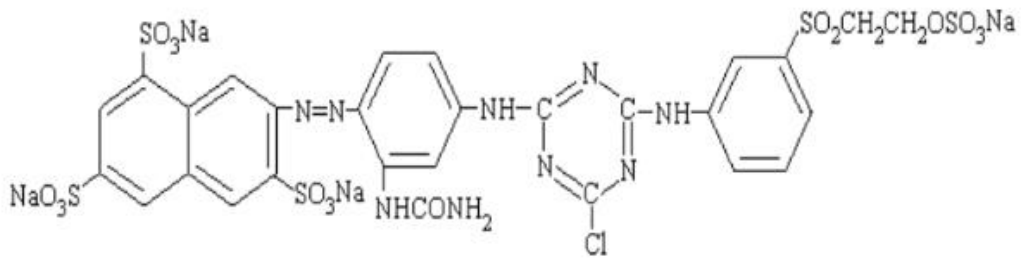
Boyar madde	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{max} (nm)
Reaktif Blue 19	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_3\text{Na}_2$	626.55	592



Şekil 4.2. RB19 boyar maddesinin kimyasal yapısı [66].

Tablo 4.3. Reaktif Yellow 145 (RY145) boyar maddesinin özellikleri

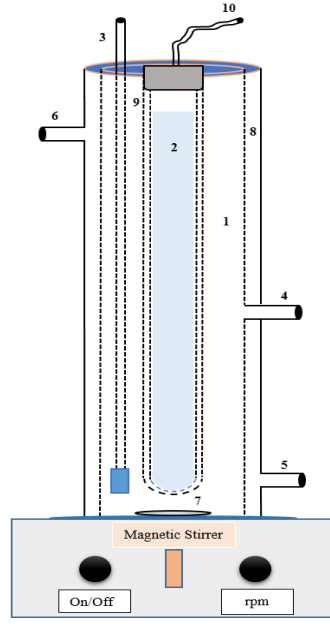
Boyarmadde	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	λ_{max} . (nm)
Reaktif Yellow 145	$C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$	1026.25	416



Şekil 4.3. RY145 boyar maddesinin kimyasal yapısı [67].

4.2. Fotokatalitik Reaktör

RB19, RY145 boyar maddelerinin ve bu boyar maddelerin karışımlarının fotokatalitik degradasyonunun incelendiği deneyler şematik gösterimi Şekil 4.4'te verilen fotokatalitik reaktör düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan fotokatalitik reaktör düzeneği, iç içe geçen iki silindirden oluşmaktadır. İçteki silindir kuvars camdan üretilmiş olup ışık kaynağının korumasını sağlarken, dıştaki silindir ise sabit sıcaklıklarda çalışma imkânı sağlayan soğutma ceketli pyrex camdan yapılmıştır. Işık kaynağı olarak fotoreaktör merkezine kuvars camdan yapılmış bir kılıf içerisine yerleştirilen 21 W gücünde UV-C lamba kullanılmıştır. Fotokatalitik reaktörün çalışma hacmi 500 ml'dir. Fotokatalitik reaktör içerisine hava kaynağından havanın beslenmesini ve dağıtılmasını sağlayacak olan bir hava dağıtıcı yerleştirilmiştir. Silindirik fotokatalitik reaktör düzeneği bir manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirilerek reaktör içerisindeki heterojen yapının karıştırılması sağlanmıştır.



Şekil 4.4. Fotokatalitik reaktör sisteminin şematik gösterimi (1- Silindirik Fotokatalitik Reaktör; 2- UV-C Lamba; 3- Hava Beslemesi; 4- Numune Portu; 5- Soğutma Suyu Girişi; 6- Soğutma Suyu Çıkışı; 7- Manyetik Balık; 8- Soğutma Ceket; 9- Lamba Kılıfı; 10- Güç Kaynağı).

4.3. DeneySEL MetOD

Çalışmada fotokatalitik degradasyon ile renk ve TOC giderim verimi incelenecek olan RB19 ve RY145 boya ları ile stok boya çözeltileri hazırlanmış, karanlık ve oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Her iki boyanın ve bu boya ların karışım deneyleri çalışmaları için hazırlanan stok boya çözeltileri seyreltilerek kullanılmıştır. Seyreltilen çözeltilerle RB19 ve RY145 boya r maddelerinin renk ve TOC giderim verimi için yapılan deneyler ve çalışılan aralıklar kısaca Tablo 4.4'te verilmiştir. Bu iki boya r maddenin seyreltilen çözeltilerinden hazırlanan karışım deneylerinde ise TiO_2 (P25) miktarının etkisi ve başlangıç boya r madde konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Yarı iletken fotokatalizör miktarının etkisi için yapılan çalışmada, her iki boyadan eşit miktarda (150 mg/L) çözeltiler hazırlanarak karışım işlemi gerçekleştirilmiş ve böylece 0.5-10 g/L aralığında TiO_2 (P25) konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır. Karışım deneylerinde başlangıç boya r madde konsantrasyonunun etkisi ise iki aşamada incelenmiştir. Bu aşamalar; RB19 boya r madde çözeltisi 100 mg/L olarak sabit tutulurken RY145 boya r madde çözeltisinin 50-300 mg/L aralığındaki değişimi ile RY145 boya r madde çözeltisi 100 mg/L olarak sabit tutulurken RB19 boya r madde çözeltisinin 50-300 mg/L aralığındaki değişimi şeklindedir.

Tablo 4.4. RB19 ve RY145 için deneysel çalışmalar ve çalışılan aralıklar

DeneySEL Çalışma	RB19	RY145
Başlangıç pH'ın etkisi	(2.5-10)	(2.5-10)
TiO ₂ miktarının etkisi	(0.5-5 g/L)	(0.5-6 g/L)
Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	(100-300 mg/L)	(150-550 mg/L)
Hava besleme hızının etkisi	(0.0-1.0 L/dk)	(0.0-1.0 L/dk)
Karıştırma hızının etkisi	(400-800 rpm)	(400-800 rpm)
Sıcaklığın etkisi	(10-40°C)	(10-40°C)

4.4. Analiz Metodu

Fotokatalitik degradasyon prosesinde reaktör sistemine 500 mL boya çözeltisi ve yarı iletken fotokatalizör olan TiO₂ (P25) ilave edildikten sonra akış ölçer yardımıyla çalışılan değerde reaktör içine havanın debisi ayarlanarak besleme yapılmıştır. Termometre cihazı açılarak sıcaklık kontrol altında tutulmuştur. Katalizör yüzeyi ve sıvı faz arasında dengenin oluşması için aydınlatma yapılmaksızın manyetik karıştırıcı ile 15 dk karıştırılarak ilk numune alındıktan sonra ışık kaynağı aktif hale getirilip reaksiyon başlatılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde, TiO₂ (P25) fotokatalizörü 14800 rpm'de 5 dk süre ile santrifüjleme (Thermo CL21) sonunda ayrıldıktan sonra sıvı kısımda kalan RB19 ve RY145 boyarmaddeleri muhafaza edilerek renk ve toplam organik karbon giderim verimleri incelenmiştir. Aynı işlemler karışım deneylerinde de gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Renk Giderim Analizi

Deney çalışmaları sonunda alınarak muhafaza edilen numunelerin, konsantrasyonları spektrofotometrik (Shimadzu UV/vis 1800) cihazı ile maksimum absorbans yaptığı dalga boyları RB19 ve RY145 için sırasıyla 592 nm ve 416 nm olarak belirlenmiştir. Belirlenen maksimum dalga boyları sayesinde konsantrasyon-absorbans arasında kalibrasyon doğruları (EK-1, EK-2) çizilmiştir. Bu doğrular sayesinde renk giderim verimi hesapları aşağıdaki gibi yapılmıştır.

Tekli sistem için herhangi bir andaki boyar madde konsantrasyonu ve degradasyon verimi sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{RB19 için } C_t : \quad C_t = \frac{(\text{Absorbans}_{OD592})}{0,0098} \times \text{Seyreltme Oranı} \quad (4.1)$$

$$\text{RY145 için } C_t : C_t = \frac{(\text{Absorbans}_{OD416})}{0,0158} \times \text{Seyreltme Oranı} \quad (4.2)$$

Her iki boyar madde çözeltisi için renk giderim verimi:

$$\text{Renk Giderim Verimi, \%} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

Bu eşitliklerde; C_0 , başlangıç boyar madde konsantrasyonunu (mg/L); C_t , herhangi bir t anındaki boyar madde konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

İkili sistem yani karışım deneyleri için t anındaki boyar madde konsantrasyonu, C_t için hesaplamalar yapılan literatür araştırması sayesinde aşağıda verilmiştir [68]. Bulunan bu konsantrasyon değeri ile renk giderim verimi ve TOC giderim verimi Eşitlik (4.3) ve (4.6)'deki gibidir.

$$C_{RB19} = \left[\frac{k_{Y1} \cdot C_{\lambda 2} + k_{Y2} \cdot C_{\lambda 1}}{k_{Y1} \cdot k_{B1} + k_{Y2} \cdot k_{B2}} \right] \quad (4.4)$$

$$C_{RY145} = \left[\frac{k_{B1} \cdot C_{\lambda 1} + k_{B2} \cdot C_{\lambda 2}}{k_{Y1} \cdot k_{B1} + k_{Y2} \cdot k_{B2}} \right] \quad (4.5)$$

Bu eşitliklerde;

- k_{Y1} , 416 nm'de RY145'in kalibrasyon doğrusu için hesaplanan eğim (0.0158).
- k_{Y2} , 592 nm'de RY145'in kalibrasyon doğrusu için hesaplanan eğim (0).
- k_{B1} , 592 nm'de RB19'un kalibrasyon doğrusu için hesaplanan eğim (0,0098).
- k_{B2} , 416 nm'de RB19'un kalibrasyon doğrusu için hesaplanan eğim (0,0014).
- $C_{\lambda 1}$, 416 nm' de karışım için okunan absorbans değeri.
- $C_{\lambda 2}$, 592 nm' de karışım için okunan absorbans değeri.

4.4.2. Toplam Organik Karbon Analizi

Atık sulardaki organik kirlenmeyi ölçen önemli parametrelerden biri de toplam organik karbon değeridir. Organik kirleticiler; sularda çözünmüş olan oksijeni tüketerek

kirlenmeye sebep olan maddelerdir. Böyle maddeler; ev, hayvan, gıda fabrikaları, tekstil ve deri fabrikaları gibi birçok atıklar sonucu sulara karışırlar. Karışıkları sular durgunsa çökerler ve çöken organik maddeler içinde inorganik maddeler de bulunur. Organik ve inorganik maddelerin bir karışımı olan ortamda mikroorganizmalar suda çözünmüş oksijeni kullanarak CO₂, NO₃, SO₄, ve PO₄ meydana getirirler. Böylece bir su, bitki ve hayvanların yaşamasına yetecek konsantrasyonda oksijen ihtiva etmiyorsa bu suya kirli su denir. Kirlenmeye neden olan maddelerin büyük bir çoğunluğu yapılarında karbon ihtiva ederler. Karbon bakterilerin de yardımıyla oksijenle yükseltgenerek CO₂ oluşturur. Bu sebeplerden dolayı yapılan çalışmada TOC (Toplam Organik Karbon) değerlerinin ölçümü de önem taşımaktadır. Bunun için kullanılan cihaz (Shimadzu TOC-L); hazırlanan ve seyreltilen numunelerdeki organik maddeleri katalitik olarak yüksek sıcaklıklarda (680⁰C) yakarak CO₂ haline getirir. Açığa çıkan CO₂ ölçülerek numunedeki toplam organik karbon miktarı belirlenir. Daha sonra giderim verimini hesaplamak için Eşitlik (4.6) kullanılır.

Her iki boyar madde çözeltisi için TOC giderim verimi:

$$TOC \text{ Giderim Verimi, \%} = \left(\frac{C_{0,TOC} - C_{t,TOC}}{C_{0,TOC}} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

Bu eşitliklerde; C_{0,TOC}, başlangıç TOC konsantrasyonunu (mg/L); C_{t,TOC}, herhangi bir t anındaki TOC konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

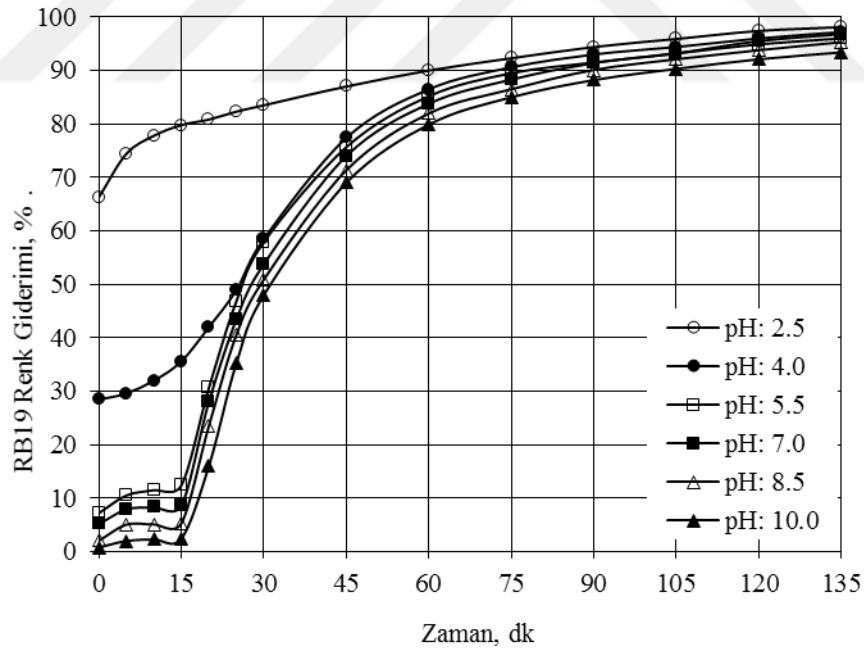
5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Başlangıç pH'ın Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi

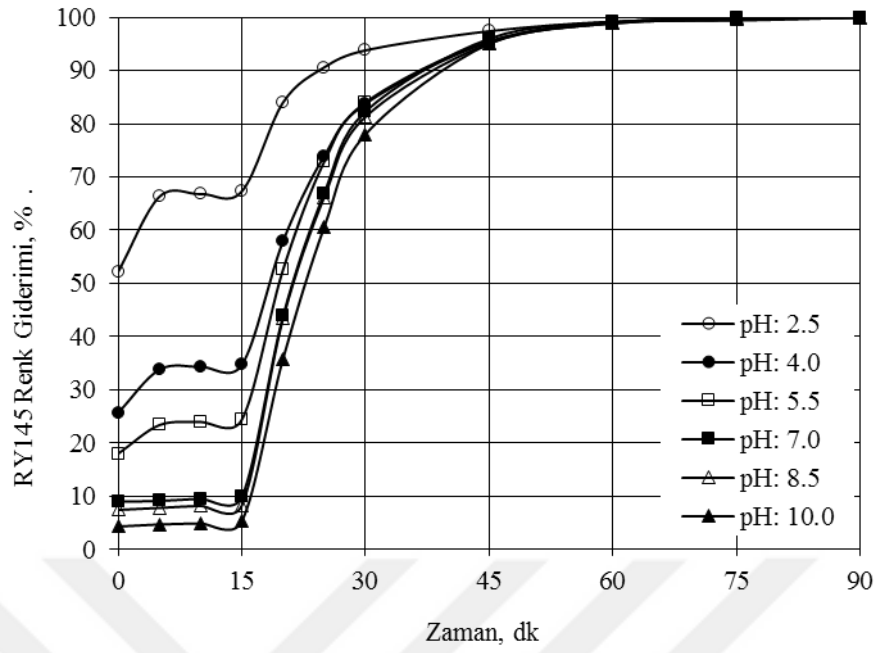
Fotokatalitik degradasyona pH'ın etkisi incelenirken, RB19 ve RY145 boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden renk ve TOC giderim verimi deneyleri ayrı ayrı tüm aralıklar için gerçekleştirilmiştir.

