

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM DİOKSİT ESASLI (TiO₂)
FOTOKATALİZÖR KULLANILARAK TOKSİK
MADDE İÇERİKLİ ATIK SULARIN
DETOKSİFİKASYONU

Erkan ÇAKIROĞLU

Haziran, 2011
İZMİR

**TİTANYUM DİOKSİT ESASLI (TiO₂)
FOTOKATALİZÖR KULLANILARAK TOKSİK
MADDE İÇERİKLİ ATIK SULARIN
DETOKSİFİKASYONU**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü**

Erkan ÇAKIROĞLU

**Haziran, 2011
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ERKAN ÇAKIROĞLU, tarafından PROF. DR. ERDAL ÇELİK yönetiminde hazırlanan “TİTANYUM DİOKSİT ESASLI (TiO₂) FOTOKATALİZÖR KULLANILARAK TOKSİK MADDE İÇERİKLİ ATIK SULARIN DETOKSİFİKASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



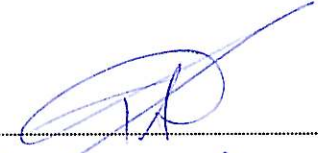
Prof. Dr. Erdal Çelik

Danışman



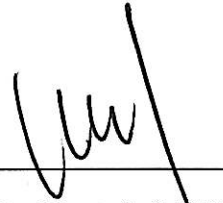
Prof. Dr. Aytegin Pala

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Turgut Aksoy

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Eğitimim boyunca bilgi ve deneyimini paylaşarak sabırla destek veren sayın hocam Prof. Dr. Erdal ÇELİK’e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca başta Naci BOZKURT ve Yavuz YAĞCI olmak üzere maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Goldaş Kuyumculuk Sanayi İthalat İhracat A.Ş. yönetimi ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında işbirliği ve destek sağlayan, Ar. Gör. Mustafa EROL, Ar.Gör. Orkut SANCAKOĞLU, sevgili arkadaşlarım Seda DÜNYA ve Sibel KOCAKUŞ ile aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma aynı zamanda “*Altın ve Gümüş Endüstrisinde Oluşan Atık Çözeltilerin Solar Detoksifikasyonu*” isimli “*TEYDEB 3050064*” kodlu proje kapsamında TUBITAK tarafından desteklenmiştir. Proje çıktısı olarak Goldaş Kuyumculuk Sanayi İthalat İhracat A.Ş. adına iki adet patent başvurusu yapılmıştır.

Erkan ÇAKIROĞLU

TİTANYUM DİOKSİT ESASLI (TiO₂) FOTOKATALİZÖR KULLANILARAK TOKSİK MADDE İÇERİKLİ ATIK SULARIN DETOKSİFİKASYONU

ÖZ

Sanayi, tarımsal faaliyetler ve evsel ürünlerde kullanılan kimyasallar artan bir ivmeyle çevre kirliliğine yol açmaktadırlar. Bu kimyasallar son derece düşük konsantrasyonlarda bile zararlı olabilecek maddeleri içermektedirler. Söz konusu bu maddeler su, hava ve toprağı küresel düzeyde kirlletmektedir. Özellikle son yıllarda atmosferin ve yaşadığımız çevrenin evsel ve endüstriyel atıklardan dolayı kirlenmesi, en ciddi sorunlardan biri haline gelmiştir. Çevre kirliliğinin gideriminde kimyasal arıtım ve kimyasal dezenfeksiyon yerine güneş ışığı gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması çevre dostu sistemlerin geliştirilmesinde büyük önem taşımaktadır. Bir fotokatalizör varlığında kirlilik giderimi çevre dostu uygulamalara örnek verilebilir.