RB19 boyar maddesinin 100 mg/L konsantrasyonunda, 2 g/L katalizör yükünde, 1 L/dk hava akış hızında, 21 W UV-C lamba kullanılarak, 600 rpm karıştırma hızında ve deney başlangıcında ayarlanan 6 farklı pH değeri (pH: 2.5-10 aralığında), değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.1 ve Şekil 5.3'de verilmiştir.

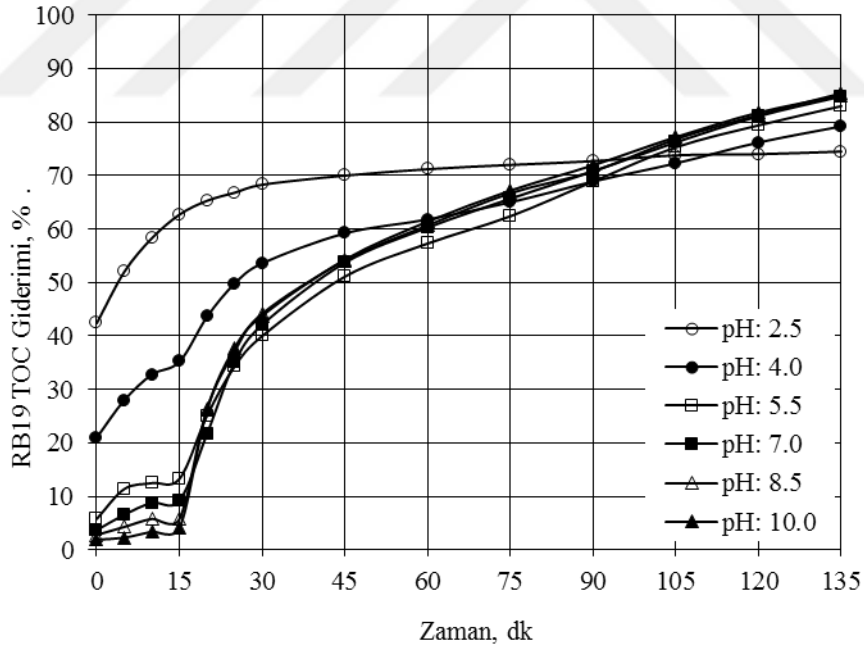
RY145 boyar maddesinin 150 mg/L konsantrasyonunda, 0.5 L/dk hava akış hızında, diğer şartları RB19 çalışmaları ile aynı olan ve aynı pH aralıklarında deneyler yapılmıştır. Sonuçlar, Şekil 5.2 ve Şekil 5.4'de görüldüğü gibidir.



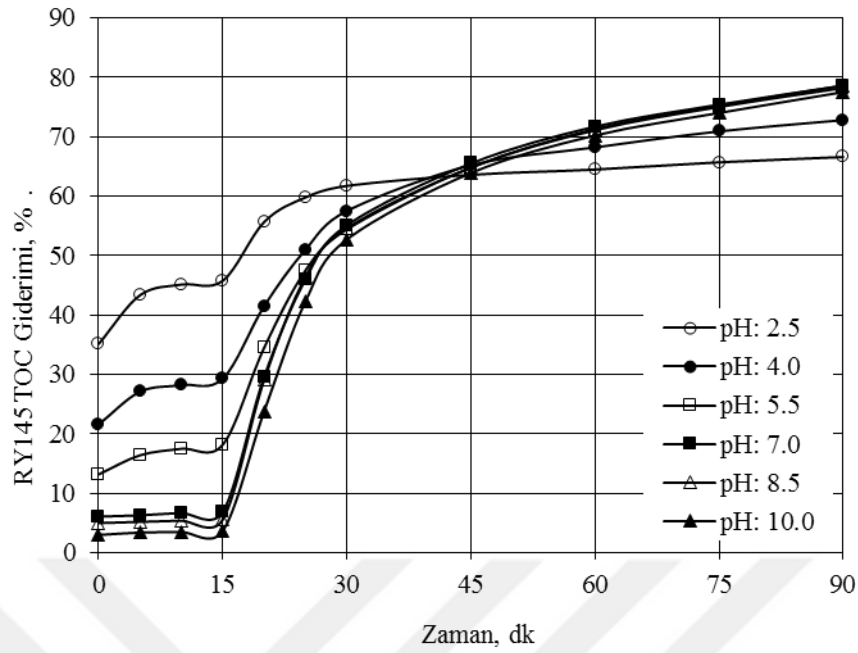
Şekil 5.1. Başlangıç pH'ın RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 100 mg/L RB19; Hava Besleme Hızı: 1.0 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; TiO₂ (P25) Konsantrasyonu: 2 g/L; Sıcaklık: 20 °C)



Şekil 5.2. Başlangıç pH'nın RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 150 mg/L RY145; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 2 g/L; Sıcaklık: 20 °C)



Şekil 5.3. Başlangıç pH'nın RB19 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 100 mg/L RB19; Hava Besleme Hızı: 1.0 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 2 g/L; Sıcaklık: 20 °C)



Şekil 5.4. Başlangıç pH'ın RY145 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 150 mg/L RY145; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; TiO₂ (P25) Konsantrasyonu: 2 g/L; Sıcaklık: 20 °C)

Çalışmada, doğal çözelti pH değeri yakınındaki 6 farklı değerde inceleme yapılarak adsorpsiyon olayının var olup olmadığı gözlenmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi düşük pH'larda adsorpsiyon etkisi olmasına rağmen, yüksek pH'larda az miktarda adsorpsiyon tespit edilmiştir. Çalışmada, her iki boyarmaddelerin sulu çözeltileri için yüksek pH aralıklarındaki değişimin renk ve TOC giderim verimine herhangi bir etkisi bulunmadığı kanısına varılmıştır. Dolayısıyla, adsorpsiyonun gözlenmediği, pH:8.5 optimum pH değeri olarak belirlenmiştir.

5.2. TiO₂ (P25) Miktarının Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi

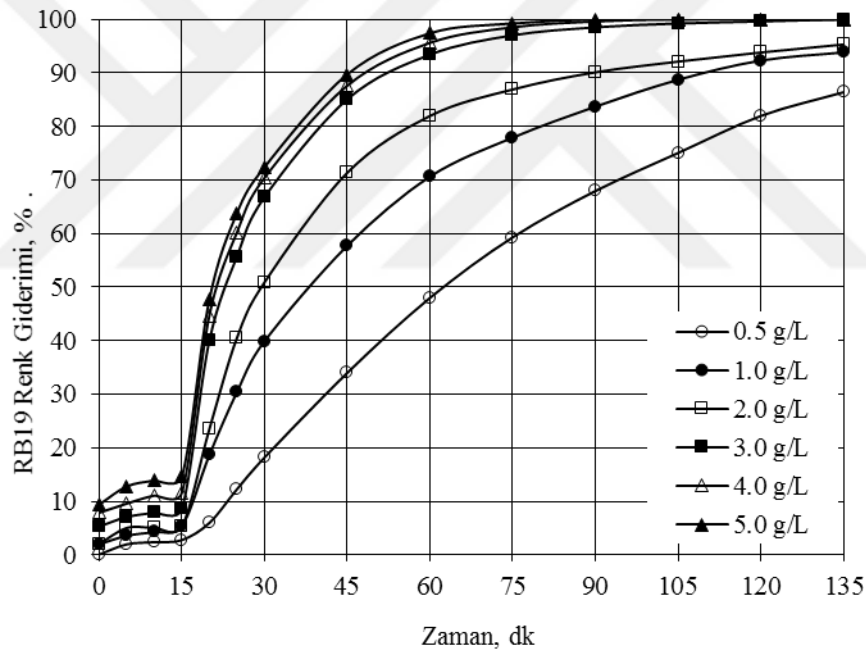
Fotokatalitik degradasyona TiO₂ (P25) miktarının etkisi incelenirken, RB19 ve RY145 boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden renk ve TOC giderim verimi deneyleri ayrı ayrı kendi aralıkları ile gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, bu parametrede RB19 ve RY145 boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden eşit miktarda alınarak karışım deneyleri de gerçekleştirilmiştir.

RB19 boyar maddesinin 100 mg/L konsantrasyonunda, başlangıç pH'ı pH_b: 8.5'da, 1 L/dk hava akış hızında, 21 W UV-C lamba kullanılarak, 600 rpm karıştırma hızında, 135 dakika süre (15 dk karanlıkta ve 120 dk UV-C altında) ile ve 6 farklı TiO₂ (P25) konsantrasyon değeri (0.5-5 g/L aralığında), değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen

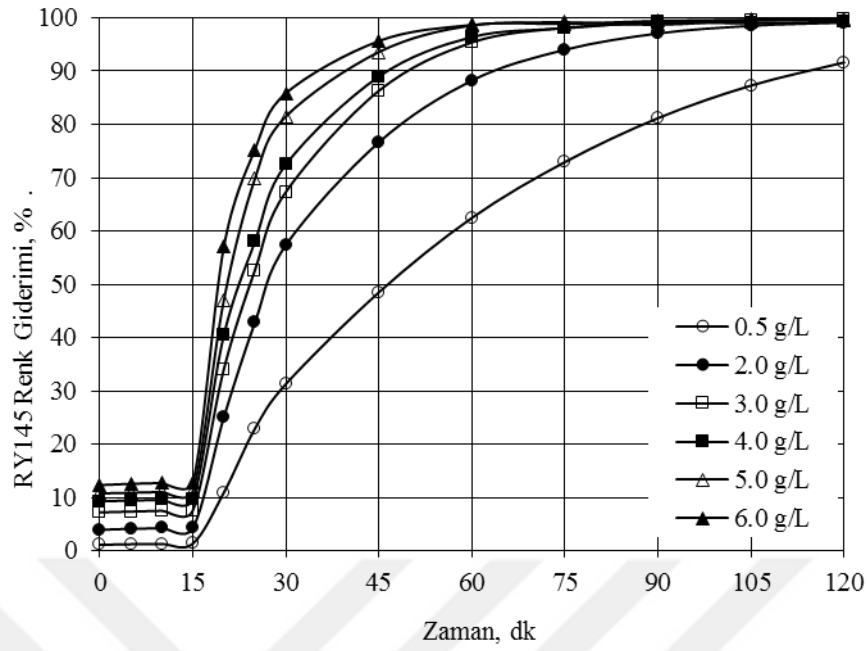
sonuçlar Şekil 5.5 ve Şekil 5.9’da verilmiştir.

RY145 boyar maddesinin 250 mg/L konsantrasyonunda, 0.5 L/dk hava akış hızında, diğler şartları RB19 deneyi ile aynı, 120 dakika süre (15 dk karanlıkta ve 105 dk UV-C altında) ile ve 6 farklı TiO₂ (P25) konsantrasyon değeri (0.5-6 g/L aralığında), değıştirilerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.6 ve Şekil 5.10’de görüldüğü gibidir.

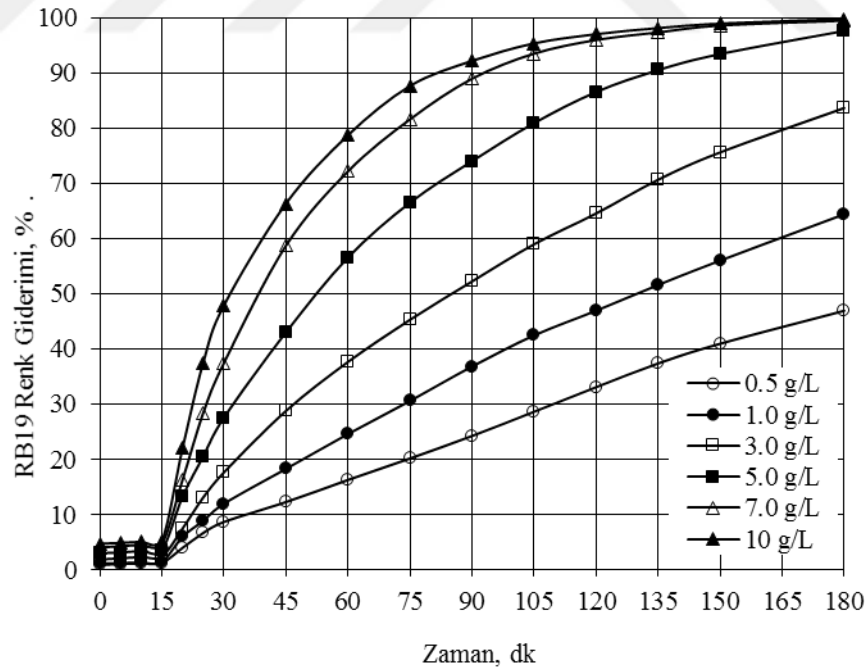
RB19 ve RY145 boyar maddelerinin her ikisinin de sulu çözeltilerinden 150 mg/L eşit konsantrasyon ve eşit hacimde alınarak karışım sağlanmış ve deney için hazırlanmıştır. Başlangıç pH’ı pH_b: 8.5’da, 0.5 L/dk hava akış hızında, 21 W UV-C lamba kullanılarak, 600 rpm karıştırma hızında, 180 dakika süre (15 dk karanlıkta ve 165 dk UV-C altında) ile ve 6 farklı TiO₂ (P25) konsantrasyon değeri (0.5-10 g/L aralığında), değıştirilerek deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.11’de verilmiştir.



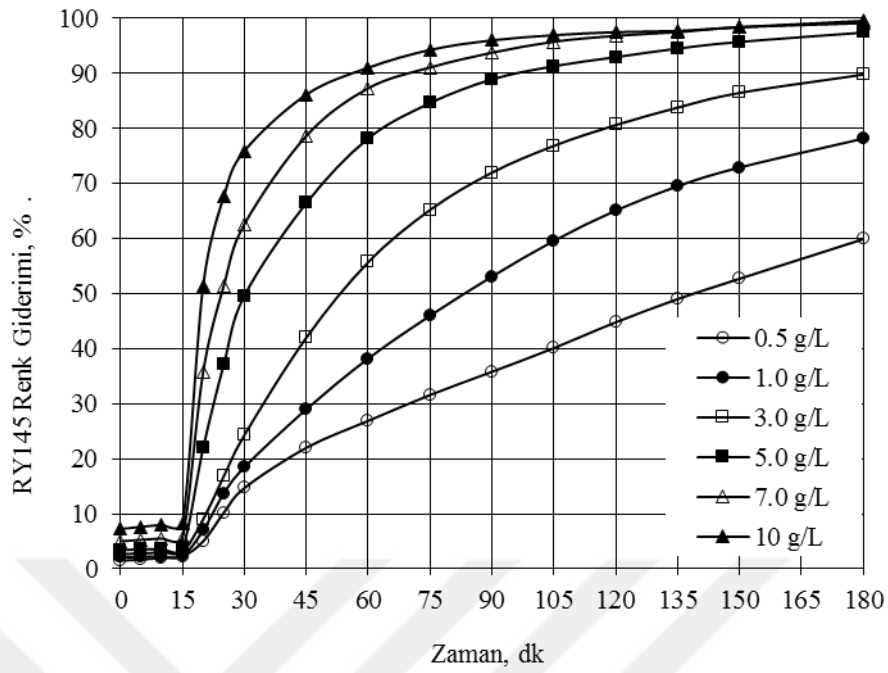
Şekil 5.5. TiO₂ (P25) konsantrasyonunun RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 100 mg/L RB19; Hava Besleme Hızı: 1.0 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b: 8.5; Sıcaklık: 20 °C)



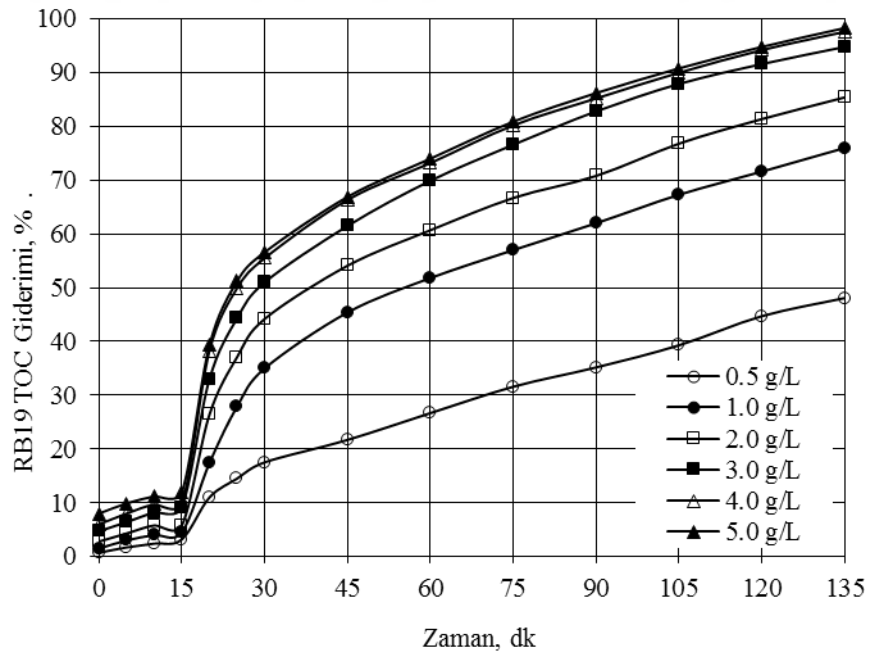
Şekil 5.6. TiO_2 (P25) konsantrasyonunun RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 250 mg/L RY145; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_i : 8.5; Sıcaklık: 20 °C)



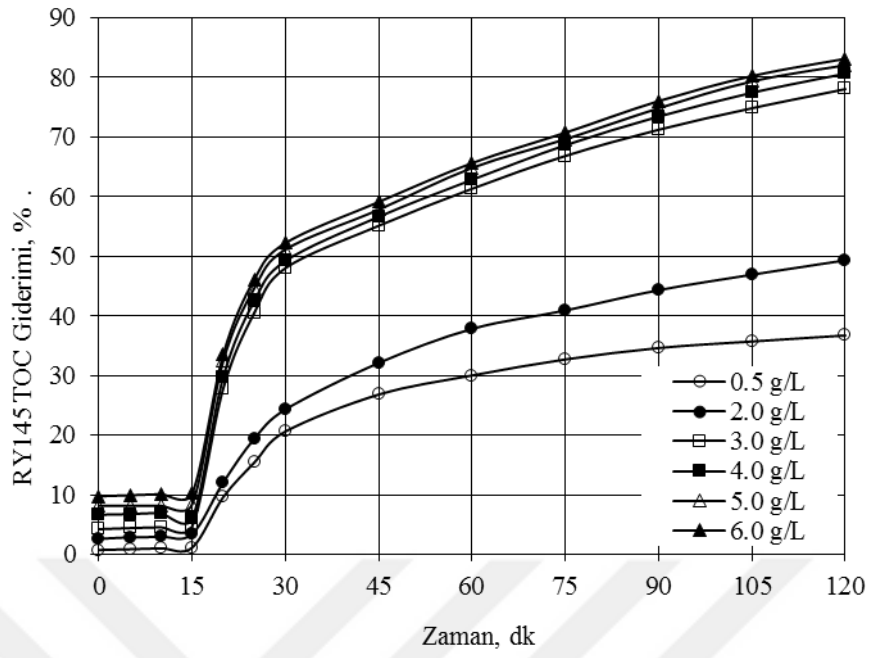
Şekil 5.7. TiO_2 (P25) konsantrasyonunun; ikili karışımlarından, RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_i : 8.5; Sıcaklık: 20 °C)



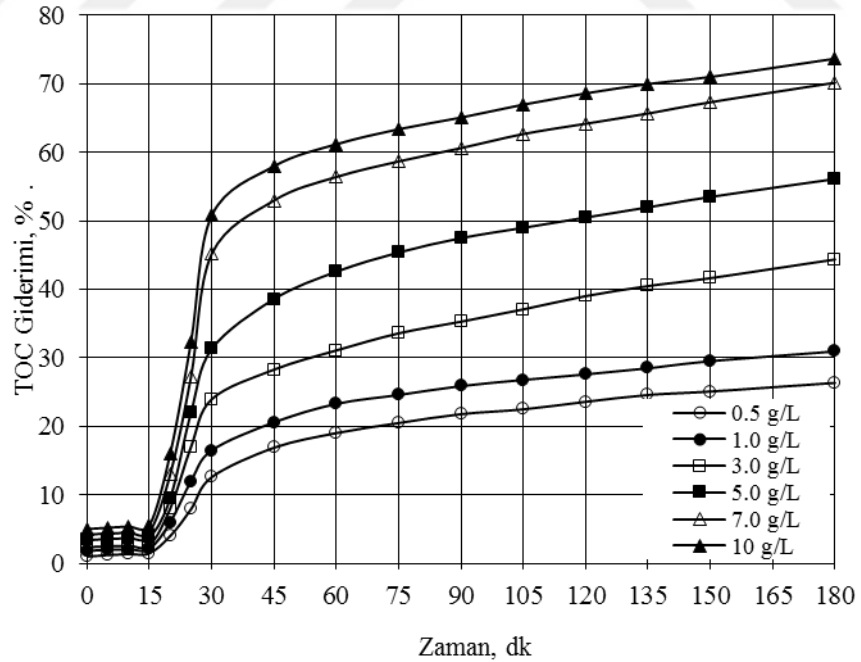
Şekil 5.8. TiO_2 (P25) konsantrasyonunun; ikili karışımlarından, RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C)



Şekil 5.9. TiO_2 (P25) konsantrasyonunun RB19 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 100 mg/L RB19; Hava Besleme Hızı: 1.0 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C)



Şekil 5.10. TiO_2 (P25) konsantrasyonunun RY145 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 250 mg/L RY145; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C)



Şekil 5.11. TiO_2 (P25) konsantrasyonunun; ikili karışımlarının, fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 150 mg/L RB19 + 150 mg/L RY145; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C)

Şekillerden görüldüğü gibi ortamdaki yarı iletken fotokatalizör konsantrasyonunun artışına paralel olarak renk giderim verimi artmış, benzer eğilim TOC giderim verimleri için de gözlemlenmiştir.

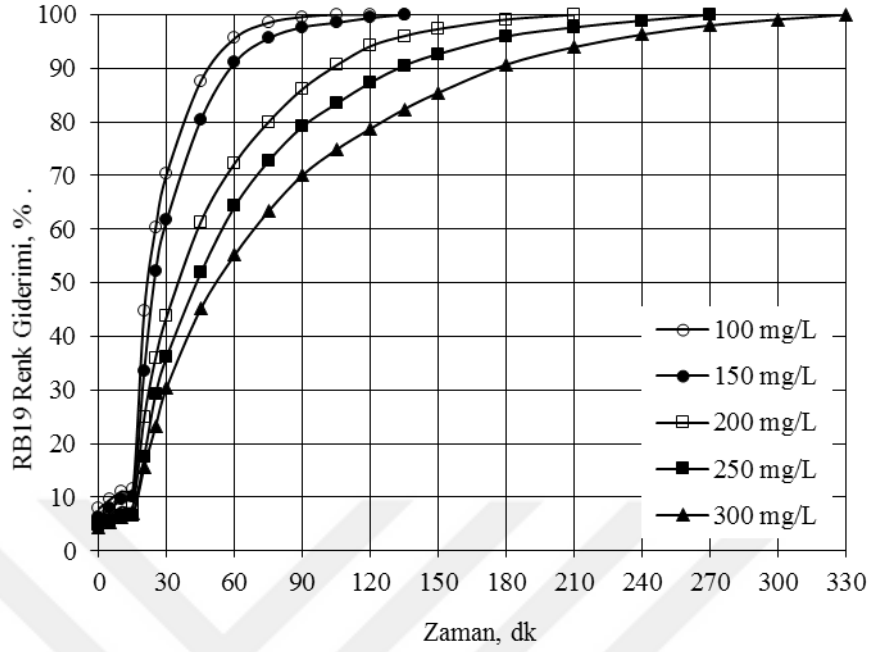
5.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi

Fotokatalitik degradasyona başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi incelenirken, RB19 ve RY145 boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden renk ve TOC giderim verimi deneyleri ayrı ayrı kendi aralıkları ile gerçekleştirilmiştir. Karışım deneyleri ise iki farklı aşamada yapılmış olup sonuçlar kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, boya konsantrasyonunun artışına bağlı olarak renk ve TOC giderim verimi azalmıştır.

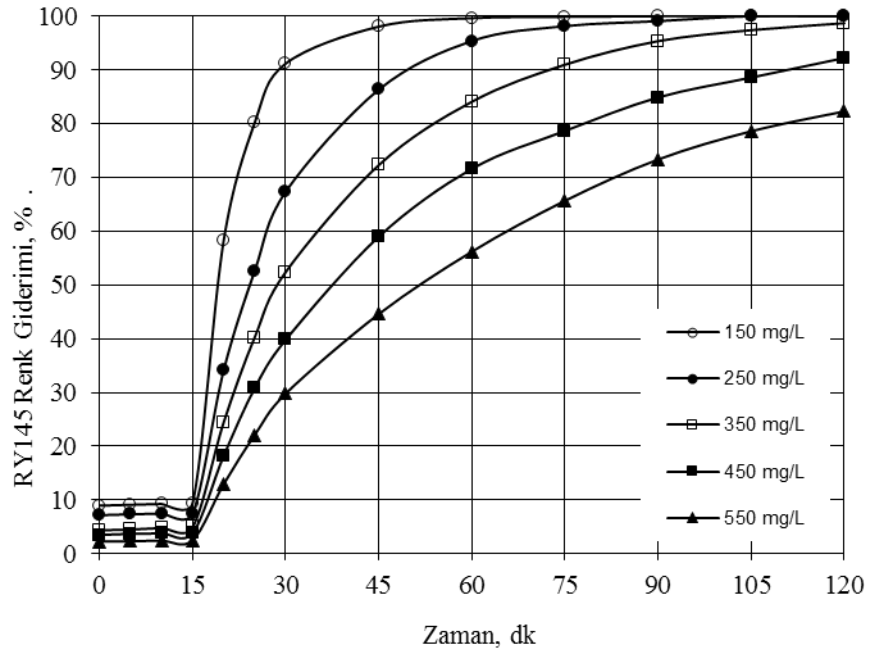
RB19 boyar maddesinin konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi, 100-300 mg/L konsantrasyon aralığında incelenmiştir. Başlangıç pH'ı $pH_b=8.5$ olan boyarmadde çözeltileri kullanılarak, 4 g/L konsantrasyonunda TiO_2 (P25), 1 L/dk hava besleme hızında, 600 rpm karıştırma hızında ve 20 °C'de işletilen fotokatalitik reaktörde incelenmiştir. Her boyar madde konsantrasyonu için zamana bağlı renk ve TOC giderim verimleri sırasıyla Şekil 5.12 ve Şekil 5.16'da gösterilmektedir.

RY145 boyar maddesinin konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi 150-550 mg/L konsantrasyon aralığında incelenmiştir. Başlangıç pH'ı $pH_b=8.5$ olan boyar madde çözeltileri kullanılarak, 3 g/L konsantrasyonunda TiO_2 (P25), 0.5 L/dk hava besleme hızında, 600 rpm karıştırma hızında, 120 dakika süre (15 dk karanlıkta ve 105 dk UV-C altında) ve 20 °C'de işletilen fotokatalitik reaktörde incelenmiştir. Her boyar madde konsantrasyonu için zamana bağlı renk ve TOC giderim verimleri sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.17'de verildiği gibidir.

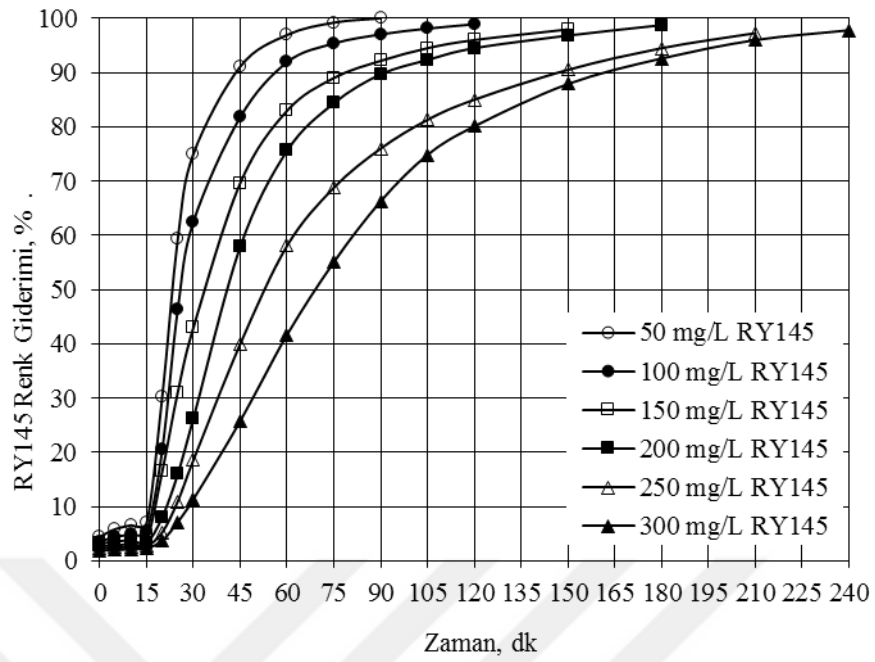
Karışım deneyleri için öncelikle RB19 boyar maddesinin konsantrasyonu 100 mg/L olarak sabit bir değerde tutulurken, RY145 boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonu 50-300 mg/L aralığında değiştirilerek sonuçlar incelenmiştir (Şekil 5.14, Şekil 5.18). Karışım deneylerinin ikinci aşamasında ise bu sefer RY145 boyar maddesinin konsantrasyon değeri 100 mg/L de sabit tutularak aynı şartlar ve aynı konsantrasyon aralığında RB19 boyar maddesinin renk ve TOC giderim verimi incelenmiştir (Şekil 5.15, Şekil 5.19). Çalışma şartları her iki aşama için de aynıdır: başlangıç pH'ı $pH_b: 8.5$ 'da, 0.5 L/dk hava akış hızında, 21 W UV-C lamba kullanılarak, 600 rpm karıştırma hızında.