Bu çalışmada sol-jel tekniğı ile cam altlıklar üzerine endüstriyel boyutlarda Vanadyum, Erbiyum, Seryum katkılı/katkısız titanyum dioksit ince film kaplamaların üretilmesi ve bu altlıklar kullanılarak atık sularda bulunan siyanürün fotokatalitik parçalanması amaçlanmıştır. Üretilen filmlerin yapısal, mikroyapısal, elektriksel özellikleri incelenmiş ve cam altlıklar üzerine kaplanmış ince filmler UV/güneş ışık kaynağı altında atık sularda bulunan siyanürün fotokatalitik parçalanmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak modifiye edilmiş titanyum dioksit filmlerin kullanımıyla atık sularda bulunan siyanürün parçalanmasında yüzde 85-95 verim elde edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Siyanür, sol – jel yöntemi, titanyum dioksit

DETOXIFICATION OF WASTE WATER INCLUDE TOXIC SUBSTANCES USING TITANIUM DIOXIDE (TiO₂) PHOTOCATALYSIS

ABSTRACT

Chemicals used in industrial, agricultural activities and household products lead to environmental pollution increasingly. These chemicals contain substances that may be harmful even at extremely low concentrations. These ingredients pollute water, air and soil at the global level. Especially in recent years, pollution of water resources, the atmosphere and environment in which we live caused by domestic and industrial wastes has become one of the most serious problems. Using renewable energy sources like the sun light instead of chemical treatment and chemical disinfection systems in the environmental pollution removal has a great importance for developing eco-friendly systems. Removal of pollution in the presence of a photocatalyzer can be given as an example of environmentally friendly applications. Pollution removal in the presence of photocatalyzer can be given as an example of environmentally friendly practices.

In this study; production of Vanadium, Erbium, Cerium doped/undoped titanium dioxide thin films coated via sol-gel technique on glass substrates in industrial scale and by using these substrates photocatalytic degradation of cyanide in waste water is aimed. Structural, microstructural and electrical properties of the thin films were examined and thin films coated on glass substrates were used as the photocatalyzer in the photocatalytic degradation of cyanide in waste waters under UV/sunlight source. As a result 85-95 percent efficiency was obtained in degradation of cyanide in waste water by using modified titanium dioxide films.

Keywords: Cyanide, sol – gel method, titanium dioxide

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v

BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
--------------------------------	----------

BÖLÜM İKİ – FOTOKATALİTİK ve ÖZELLİKLERİ	3
---	----------

2.1 Giriş	3
2.2 Fotokatalizör Nedir?	8
2.3 Yarı İletkenlik ve Bant Teorisi	8
2.4 Fotokatalizör İçin Gereksinimler.....	11
2.4.1 Işık	11
2.4.2 Yarı İletken	12
2.4.2.1 Titanyum Oksit (TiO ₂).....	13
2.4.2.2 TiO ₂ 'nin Fotokatalitik Mekanizması	14
2.5 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler	18
2.6 Sentezlenen TiO ₂ Taneciklerinin Kullanım Şekilleri ve Kullanım Alanları ...	21
2.6.1 Antibakteriyel Uygulamalar	22
2.6.2 Pigment Endüstrisi.....	22
2.6.3 Koku Giderici Etkisi	23
2.6.4 Hava Temizleyici Etkisi	24
2.6.5 Atık Suların Temizlenmesi	24
2.7 Yarı İletken Fotokatalizörlerin Sentez Yöntemleri	24
2.8 İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri	25
2.8.1 Fiziksel Kaplama Yöntemleri	25
2.8.1.1 Buharlaştırma.....	25