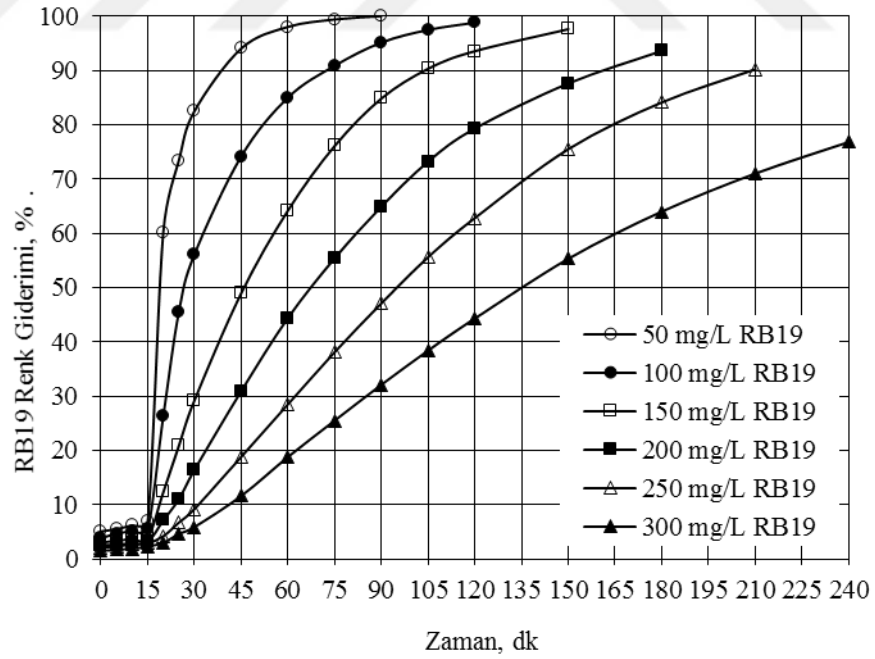
Şekil 5.12. Başlangıç RB19 boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml RB19; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Hava Besleme Hızı: 1 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



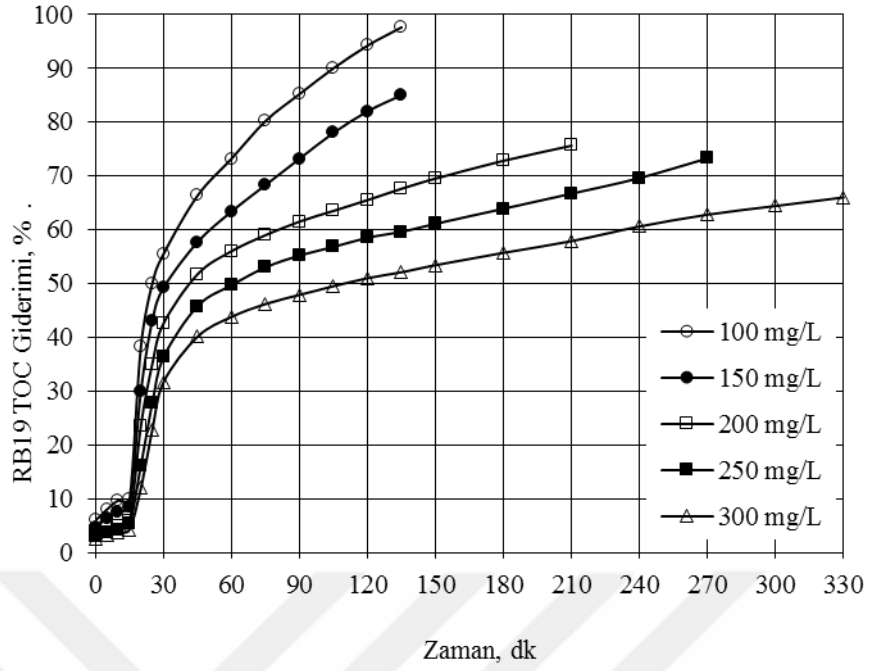
Şekil 5.13. Başlangıç RY145 boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 3 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



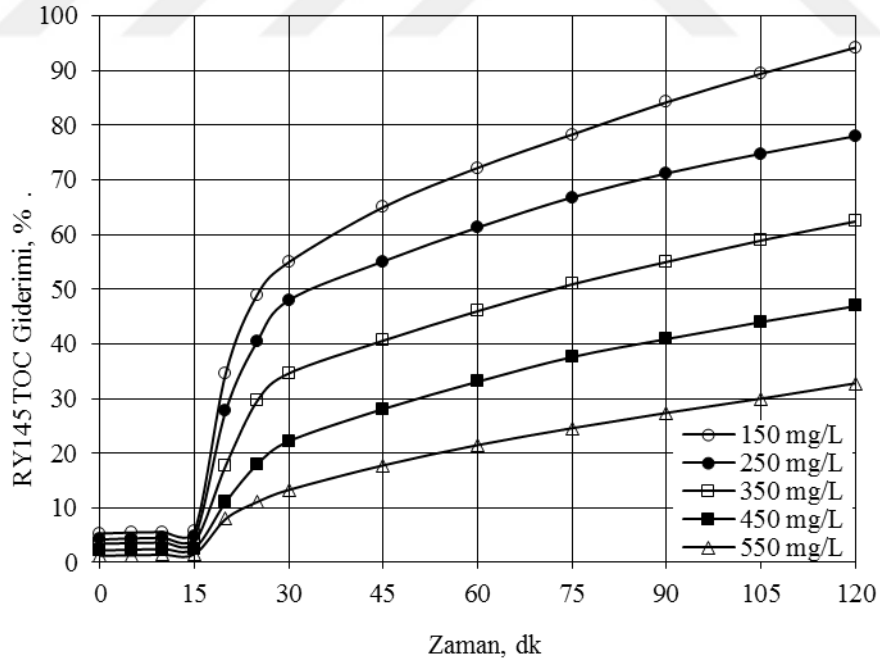
Şekil 5.14. 100 mg/L sabit RB19 boyar madde ile karıştırılan RY145'in, başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml RB19+RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



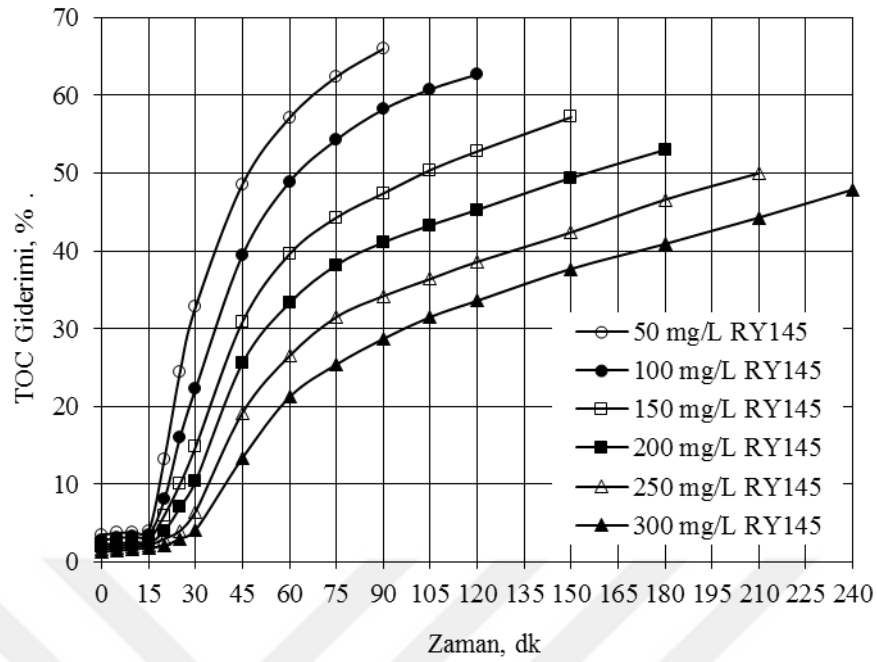
Şekil 5.15. 100 mg/L sabit RY145 boyar madde ile karıştırılan RB19'un, başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml RB19+RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



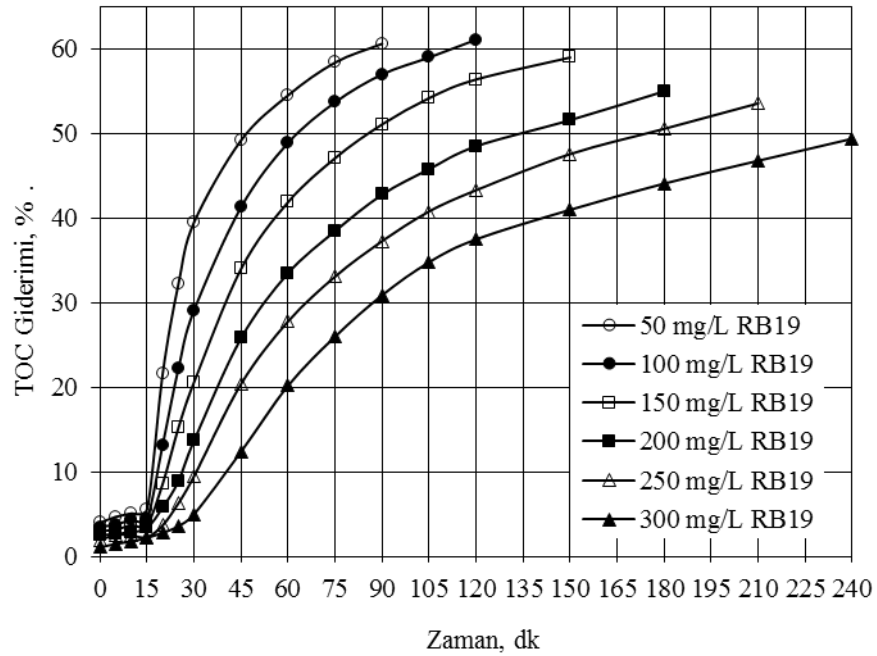
Şekil 5.16. Başlangıç RB19 boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml RB19; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Hava Besleme Hızı: 1 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



Şekil 5.17. Başlangıç RY145 boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 3 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



Şekil 5.18. 100 mg/L sabit RB19 boyar madde ile karıştırılan RY145'in, başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml RB19+RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



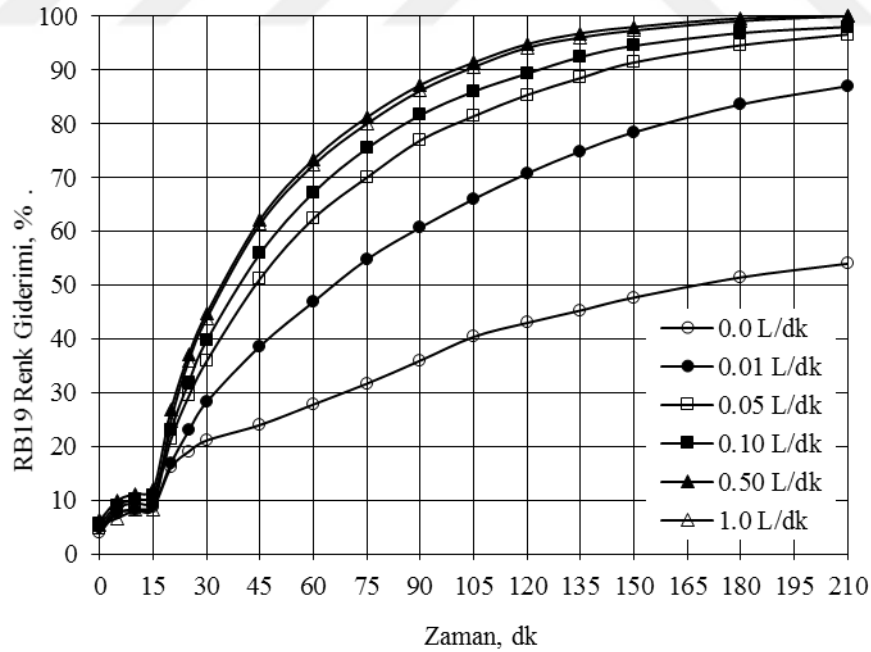
Şekil 5.19. 100 mg/L sabit RY145 boyar madde ile karıştırılan RB19'un, başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml RB19+RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).

5.4. Hava Besleme Hızının Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi

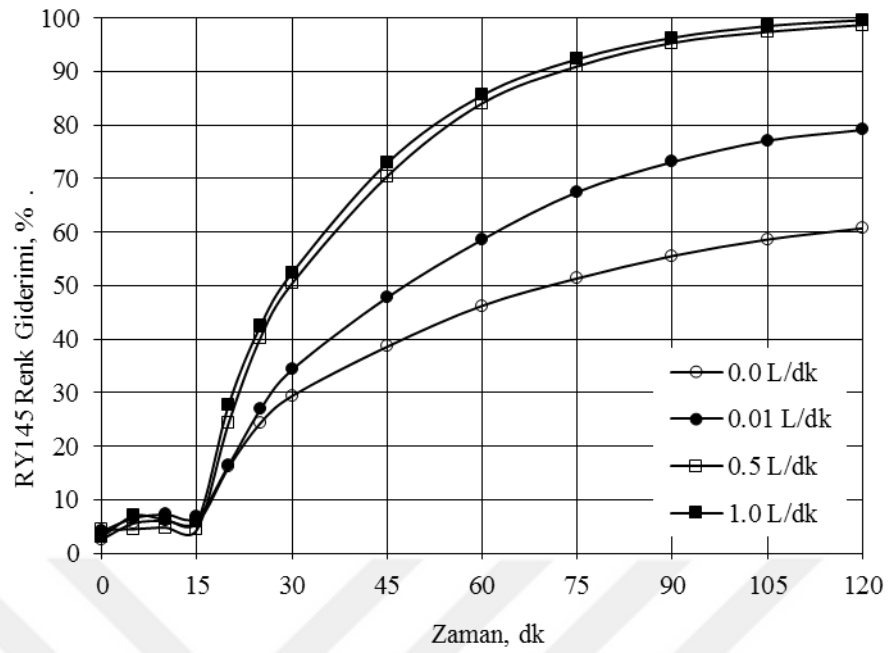
Hava besleme hızının fotokatalitik degradasyona etkisi incelenirken, RB19 ve RY145 boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden renk ve TOC giderim verimleri aynı aralıklarda, önceki deneylerden belirlenen optimum koşullarında ayrı ayrı çalışılmıştır.

200 mg/L konsantrasyondaki RB19 boyar maddesi, başlangıç pH'ı $pH_b=8.5$ olan, 4 g/L konsantrasyonuna sahip TiO_2 (P25), 600 rpm karıştırma hızında ve $20^\circ C$ 'de işletilen fotokatalitik reaktörde çalışılarak hava besleme hızının etkisi (0-1 L/dk aralığında) incelenmiştir. 210 dk süre (15 dk'sı ışık kaynağı olmadan) ile her bir hava akış hızı için zamana bağlı renk ve TOC giderim verimleri sırasıyla Şekil 5.20 ve Şekil 5.22'de gösterilmektedir.

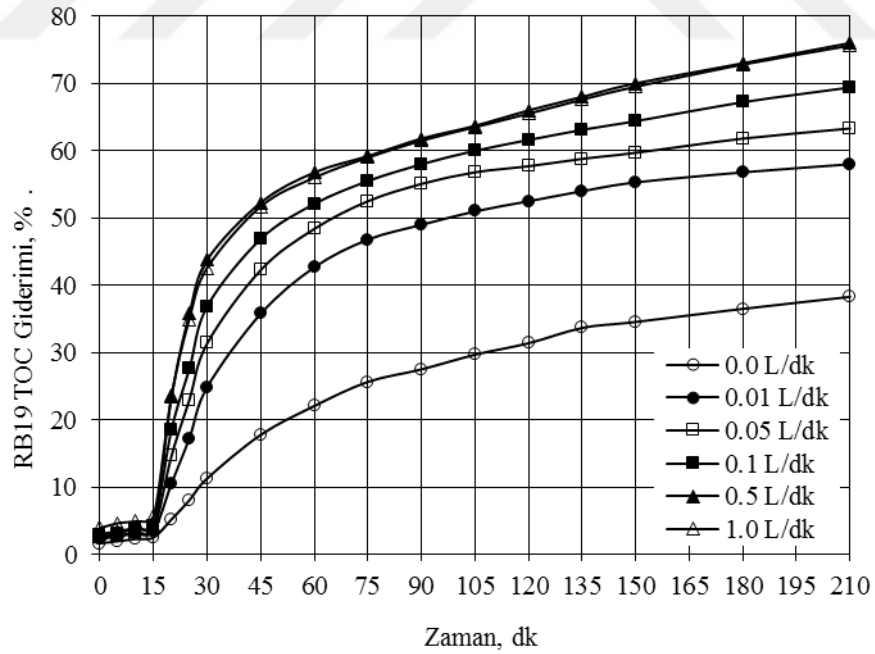
350 mg/L konsantrasyondaki RY145 boyar maddesi, başlangıç pH'ı $pH_b=8.5$ olan, 3 g/L konsantrasyonuna sahip TiO_2 (P25), 600 rpm karıştırma hızında ve $20^\circ C$ 'de işletilen fotokatalitik reaktörde çalışılarak hava besleme hızının etkisi (0-1 L/dk aralığında) incelenmiştir. 120 dk süre (15 dk'sı ışık kaynağı olmadan) ile her bir hava akış hızı için zamana bağlı renk ve TOC giderim verimleri (Şekil 5.21 ve Şekil 5.23) incelenmiştir.



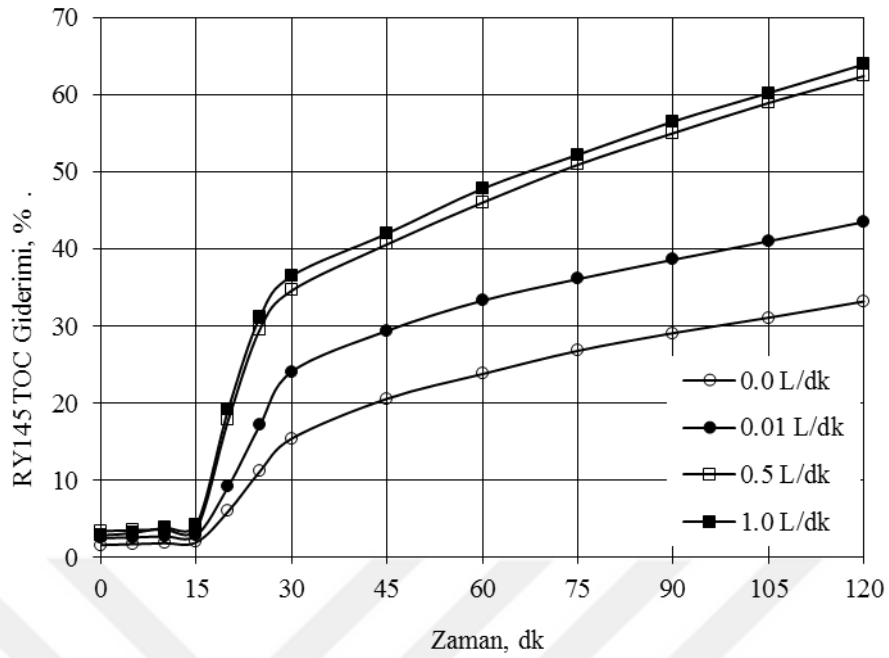
Şekil 5.20. Hava besleme hızının RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 200 mg/L RB19; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: $20^\circ C$).



Şekil 5.21. Hava besleme hızının RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 350 mg/L RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 3 g/L; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



Şekil 5.22. Hava besleme hızının RB19 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 200 mg/L RB19; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).

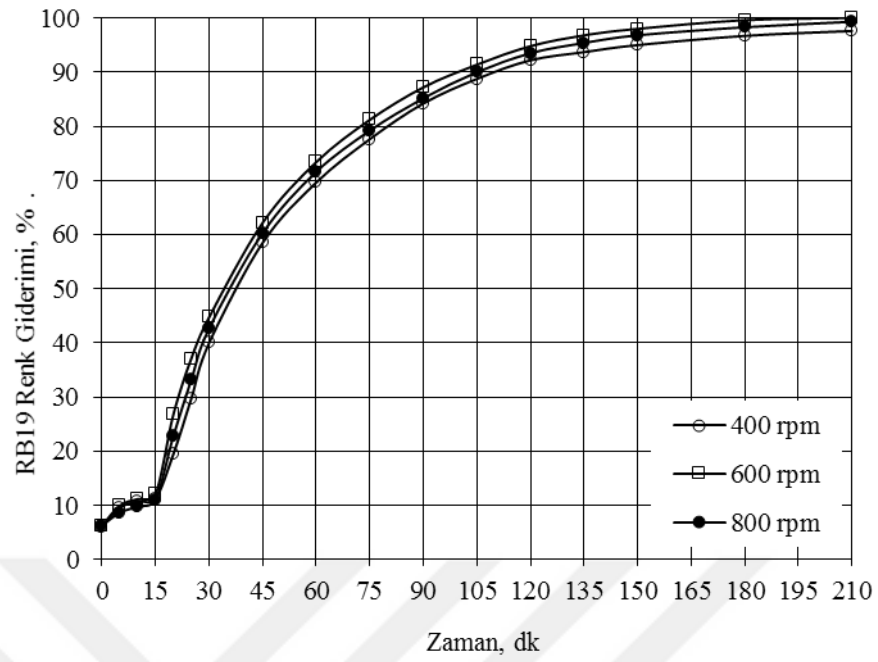


Şekil 5.23. Hava besleme hızının RY145 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 350 mg/L RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 3 g/L; Karıştırma Hızı: 600 rpm; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).

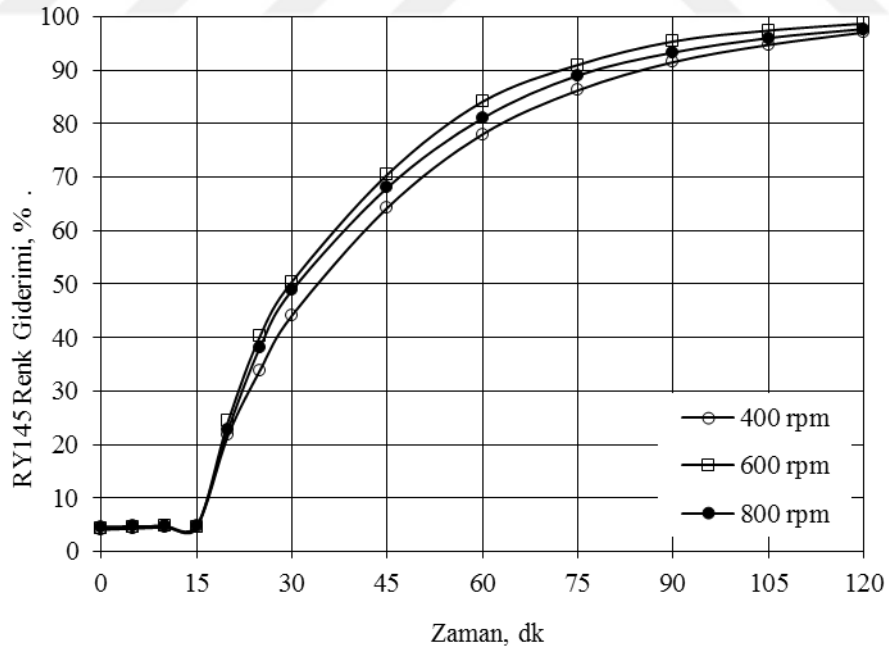
Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi hava akış hızı arttıkça renk gideriminin arttığı söylenebilir. Her iki boyar madde içinde en yüksek verimle elde edilen giderim, 1 L/dk hava akış hızında gözlenmiştir. Fakat 0.5 L/dk akış hızındaki giderimle karşılaştırıldığı zaman neredeyse aynı verimin gözlenmesinden dolayı deneylerde 0.5 L/dk hava akış hızı kullanılmıştır.

5.5. Karıştırma Hızının Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi

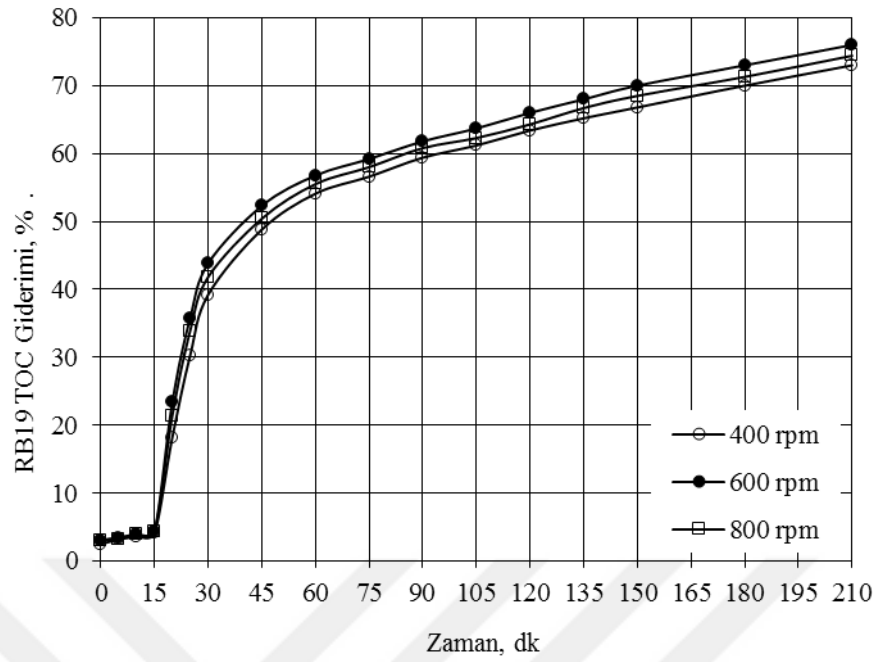
Fotokatalitik reaktör içerisindeki heterojen yapıdaki fotokatalizör ve boyar madde çözeltisi süspansiyonunun karıştırma etkinliğinin renk ve TOC giderim verimine etkisi, her iki boyar madde için de 3 farklı karıştırma hızında (400, 600 ve 800 rpm), 0.5 L/dk hava besleme hızında ve 20 °C’de incelenmiştir. RB19 için 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve 4 g/L TiO_2 ile çalışılırken, RY145 için ise 350 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve 3 g/L TiO_2 ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.24, Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27’de verilmiştir. Çalışma sonucunda, karıştırma hızının giderim verimine yüksek oranda bir etkisinin bulunmadığı, ancak yüksek karıştırma hızında oluşan köpüklenme sebebi ile en ideal karıştırma hızının 600 rpm olduğu sonucuna varılmıştır.



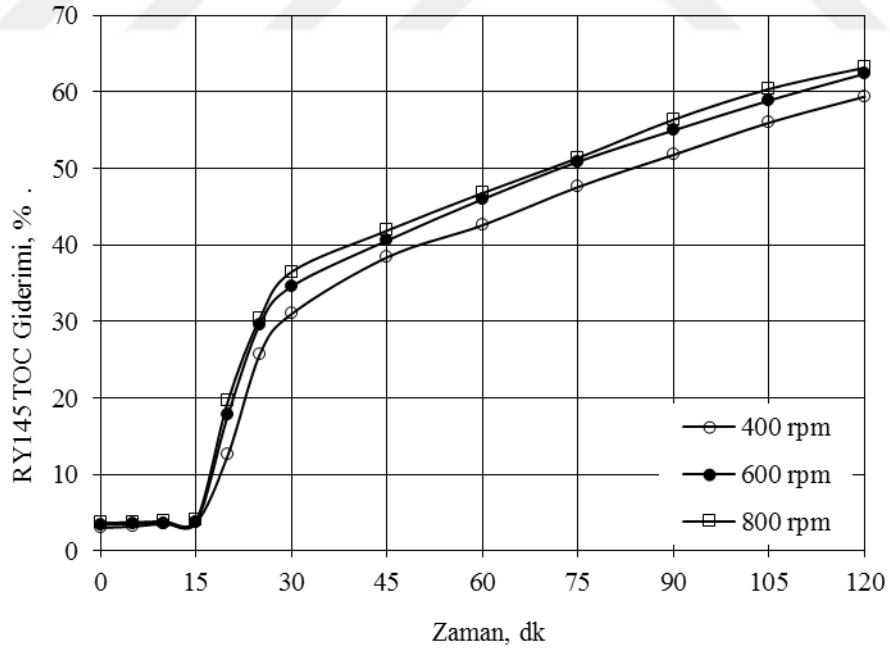
Şekil 5.24. Karıştırma hızının RB19 boyar maddesine fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 200 mg/L RB19; TiO₂ (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; pH_b: 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



Şekil 5.25. Karıştırma hızının RY145 boyar maddesine fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 350 mg/L RY145; TiO₂ (P25) Konsantrasyonu: 3 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; pH_b: 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



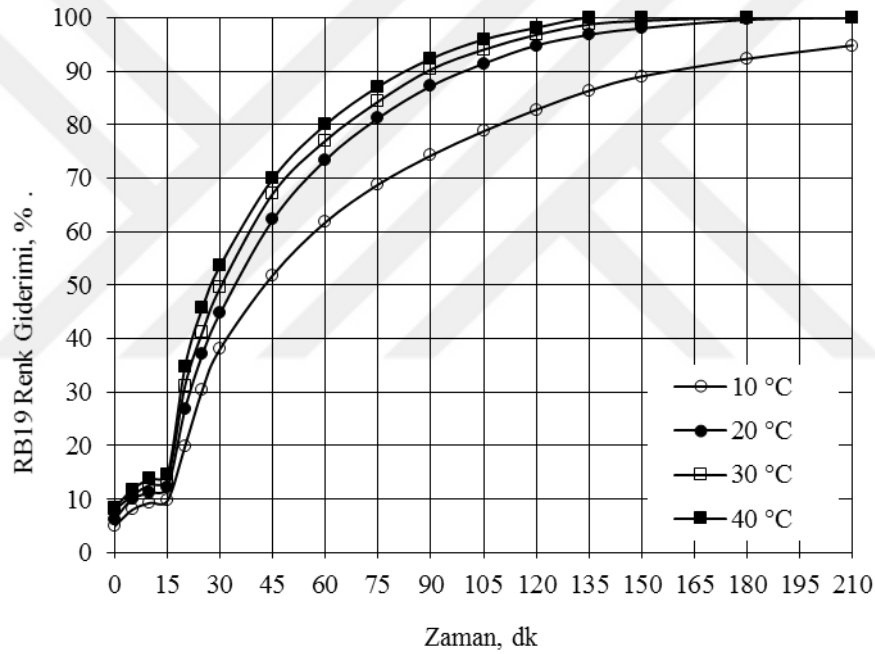
Şekil 5.26. Karıştırma hızının RB19 boyar maddesine fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 200 mg/L RB19; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).



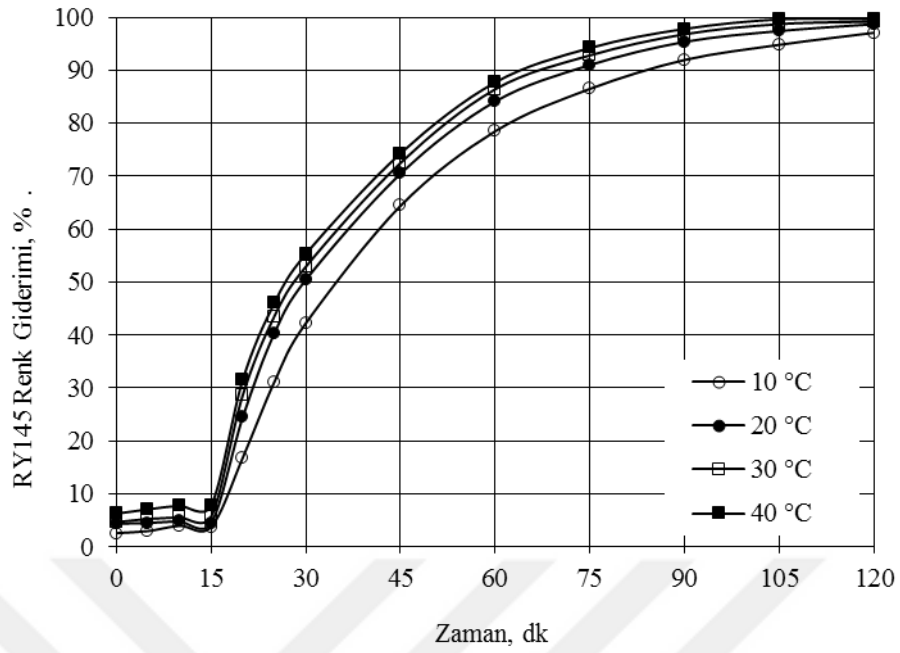
Şekil 5.27. Karıştırma hızının RY145 boyar maddesine fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 350 mg/L RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 3 g/L; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; pH_b : 8.5; Sıcaklık: 20 °C).