2.8.1.2 Sputtering.....	26
2.8.2 Kimyasal Kaplama Yöntemleri	26
2.8.2.1 Sol-jel Yöntemi.....	26
2.8.2.2 Anodizasyon	26
2.8.2.3 Kimyasal Buhar Birikimi.....	26
2.8.2.4 Elektro Kaplama	27
2.8.2.5 Kimyasal Banyo Birikimi	27
2.8.3 Termoforesis Yöntemi	27
2.8.4 Elektroforesis Yöntemi.....	27
2.8.5 Yerleştirme Yöntemi	28
2.8.6 Püskürtme Yöntemi	28
2.9 Sol – Jel Kaplama Yöntemi ve Film Kaplama	28
2.9.1 Sol-Jel Yöntemi Kullanılarak İnce Film Kaplama Teknikleri.....	31
2.9.1.1 Daldırarak Kaplama (Dip Coating) Tekniği	31
2.9.1.2 Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği.....	32
2.9.1.3 Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği.....	33
2.9.1.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniği	34
2.9.1.5 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği	34
BÖLÜM ÜÇ – SİYANÜR GİDERİMİ.....	35
BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
4.1 Çalışmanın Amacı	43
4.2 Malzemeler	43
4.3 Üretim Prosesi	43
4.4 Çözelti Karakterizasyonu	46
4.4.1 Türbidite (Bulanıklık) Testleri.....	46
4.4.2 Çözeltilerin pH Değerleri	46
4.5 Kaplama Karakterizasyonu	46
4.5.1 X-Işınları Difraksiyonu (XRD)	46

4.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	46
4.5.3 Kırılma İndisi, Kalınlık ve Enerji Aralığı Testleri.....	47
4.5.4 Fotokatalitik Deneyler ve Sonuçlarının Ölçülmesi.....	47
BÖLÜM BEŞ –DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	48
5.1 Çözelti Özellikleri	48
5.1.1 Türbidite (Bulanıklık) ve pH Testleri Sonuçları.....	48
5.2 Kaplama İşlemi.....	49
5.3 Kaplama Özellikleri Sonuçları	50
5.3.1 X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Sonuçları	50
5.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	51
5.3.3 Kırılma İndisi, Kalınlık ve Enerji Aralığı Testleri.....	52
5.4 Fotokatalitik Parçalanma Deney Sonuçları	53
BÖLÜM ALTI –SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	65

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Günümüzde, çöp fırınlarından çıkan dioksin, gemi boyasında kullanılan organotin bileşikleri, poliklorlu bifeniller, tarımda kullanılan kimyasallar, solventler, formaldehit, ksilol, azot oksitler, kükürtlü bileşikler, insektisitler ve deterjanlar artan bir ivmeyle çevre kirliliğine yol açmaktadırlar. Bu kimyasallar son derece düşük konsantrasyonlarda bile zararlı olabilecek maddeleri içermektedirler. Söz konusu bu maddeler su, hava ve toprağı küresel düzeyde kirletmektedir. Bu toksik maddelerin yok edilmeleri ya da zararsız hale getirilmeleri çok zordur ve çok maliyetlidir (Özpolat, Çavuşoğlu, Yılmaz, Büyükoçak ve Günaydın, 2010). Yüzeysel ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olan en önemli kaynaklar endüstriyel atıksulardır. Endüstriyel atıksuların arıtımında mekanik, biyolojik, fiziksel ve kimyasal bir takım arıtma yöntemleri ayrı ayrı veya birlikte kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler ile bazı kalıcı ve toksik organik maddelerin giderimi yapılmasına rağmen bütün toksik ve kirletici organik maddelerin giderimi mümkün olmamaktadır (Baycan ve Akten, 2007). Özellikle son yıllarda evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklanan su kaynaklarının, atmosferin ve yaşadığımız çevrenin kirlenmesi, en ciddi sorunlardan biri haline gelmiştir. Suyun sterilizasyonunda klor kullanımındaki artış sadece kanserojen bir kokunun oluşmasına yol açmakla kalmamakta, aynı zamanda kirletici maddeler ile klor arasında meydana gelen kimyasal tepkimenin yan ürünü olarak oluşan ve filtrasyon ya da absorpsiyon yöntemleri ile uzaklaştırılamayan, tri-halo-metan gibi kansere sebep olabilen kimyasal maddeler de ortaya çıkmaktadır. Işık gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile kimyasal arıtım ve kimyasal dezenfeksiyon yerine çevre dostu sistemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Anonim, 2003). Bir fotokatalizör varlığında kirlilik giderimi çevre dostu uygulamalara örnek verilebilir.