5.6. Sıcaklığın Fotokatalitik Degradasyon Üzerindeki Etkisi

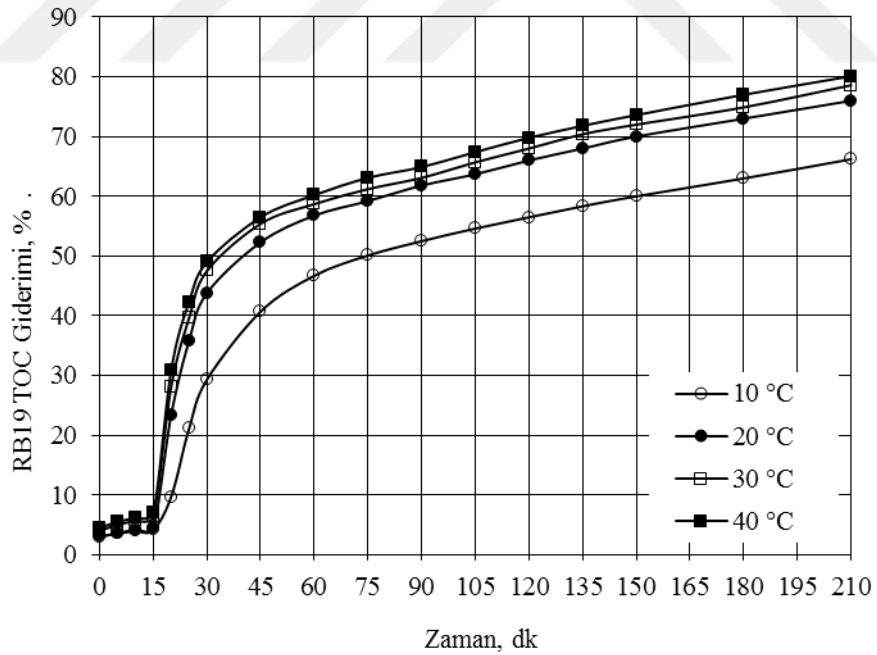
Fotokatalitik bozunma mekanizmasına sıcaklığın; renk ve TOC giderim verimine etkisi, her iki boyar madde için de 4 farklı sıcaklık (10, 20, 30 ve 40°C) değeri ile incelenmiştir. 0.5 L/dk hava besleme hızında ve 600 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. RB19 için 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve 4 g/L TiO₂ ile çalışılırken, RY145 için ise 350 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve 3 g/L TiO₂ ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.28, Şekil 5.29, Şekil 5.30 ve Şekil 5.31’de görüldüğü gibidir. Verimli bir giderim için optimum sıcaklık her iki boyar madde deneylerinde de 20°C olarak tespit edilmiştir.



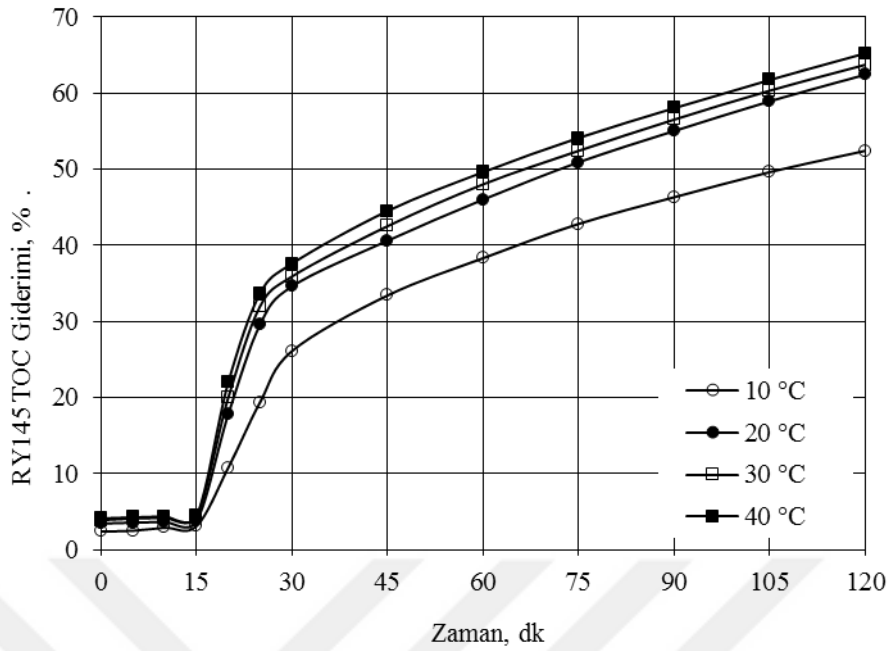
Şekil 5.28. Sıcaklığın RB19 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 200 mg/L RB19; TiO₂ (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Karıştırma hızı: 600 rpm; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; pH_i: 8.5).



Şekil 5.29. Sıcaklığın RY145 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 350 mg/L RY145; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 3 g/L; Karıştırma hızı: 600 rpm; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; pH_b : 8.5).



Şekil 5.30. Sıcaklığın RB19 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 200 mg/L RB19; TiO_2 (P25) Konsantrasyonu: 4 g/L; Karıştırma hızı: 600 rpm; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; pH_b : 8.5).



Şekil 5.31. Sıcaklığın RY145 boyar maddesinin fotokatalitik TOC giderim verimine etkisi (Şartlar: 500 ml 350 mg/L RY145; TiO₂ (P25) Konsantrasyonu: 3 g/L; Karıştırma hızı: 600 rpm; Hava Besleme Hızı: 0.5 L/dk; pH_b: 8.5).

5.7. RB19 ve RY145 Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Degradasyonla Renk Giderim Kinetiğinin İncelenmesi

Literatür çalışmalarında görülmektedir ki, çeşitli boyar maddelerin fotokatalitik degradasyon kinetiğinin Langmuir- Hinshelwood modeliyle uyum gösterdiği ve yalancı (pseudo) 1. mertebeden olduğudur [8, 67, 69].

$$r_0 = \frac{-dC}{dt} \quad t = 0'da \quad r_0 = \frac{K \cdot k \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0} \quad (5.1)$$

C₀= Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, mg/L

K= Adsorpsiyon sabiti (L/mg)

k= Tepkime hız sabiti (mg/Ldk)

C = Herhangi bir t anındaki boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali aşağıdaki gibidir:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K \cdot k \cdot C_0} + \frac{1}{k} \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.1'den $t=0$ anında $C=C_0$ olmak üzere herhangi bir t anındaki derişime göre yazılıp integrali alınırsa Eşitlik 5.3 elde edilir:

$$t = \frac{1}{K \cdot k} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \left(\frac{1}{k}\right) \cdot (C_0 - C) \quad (5.3)$$

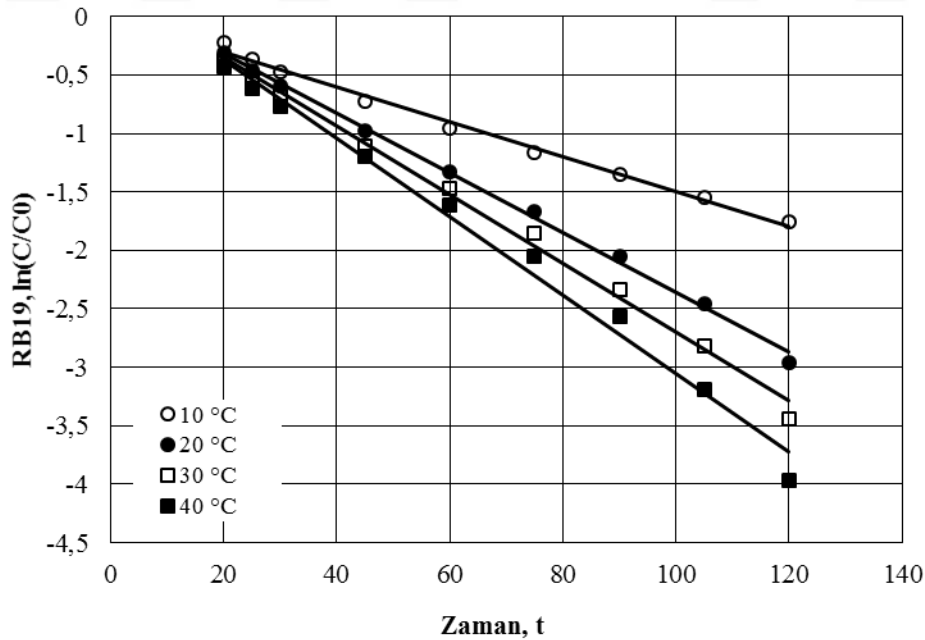
Başlangıç derişimi çok düşük olduğu için Eşitlik 5.3'deki 2.terim ihmal edilerek pseudo-1. mertebe kinetik şu şekilde yazılabilmektedir:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K \cdot k \cdot t = -k' \cdot t \quad (5.4)$$

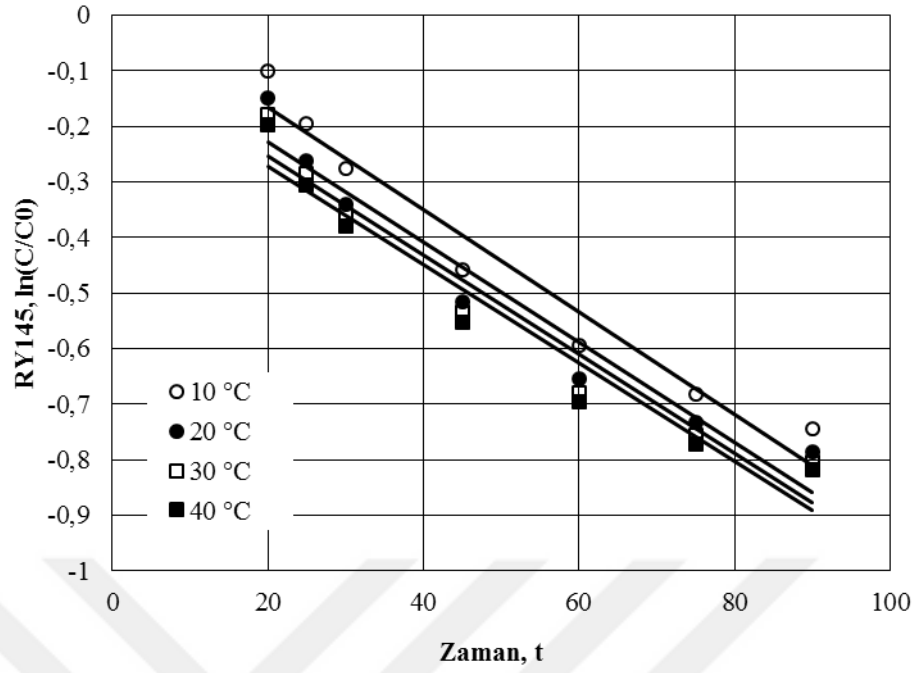
k' = görünür 1.mertebe hız sabiti (1/dk)

t = tepkime süresi (dk)

Eşitlik 5.4'den yararlanılarak Şekil 5.32 ve 5.33'te görüldüğü gibi grafikler çizilmiş ve eğimden k' değerleri elde edilmiştir.



Şekil 5.32. RB19 boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda renk giderimi için zamanla $\ln(C/C_0)$ değerlerinin değişimi



Şekil 5.33. RY145 boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda renk giderimi için zamanla $\ln(C/C_0)$ değerlerinin değişimi

Sıcaklık değişimi ile renk giderim kinetiğinin değişimini incelemek için her iki boyar madde de; 10, 20, 30 ve 40°C değerleri arasında çalışılmış ve bulunan k' değerleri Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi her iki boyar madde için de farklı sıcaklıklardaki k' değerleri yakın bulunmuştur. Bu gözleme dayanarak optimum sıcaklık 20°C olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.1. RB19 boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda renk giderimi için hesaplanan k' değerleri

T(°C)	k' (1/dk)	R^2
10	0.0149	0.9926
20	0.0255	0.9979
30	0.0294	0.9945
40	0.0335	0.989

Tablo 5.2. RY145 boyar maddesinin farklı sıcaklıklarda renk giderimi için hesaplanan k' değerleri

T(°C)	k' (1/dk)	R ²
10	0.0088	0.9439
20	0.0089	0.945
30	0.009	0.945
40	0.0092	0.955

Arrhenius denkleminde (Eşitlik 5.5) türetilen Eşitlik 5.6'den yararlanılarak farklı sıcaklıklarda elde edilmiş k' değerleri kullanılarak, 1/T'ye karşı ln k' grafikleri çizilmiş (Şekil 5.34, Şekil 5.35) ve böylece eğimden her iki boyar madde için aktivasyon enerjisi (Ea) RB19 için 19.157 kJ/mol ve RY145 için ise 1.06 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

$$k' = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.5)$$

Burada A üstel faktör; R gaz sabiti; T sıcaklık ve Ea aktivasyon enerjisidir. Bu eşitliğin her iki tarafının da ln'i alınırsa:

$$\ln k' = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (5.6)$$

RB19 boyar maddesi için,

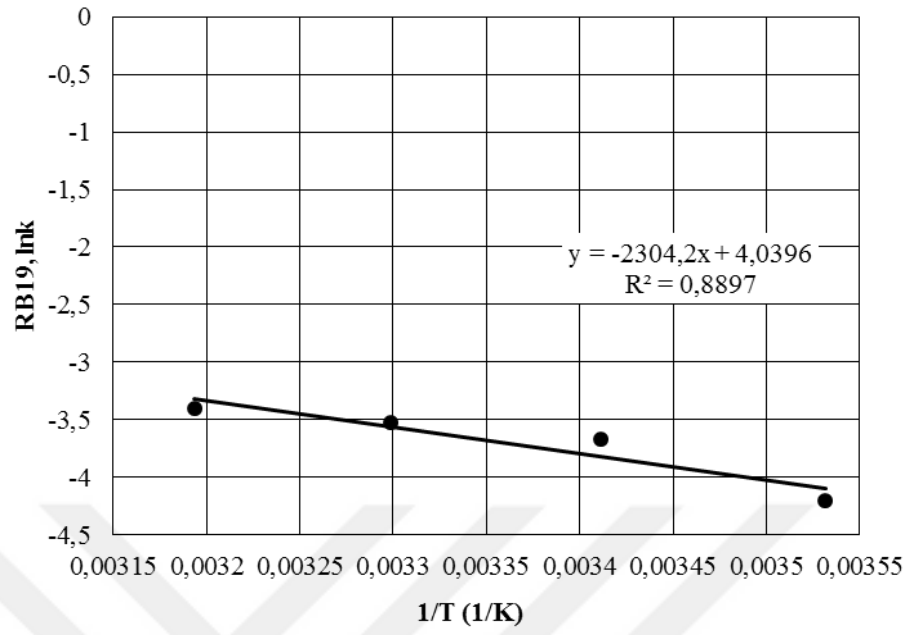
$$-\frac{E_a}{R} = -2304,2 \quad (5.7)$$