Bu çalışmada, sol-jel tekniğı ile cam altlıklar üzerine endüstriyel boyutlarda Vanadyum (V), Erbiyum (Er), Seryum (Ce) katkılı/katkısız TiO₂ ince film kaplamalar üretilmiş ve bu malzemeler kullanılarak atık sularda bulunan siyanürün fotokatalitik parçalanması gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmlerin yapısal,

mikroyapısal, elektriksel özellikleri incelenmiş ve cam altlıklar üzerine kaplanmış ince filmler UV/güneş ışık kaynağı altında atık sularda bulunan siyanürün fotokatalitik parçalanmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak modifiye edilmiş TiO_2 filmlerin kullanımıyla atık sularda bulunan siyanürün parçalanmasında % 85-90 verim elde edildiği bulunmuştur.

BÖLÜM İKİ

FOTOKATALİTİK VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Giriş

Fotokatalizm (photocatalysis) “Bir katalist varlığı ile bir fotoreaksiyonun hızlandırılması” olarak tanımlanabilir. Fotokatalizmin bu tanımı “fotosensitizasyon (photosensitization)” prosesini de içermektedir. Fotosensitizasyon prosesi “fotosensitizör (photosensitizer) olarak adlandırılan kimyasal türün gelen radyasyonu absorplaması sonucu başka bir türde meydana gelen fotokimyasal değişim olarak tanımlanabilir (Mills ve Le Hunte, 1997).

Fotokatalizör, morötesi (UV) ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) ortam oluşturan yarı iletken bir malzemedir. UV ışığa maruz kaldığında ışığı emerek yüksek enerjili bir hale dönüştürür ve bu enerjiyi etrafındaki reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Ortaya çıkardığı yüksek oksitlenme gücü ile temas halinde olduğu mikrop, küf ve kötü koku gibi bazı zararlı maddeleri oksitleyerek karbon dioksit, su ve diğer küçük moleküllere dönüştürüp parçalar. Fotokatalitik tepkime; koku giderme, malzemenin kendi kendini temizlemesi, leke barındırmaması, antibakteriyel, ve su arıtımı gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Fujishima, Rao ve Tryk, 2000).

Fotokataliz metodu kullanılarak, bir katalizör; gün ışığı veya ultraviyole ışınları içeren uygun dalga boyundaki herhangi bir suni ışık üzerine yansıdığı tepki verir. Çünkü oksitlenme zararlı organik maddeleri etkisiz hale getirir dolayısıyla hava, su ve toprak kirletici organik maddelerden arınmış olur. Fotokatalizör için morötesi (UV) ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) ortam oluşturan yarı iletken metal kompleksleri kullanılmaktadır. Titanyum dioksit (TiO_2), galyum fosfor (GaP), galyum arsenik (GaAs), kadmiyum sülfür (CdS), stronsiyum titanat (SrTi_3), çinko oksit (ZnO), demir oksit (Fe_2O_3), ve tungsten oksit (WO_3) fotokatalizör olarak kullanılan başlıca malzemelerdir (Hoffmann, Martin, Choi ve Bahnemann, 1995).

Önemli bir inorganik bileşik olan TiO_2 'in fotoelektrokimyasal araştırmalarına 1960'ların sonlarında başlanmıştır. Bunu takiben 1972 yılında Fujishima ve arkadaşları TiO_2 'in fotokatalitik özelliklerini bulmuşlardır. TiO_2 'in yüzeyi ışınlandığı zaman, su hidrolizi meydana gelmekte ve bu olay Honda-Fujishima etkisi olarak adlandırılmaktadır. Bundan sonra kontamine olmuş su ve havadaki organik komponentleri uzaklaştırmak ve organik komponentlerin kısmi oksidasyonunu sağlamak amacıyla, TiO_2 'in uygulamaları yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bugün insanlar fotokatalist hakkında konuştuklarında bu genellikle TiO_2 anlamına gelmektedir. TiO_2 , ekonomik oluşu, yüksek foto iletkenliği, kolay elde edilebilmesi, yüksek kırma indisi, geniş band aralığı gibi özelliklerinden dolayı en çok kullanılan yarıiletken malzemelerden biridir. Bu özelliklerinden dolayı da yüksek sıcaklık gaz sensörleri, güneş pilleri, lityum pillerinde anot olarak, antibakteriyel olarak, kemik implantlarında biosensör ve biouyumlu malzeme olarak, gıda maddeleri, kozmetikler ve boyalarda beyaz pigment olarak geniş çapta kullanılmaktadır. TiO_2 , United States Food and Drug Administration (FDA) tarafından onaylanmış ve insan için zararsız, güvenilir bir madde olarak kabul edilmiştir (Hsu ve Sheu, 2004; Watthanaarun ve diğer., 2005).