$$E_a = \frac{2304,2 \cdot 8,134}{1000} \quad E_a = 19,157 \text{ kJ/mol}$$

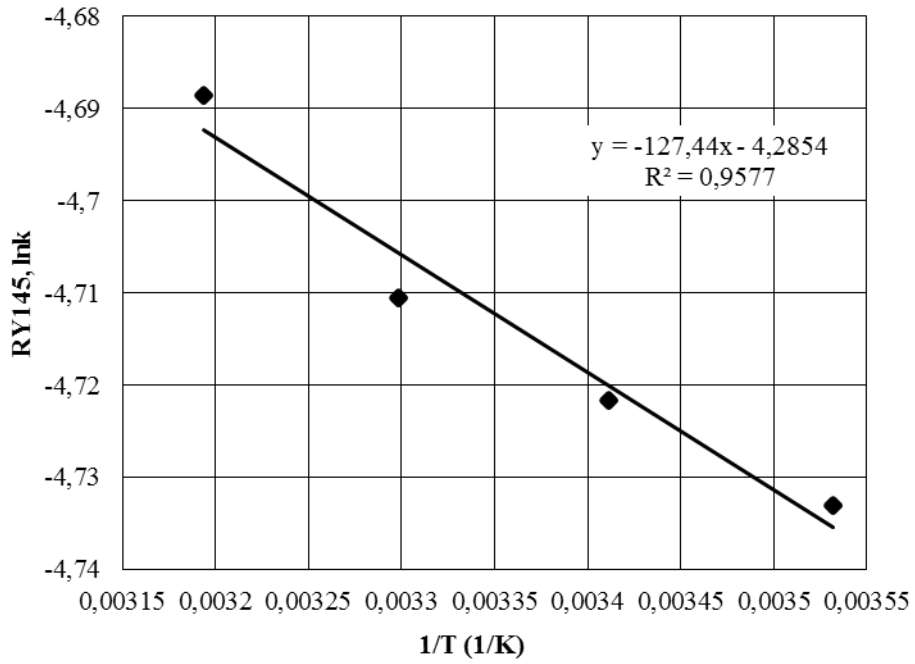
RY145 boyar maddesi için,

$$-\frac{E_a}{R} = -127,44 \quad (5.8)$$

$$E_a = \frac{127,44 \cdot 8,134}{1000} \quad E_a = 1,06 \text{ kJ/mol}$$



Şekil 5.34. RB19 boyar maddesinin renk giderimi için 1/T değerlerine karşı ln k' değerlerinin değişimi



Şekil 5.35. RY145 boyar maddesinin renk giderimi için 1/T değerlerine karşı ln k' değerlerinin değişimi

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışma sonucunda fotokatalitik reaktörde UV-C lamba varlığında RB19, RY145 ve bunların karışımından oluşan boyar maddelerin sulu çözeltilerinden renk ve TOC giderim verimi üzerine çeşitli parametrelerin etkileri araştırılmıştır ve bu parametrelerin ölçüm sonuçları yorumlanarak optimum değerler belirlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen verilerin, tekstil endüstrisinde büyük bir sorun olan renkli atık suların arıtılmasında uygulanacak olan heterojen fotokatalitik degradasyon yöntemleri için bir birikim oluşturacağı düşünülmektedir.

1. Başlangıç pH değerinin fotokatalitik degradasyona olan etkisi incelendiğinde, katalizörün etkinliğini ve parçacık yüzeyinde gerçekleşen fotokatalitik tepkimeyi, çözeltinin pH değerinin etkilediğine dair çalışmaların yapıldığı görülmüştür [70]. RY145 ve RB19 boyar maddeleri anyonik boyarmaddeler sınıfındandır. Bu boyar maddeler içeriğinde eksi yüklü sülfonik gruplar ($-SO_3^-$) bulundurmaktadır. Yapılan çalışmada; 7'den küçük pH değerlerinde TiO_2 'in yüzeyi artı yüklü olduğundan, eksi yüklü boyar maddelerin taneciklerinin elektrostatik kuvvetlerle çekilerek yüzeye adsorplandığı, 7 ve 7'den büyük pH değerinde ise adsorpsiyonun çok az miktarda olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi ise yüksek pH değerinde TiO_2 yüzeyi eksi olarak yüklendiğinden dolayı eksi yüklenen boyar madde taneciklerinin aynı yüke sahip yüzey tarafından itilerek adsorpsiyon olayını sergilememesidir. Bu da yapılan literatür araştırmaları ile desteklenmiştir [71].

2. Yarı iletken fotokatalizör miktarının etkisine bakıldığında ise fotokatalizörün artışına paralel olarak renk giderim verimi; RB19, RY145 ve bunların karışımları için yapılan deneylerde uygun değerdeki TiO_2 (P25) miktarı değerlerine kadar artmış ve daha yüksek değerlerde ise kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Benzer eğilim TOC giderim verimleri için de gözlemlenmiştir. Anlaşıyor ki; katalizör miktarının artması ile kataliz yüzeyi üzerine daha çok ışık absorblanacak ve dolayısıyla OH^* radikallerinin oluşumu hızlanacaktır. Fakat bu artış, optimum değeri geçtiği zaman katalizör kümeleşmeye başlayarak aktif bölgeleri azaltır ve bununla birlikte bulanıklığa sebep olur. Bunun sonucunda UV ışığının sisteme girmesi zorlaşır ve istenilen reaksiyon verimi sabitleşip düşüşe uğrar. Aynı zamanda uygun değerdeki katalizör miktarı; kirletici türü, kirletici başlangıç konsantrasyonu ve çalışma koşullarına büyük ölçüde bağlıdır ve literatürde yapılan çalışmalar da bu bilgileri desteklemektedir [48].

3. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artışına bağlı olarak yapılan tekli boyar madde deneylerinde renk ve TOC giderim verimi azalmıştır. Karışım deneylerinde ise RB19 boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonu sabit tutulup RY145 boyar maddesinin konsantrasyonu arttıkça RY145'in renk ve TOC giderim hızı, RY145 boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonu sabit tutulup RB19 boyar maddesinin konsantrasyonu arttıkça RB19'un renk ve TOC giderim hızından daha hızlı olduğu tespit edilmiş, bunun da RB19 boyar maddesinin RY145 boyar maddesinden daha baskın bir renk olduğundan yani, dalga boyunun daha yüksek oluşundan kaynaklandığı; dolayısıyla RB19 boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonunun arttıkça bozunma hızının düştüğü söylenebilir. Yine karışım deneylerinde de konsantrasyon artışı ile renk ve TOC giderim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir.

Boya konsantrasyonu arttıkça katalizör yüzeyinde ki aktif bölgeler boya molekülleriyle dolduğundan, katalizörün etkinliği azalmaktadır. Ayrıca boya moleküllerinin artışı sebebi ile boya çözeltisi içine giren fotonun aldığı yol azalacak, dolayısıyla konsantrasyonun artışına ters orantılı olarak verim azalacak ve giderim süresi artacaktır. Literatürde yapılan çalışmalarla da aynı bilgiler elde edilmiştir [22, 69], [72-75].

4. İleri oksidasyon prosesinde hava besleme hızının da önemli etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Hava beslemesinin sağladığı oksijenin görevi; elektron-boşluk çiftinin tekrar tekrar oluşmasını önlemek için elektronları tutarak ve daha fazla hidroksil radikali meydana getirerek giderim verimini artırmaktır. Böylece birim zamanda ki oksijen miktarı yani havanın besleme hızı arttıkça fotokatalitik degradasyon verimi artar. Aynı zamanda sisteme beslenen havanın artışının; UV-C ışınlarının boyar madde çözeltisi içerisindeki geçirgenliğini ve fotokatalizör ile etkileşimini arttırdığını, sistemdeki dağılımı sağladığından dolayı homojenliği arttırdığını da literatür çalışmaları ile giderim verimini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir [76-78].

5. Karıştırma hızı etkisinin incelendiği çalışma sonucunda; karıştırma hızının değişimi ile çok fazla giderim verimi farkı gözlenmemesi, düzenekteki hava beslemesinin zaten heterojen yapıdaki sistemi iyi bir şekilde karıştırıyor olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

6. Fotokatalitik degradasyon mekanizmasına sıcaklığın etkisi incelendiğinde; çalışılan sıcaklık değerlerinin yakınlığı sebebi ile renk ve TOC giderim verimlerinin de yakın olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, her iki boyar madde için de tespit edilen reaksiyon hız sabiti değerlerindeki artış, sıcaklık artışı ile fotokatalitik degradasyon verimin arttığı yorumunu beraberinde getirmektedir. Ayrıca her iki boyar madde için de elde edilen reaksiyon hız

sabiti değerlerinden yola çıkararak aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Böylece RB19 boyar maddesinin aktivasyon enerjisinin RY145 boyar maddesine göre daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Bu da RB19 boyar maddesinin bozunma tepkimesinin RY145 boyar maddesinin bozunma tepkimesine göre daha yavaş ilerleme sebebini açıklamaktadır.



7. ÖNERİLER

- İkili karışımlarla gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon prosesine renk ve TOC giderim verimini incelemek için farklı parametrelerin uygulanması
- Fotokatalitik reaktörde kullanılacak olan farklı tip UV ışık kaynaklarının gösterdiği etkilerin incelenmesi
- Kesikli birleşik fotokatalitik reaktör dizaynı yaparak, fotokatalitik oksidasyonu etkileyen parametrelerinin ve dizaynı yapılan seri arıtım sistemlerinin renk ve TOC giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesi
- Fotokatalitik oksidasyon prosesinde yapay ışık yerine güneş ışığını alabilecek bir sistem oluşturarak boyar maddelerin renk ve TOC giderim verimlerinin araştırılması
- Yüksek fotokatalizör konsantrasyonlarında, katalizörün reaktör haznesi içerisinde kümeleşmesini önlemek için sirkülasyonun daha iyi sağlanacağı bir şekilde düzeneğin modifiye edilmesi
- Gerçek bir tekstil atık suyunun fotokatalitik degradasyon ile arıtımının mümkün olup olmayacağının incelenmesi sonraki benzer çalışmalar için önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **M. Başıbüyük, A. Yüceer, ve T. Yılmaz**, “Tekstil atık sularından kaynaklanan rengin giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler,” *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, no. 22–26, pp. 82–86, 1998.
- [2] **M. Uğurlu**, “Uçucu kül kullanılarak kâğıt fabrikası atık sularında fenol ve lignin giderimi,” *Sak. Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, vol. 6/3, pp. 84–87, 2002.
- [3] **Ö. Gülecan**, “Boyar Madde İçeren Sulu Çözeltilerin Fotokatalitik Oksidasyonu: Bentonit Ve Zeolit Minerallerinin Karşılaştırılmalı Kullanılması,” *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze*, 2011.
- [4] **J. P. Casey**, *Pulp ve Paper*, Third Edit. New York: Interscience Pulplihers Inc., 1980.
- [5] **P. K. Wrong ve P. Y. Yuen**, “Decolorization and biodegradation of methyl red by *Klebsiella pneumonia* RS-13,” *Water Res.*, vol. 30, pp. 1736–1744, 1996.
- [6] **M. Işık ve D. T. Sponza**, “Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions,” *J. Env. Sci Heal A*, vol. 39, pp. 1107–1127, 2004.
- [7] **C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas ve J. M. Herrmann**, “Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 7, 2005.
- [8] **I. K. Konstantinou ve T. A. Albanis**, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations,” *Appl. Catal. B Environmental*, vol. 49, pp. 1–14, 2004.
- [9] **M. Muruganandham ve M. Swaminathan**, “Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 81, pp. 439–457, 2004.
- [10] **M. Vautier, C. Guillard ve J. M. Herrmann**, “Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine,” *J. Catal.*, vol. 201, pp. 46–59, 2001.
- [11] **F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti ve N. Serpone**, “TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 15, pp. 147–156, 1998.
- [12] **P. Qu, J. Zhao, T. Shen ve H. Hidaka**, “TiO₂ – Assisted Photodegradation of Dyes: A Study of Two Competitive Primary Processes in the Degradation of RB in an Aqueous TiO₂ Colloidal Solution,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 129, pp. 257–268, 1998.
- [13] **Y. Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu ve Z. Cinar**, “Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT,” *Chem. Eng. J.*, vol. 184, pp. 113–124, 2012.

- [14] **O. Legrini, E. Oliveros ve A. M. Braun**, “Photochemical Processes for Water Treatment,” *Chem. Rev.*, vol. 93, pp. 671–698, 1993.
- [15] **P. Pichat**, “Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water: By-products, pathways and mechanisms,” *Wat.Sci.Tech.*, vol. 35, pp. 73–78, 1997.
- [16] **D. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, E. Pelizetti, P. Pichat ve N. Serpon**, *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Baco Raton, F.L., 1994.
- [17] **M. Saquib ve M. Muneer**, “Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions,” *Desalination*, vol. 155, pp. 255–263, 2003.
- [18] **S. Özgür**, “Reaktif Azo Boyarmaddenin TiO₂ Nanopartikülleri İle Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi,” *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*, 2013.
- [19] **M. Sarıoğlu ve C. Dean**, “Tekstil atık sularından renk giderimi için UASB (yukarı akışlı çamur yatağı) reaktörünün kullanılması örneği,” *İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul*, pp. 37–42, 1998.
- [20] **A. Temiz**, *Genel mikrobiyoloji uygulama teknikleri*. Ankara: Şafak Matbaacılık, 1994.
- [21] **İ. Başer ve Y. İnancı**, “Boyarmadde Kimyası,” *Marmara Üniversitesi Yayınları*, vol. 482, p. 214, 1990.
- [22] **A. Tanyıldızı**, “Tekstil Boyarmaddelerinin Fotokatalitik Degradasyon İle Giderimi,” *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ*, 2016.
- [23] **X. Y. Yang ve B. Al-Duri**, “Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon,” *Chem. Eng. J.*, vol. 83, pp. 15–23, 2001.
- [24] **S. Sumathi ve B. S. Manju**, “Uptake of Reactive textile dyes by *Aspergillus foetidus*,” *Enzym. Microb Tech*, vol. 27, pp. 347–355, 2000.
- [25] **Z. Aksu ve S. Tezer**, “Biosorbition of Reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*,” *Process Biochem*, vol. 40, pp. 1347–1361, 2005.
- [26] **V. Meshko, L. Markorska, M. Mincheva ve A. E. Rodrigues**, “Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite,” *Water Res*, vol. 35 (14), pp. 3357–3366, 2001.
- [27] **N. Clarke ve G. Knowles**, “High Purity Water using H₂O₂ and UV Radiation,” *Effluent Water Treat. J.*, vol. 9, pp. 335–341, 1982.
- [28] **M. T. Özgürses**, Tekstil Endüstrisi Atık Suyunun Fotokatalitik Arıtımında Reaktör Performansının Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze*, 2003.
- [29] **T. Hu**, “Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera,” *Wat. Sci. Tech*, vol. 34, pp. 89–101, 1996.