Doğal titanyum oksitte üç tip kristal yapı bulunmaktadır. Bunlar; rutil tipi, anataz tipi ve brokit tipidir. Bu tiplerin üçü de aynı kimyasal formülü (TiO_2) kullanılarak tanımlanır. Sadece anataz formundaki titanyum dioksit yapısı kabul edilebilir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğundan dolayı fotokataliz işlemlerinde katalizör olarak, çevre dostu fotokatalitik ince film uygulamalarında son yıllarda yapılan çalışmalarda anataz fazlı TiO_2 öne çıkmaktadır. Literatürde özellikle organik boyaların parçalanmasında TiO_2 'din çok iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. TiO_2 geniş enerji aralığına sahip bir yarıiletken olması sebebiyle ultraviyole (UV)/güneş ışığı altında organik maddelerin parçalanmasında fotokatalizör olarak kullanılmaktadır (Arpaç ve diğer., 2007; Watthanaarun ve diğer., 2005). Bu yapı sıralanan şu avantajlara sahiptir; uygun maliyetli, yüksek fotokatalitik etki ve zehirsiz olmasıdır. Ayrıca bir yarıiletkenin foto uyarılma durumu genellikle sabit değildir ve kolayca kırılabilir. Fakat titanyum oksit ışıkla uyarıldığında bile

sabit kalır. Bu da, titanyum oksidi çok iyi bir fotokatalizör yapan etkenlerden biridir (Three Bond, Technical News, 2004).

TiO₂'in geniş kullanım alanları düşünüldüğünde, söz konusu özelliklere sahip TiO₂'nin üretimi teknolojik açıdan kaçınılmaz olmuştur (Mills ve Le Hunte, 1997). TiO₂ 'in enerji aralığı 3,2 eV olup değişik uygulamalarda TiO₂'in sadece UV ortamında değil aynı zamanda güneş ışığı altında çalışabilmesi için TiO₂'nin enerji aralığı; TiO₂'ün içerisine katkı elementleri ilave edilerek enerji aralığı değiştirilmektedir. Katkı malzemesi olarak kullanılan bazı elementler; Alüminyum (Al), Bakır (Cu), Platin (Pt), Rutenyum (Ru), Erbiyum (Er), Seryum (Ce), Demir (Fe), Gümüş (Ag), Nikel (Ni), Kobalt (Co), Vanadyum (V), Krom (Cr) ve nadir olarak toprak elementler olarak sıralanmaktadır (Yıldız, 2004). Fotokatalitik aktivite gösteren yarı iletken, başka bir faz ile temas ettiği zaman, yarı iletken içerisinde yeniden bir yük dağılımı olmaktadır. Hareketli yük taşıyıcıları, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transfer olduğunda, yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine ve/veya tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Sonuçta, bantlar yukarı yüzeye doğru (n-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) veya aşağı yüzeye doğru (p-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) yüzeye yaklaşabilmektedirler (Sayılkan, 2007). Özellikle, V katkılı TiO₂, yarı iletken ve fotokatalitik özellik gösterir. Bu tür sistemler altlıklar üzerine ince filmler halinde hazırlanarak elektrotlar ve saydam kaplamalar olarak kullanılırlar. Bu yarıiletken ve fotokatalitik malzemelerin kaplama olarak kullanılmasında, kaplamanın kullanım ömrünün uzun olması ve tekrar tekrar kullanılabilmesi avantaj sağlar.