- [30] -S. Juang R, T. R.-L., W. F.-C. ve L. S.-H., “Adsorption behaviour of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 70, pp. 391–399, 1997.
- [31] M. . Gezen, “Tekstil boyarmaddelerinin incelenmesi,” *Kim. Mühendisleri Odası Kim. Mühendisliği Derg.*, vol. 169, pp. 32–33, 2007.
- [32] “Tekstil Ansiklopedisi.” p. cilt 4, 1994.
- [33] K. Kestioğlu ve Yalılı, “M., Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atık Sularının Kimyasal Çökeltim ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği,” *Ekoloji*, vol. 59, pp. 27–31, 2006.
- [34] S. Şen ve G. N. Demirer, “Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bedreactor,” *Water Res.*, vol. 37, 2003.
- [35] A. Al-Kdasi, A. İdris, K. Saed ve C. T. Guan, “Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes- A Review,” *Glob. Nest Int. J.*, vol. 6(3), pp. 222–230, 2004.
- [36] C. O’neill, A. Lopez, S. Esteves, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes ve S. Wilcox, “Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 53, pp. 249–254, 2000.
- [37] K. T. Chung ve S. E. J. Stevens, “Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 12, pp. 2121–2132, 1993.
- [38] N. D. Lourenço, J. M. Novais ve H. M. Pinheiro, “Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor,” *JournalofBiotechnology*, vol. 89, pp. 163–174, 2001.
- [39] C. Galindo, P. Jacques ve A. Kalt, “Photochemical and Photocatalytic Degradation of an Indigoid Dye: A Case Study of Acid Blue 74 (AB74),” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 141, pp. 47–56, 2001.
- [40] Ç. Sağlam Şafak, “Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması,” *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze*, 2008.
- [41] İ. Toröz, A. Altay, M. Turan, C. Kınacı ve A. Demir, “İstanbul’da Tekstil Endüstrisinin Atıksu Miktar ve Özellik Yönünden Değerlendirilmesi,” *İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, pp. 29–35, 1998.
- [42] Ç. Doğan, “Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi,” *Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum*, 2000.
- [43] A. Çelik, “Biyokompozit Malzeme Geliştirilmesi Ve Tekstil Boyaları Gideriminde Uygulaması,” *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*, 2009.
- [44] Y. Yu, Y. Y. Zhuang, Y. Li ve M. Q. Qiu, “Effect of dye structure on the interaction between organic flocculant PAN-DCD and dye,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 41, no. 6, pp. 1589–1596, 2002.

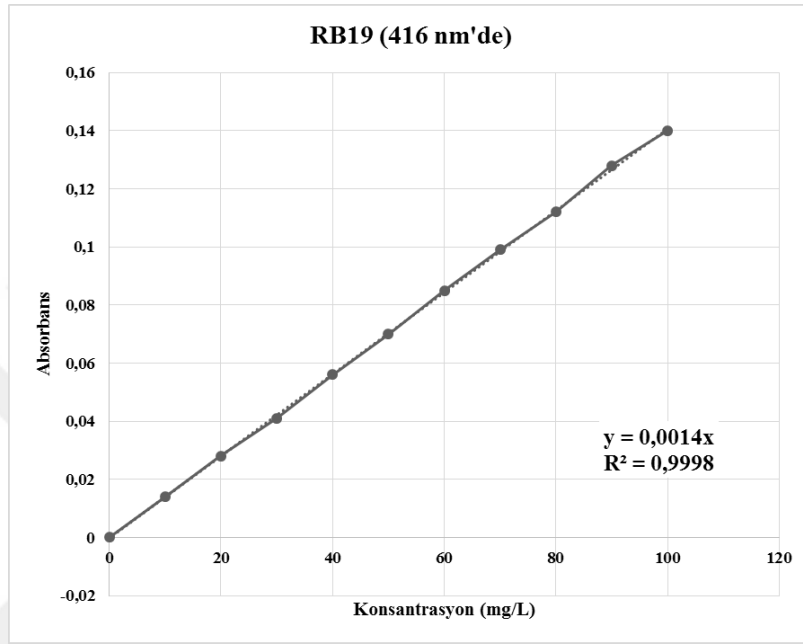
- [45] **R. F. P. Nogueira, M. R. A. Silva ve A. G. Trovo**, "Influence of the Iron Source on the Solar Photo-Fenton Degradation of Different Classes of Organic Compounds," *Sol. Energy*, vol. 79, pp. 384–392, 2005.
- [46] **E. Kuşvuran, O. Gülnaz, S. Irmak, O. M. Atanur, H. İ. Yavuz ve O. Erbatur**, "Comparison of Several Advanced Oxidation Processes for the Decolorization of Reactive Red 120 Azo Dye in Aqueous Solution," *J. Hazard. Mater.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 85–93, 2004.
- [47] **Ö. E. Kartal**, "Karıştırmalı üç fazlı süspansiyonlarda organik maddelerin fotokatalitik oksidasyonu," *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*, 2000.
- [48] **P. R. Gogate ve A. B. Pandit**, "review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods," *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, pp. 553–597, 2004.
- [49] **S. Kommineni, J. Zoeckler, A. Stocking, S. Liang, A. Flores ve M. Kavanaugh**, "Advanced oxidation processes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 18, pp. 111–207, 2000.
- [50] **N. H. İnce ve G. Tezcanlı**, "Reactive Dyestuff Degradation by Combined Sonolysis and Ozonation," *Dye. Pigment.*, vol. 49, no. 145, 2001.
- [51] **109G083 Nolu TÜBİTAK KAMAG Projesi El Kitabı**, *Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı*. Ankara, 2013.
- [52] **L. Y. Fu, X. Wen, L. Xu ve Y. Qian**, "Removal of copper-phthalocyanine dye from wastewater by acclimated sludge under anaerobic or aerobic conditions," *Process Biochem*, vol. 37, pp. 151–1156, 2001.
- [53] **T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant ve P. Nigam**, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol*, vol. 77, pp. 247–255, 2001.
- [54] **W. Z. Tang ve R. Z. Chen**, "Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system," *Chemosphere*, vol. 32, pp. 947–958, 1996.
- [55] **P. R. Gogate ve A. B. Pandit**, "A Review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions," *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, pp. 501–551, 2004.
- [56] **D. Chatterjee ve S. Dasgupta**, "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 6, pp. 186–205, 2005.
- [57] **P. K. J. Robertson**, "Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process," *J. Clean. Prod*, vol. 4, no. 3–4, pp. 203–212, 1996.
- [58] **L. Bolduc ve W. A. Anderson**, "Enhancement of the biodegradability of model wastewater containing recalcitrant or inhibitory chemical compounds by photocatalytic pre-oxidation," *Biodegradation*, vol. 8, pp. 237–249, 1997.
- [59] **V. K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, M. Mathur ve S. Sikarwar**, "Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO₂ catalyst," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 309, pp. 464–469, 2007.

- [60] **S. Al-Qaradawi ve S. R. Salman**, “Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 148, pp. 161–168, 2002.
- [61] **H. Lasa, B. Serrano, ve M. Salaices**, “Photocatalytic reaction engineering,” p. 185, 2005.
- [62] **H. Ohnishi, M. Matsumura, H. Tsubomura ve M. Iwasaki**, “Bleaching of Lignin Solution by a Photocatalyzed Reaction on Semiconductor Photocatalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, pp. 719–724, 1989.
- [63] **H. D. Mansilla, J. Villasenor, G. Maturana, J. Baeza, J. Freer ve N. Duran**, “ZnO Catalyzed Photodegradation of Kraft Black Liqour,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 78, pp. 267–273, 1994.
- [64] **A. N. Rao, B. Sivasankar ve V. Sadasivam**, “Photo-oxidative Degradation of an Azo Dye Direct Red 31 in the Presence of ZnS Catalyst,” *Indian J. Chem. Sect.*, vol. 49, pp. 901–905, 2010.
- [65] **Y. Ceyhan**, “TiO₂ ile Suların Dezenfeksiyonu,” *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli*, 2011.
- [66] **E. Sayan ve M. E. Edecan**, “An optimization study using response surface methods on the decolorization of Reactive Blue 19 from aqueous solution by ultrasound,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, pp. 530–538, 2008.
- [67] **A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan ve E. K. Lhadi**, “Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide,” *Appl. Catal. B-Environmental*, vol. 57, pp. 55–62, 2005.
- [68] **T. Çakmak**, “Reactive Blue 19 Ve Reactive Yellow 145 Boyarmaddelerinin Tekli Ve İkili Sistemde Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması,” *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ*, 2016.
- [69] **M. Muruganandham ve M. Swaminathan**, “Photocatalytic Decolourisation and Degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV Process,” *Dye. Pigm.*, vol. 68, pp. 133–142, 2006.
- [70] **B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo ve V. Murugesan**, “Solar Light Induced and TiO₂ Assisted Degradation of Textile Dye Reactive Blue 4,” *Chemosphere*, vol. 4, pp. 1173–1181, 2002.
- [71] **M. S. T. Goncalves, E. M. S. Pinto, P. Nkeonye ve A. M. F. Oliveira-Campos**, “Degradation of C.I.Reactive Orange 4 and its Simulated Dye Bathwastewater by Heterogeneous Photocatalysis,” *Dye. Pigment.*, vol. 64, pp. 135–139, 2005.
- [72] **M. Ahmed, S., Rasul ve M. Brown, R., Hashib**, “Influence of Parameters on the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review. *J. Environ Manage*,” vol. 92, pp. 311–330, 2011.
- [73] **I. A. Khattab, M. Y. Ghaly, L. Österlund ve M. E. M. Ali**, “Photocatalytic Degradation of Azo Dye Reactive Red 15 Over Synthesized titanium and zinc oxides Photocatalysts: A Comparative Study,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 48, pp. 120–129, 2012.

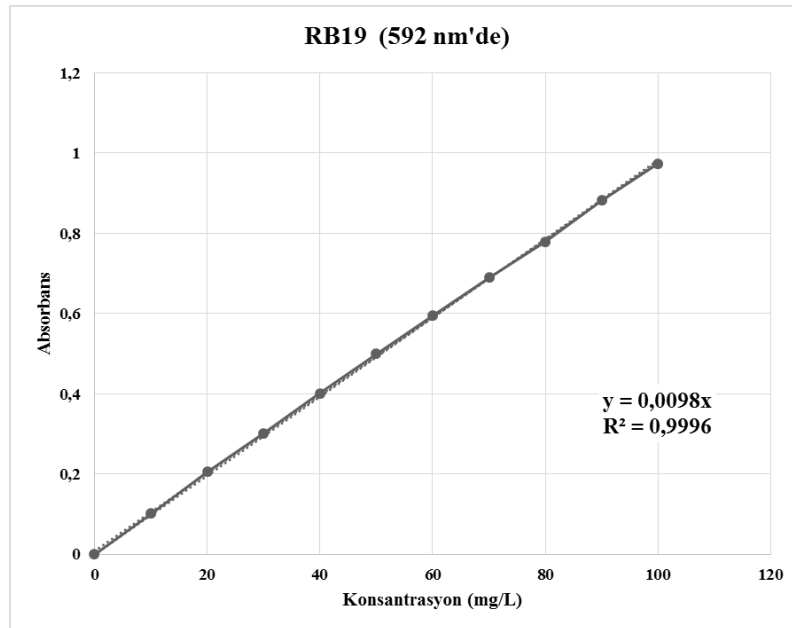
- [74] **A. Akyol ve M. Bayramoğlu**, “Photocatalytic Degradation of Remazol Red F3B Using ZnO Catalyst,” *J. Hazard. Mater.*, pp. 241–246, 2005.
- [75] **M. A. Rauf, M. A. Meetani ve S. Hisaindee**, “An Overview on the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in the Presence of TiO₂ doped with Selective Transition Metals,” *Desalin.* 276, pp. 13–27, 2011.
- [76] **C. Akosman, R. Orhan ve G. Dursun**, “Effects of liquid property on gas holdup and mass transfer in co-current downflow contacting column,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 43, pp. 503–509, 2004.
- [77] **C. Tang ve V. Chen**, “The photocatalytic degradation of Reactive Black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor,” *Water Res.*, vol. 38, pp. 2775–2781, 2004.
- [78] **V. Selen, T. Dipi ve G. Dursun**, “Basic Yellow 51 Boyarmaddesinin ZnO/UV-C Prosesi İle Fotokatalitik Degradasyonu,” *Fırat Üniv. Müh. Bil. Derg.*, vol. 28, no. 1, p. 11, 2016.

EKLER

EK-1 Kullanılan RB19 boyar maddesi için hazırlanan kalibrasyon doğruları

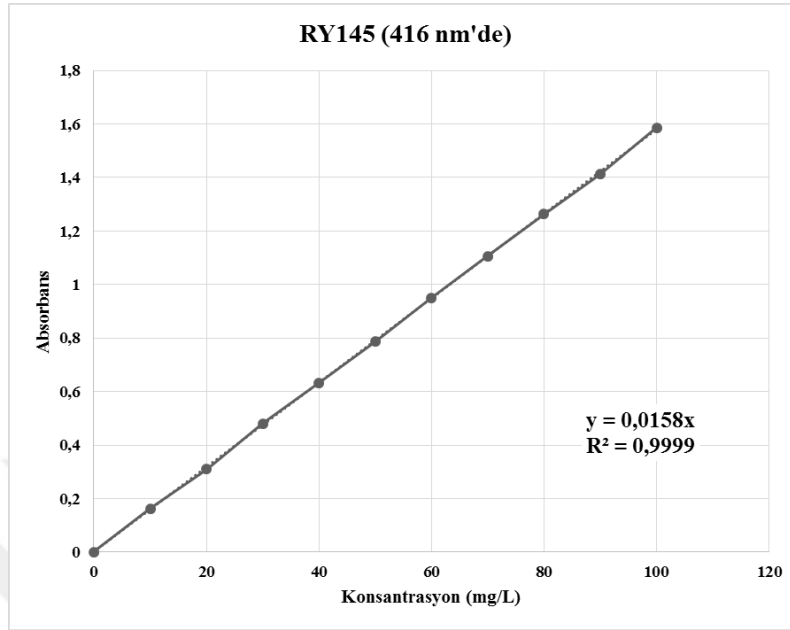


Şekil E.1.1. RB19 boyar maddesinin 416 nm'deki kalibrasyon doğrusu

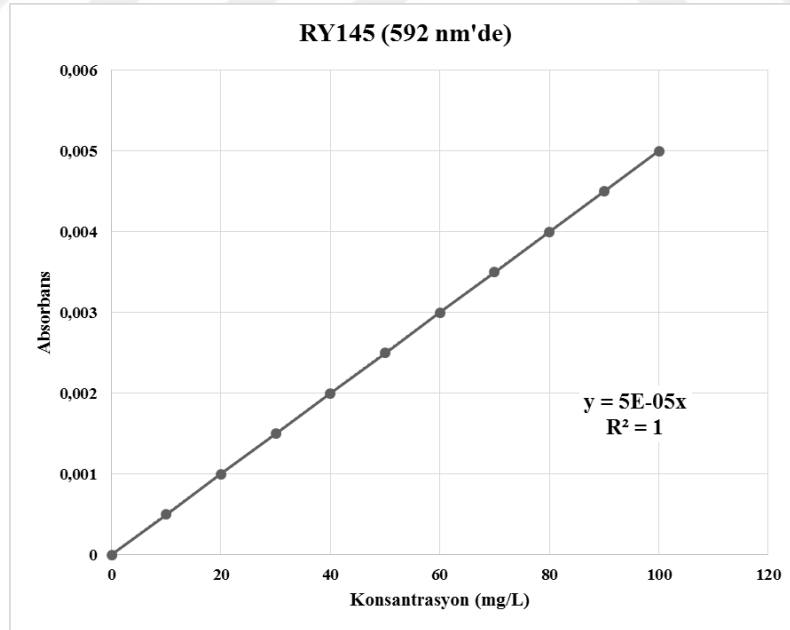


Şekil E.1.2. RB19 boyar maddesinin 592 nm' deki kalibrasyon doğrusu

EK-2 Kullanılan RY145 boyar maddesi için hazırlanan kalibrasyon doğruları



Şekil E.2.1. RY145 boyar maddesinin 416 nm'deki kalibrasyon doğrusu



Şekil E.2.2. RY145 boyar maddesinin 592 nm'deki kalibrasyon doğrusu

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Elazığ’da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ’da alarak mezun oldum. Sırasıyla Mezre İlk Öğretim Okulu ve Mehmet Akif ERSOY Anadolu Lisesin’ den mezun oldum. 2011 yılında girdiğim Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2015 yılında mezun oldum.

Fatmanur YILMAZ