TiO₂ esaslı oksit filmler, spray pyrolysis, metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) ve sol-jel teknikleriyle üretilmektedir. İnce film oluşturmak için sol-jel tekniği;

- Yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmemesi,
- Gerekli alet ve makine çok basit olması,
- Hazırlanan ortamla etkileşmede bulunmaması,
- Saf kaplama elde edilebilmesi,

- Kaplanan malzemenin her yerinde kaplama maddesinin kalınlığı aynıdır. Elde edilen kaplama filminin homojen olması,
- Kaplanan filmin yüzey alanı, boşluklu yapının istenen boyutu istenilen şekilde ayarlanabilir olması,
- Süreçlerin kolayca kontrol edilebilmesi,
- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilmesi,
- Gözenekli yapıların oluşması, (% 0 ile % 65),
- Enerji tasarrufu sağlaması,
- Hava kirliliğine sebep olmaması gibi avantajlara sahiptir.

Sol-jel yöntemi ile TiO_2 ince film üretmenin dezavantajları;

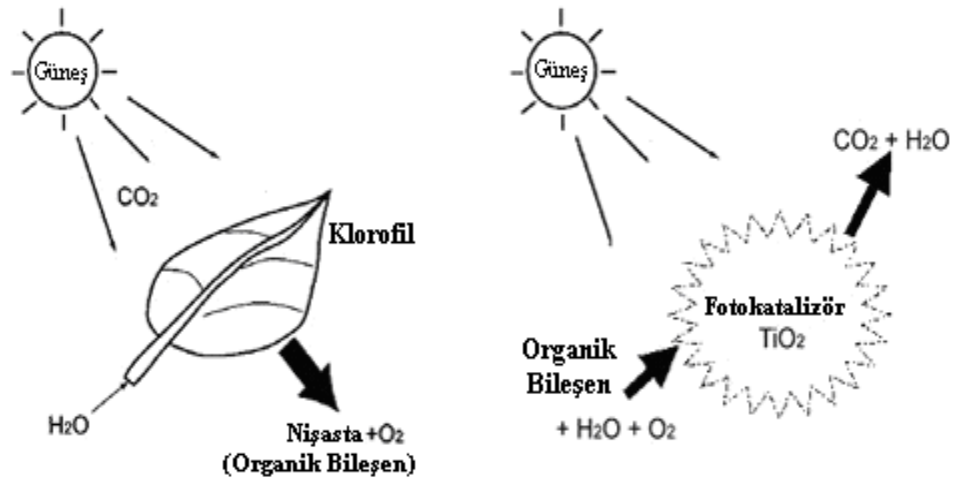
- Kullanılan bazı maddelerin sağlığa zararlı olması,
- Ti alkoksitin birçok alkolde çözünmeyen doğal yapısında olması
- Özellikle katmanlı filmlerin hazırlanması uzun zaman alması,
- Malzeme maliyetleri fazla olması,
- Süreç esnasında büzülme miktarı yüksek olması,
- Oluşturulan filmlerde karbon çökeltisi kalması,
- Filmlerde hidroksil birikmesi,
- İşlemler sırasında solüsyon kaybı fazla olması,
- Çözeltinin ömrü kısa olması,
- İnce gözeneklerin yapıda yer alabilir olması ve
- Organik çözeltilerin sağlığa zararlı olması şeklinde sıralanabilir.

Sanayi, tarımsal faaliyetler ve evsel ürünlerde kullanılan kimyasallar artan bir ivmeyle çevre kirliliğine yol açmaktadırlar. Bu kimyasallar son derece düşük konsantrasyonlarda bile zararlı olabilecek maddeleri içermektedirler. Söz konusu bu maddeler su, hava ve toprağı küresel düzeyde kirletmektedir. Bu toksik maddelerin yok edilmeleri ya da zararsız hale getirilmeleri çok zordur ve çok maliyetlidir (Özpolat ve diğer., 2010).

Yüzeysel ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olan en önemli kaynaklar endüstriyel atıksulardır. Endüstriyel atıksuların arıtımında mekanik, biyolojik, fiziksel ve kimyasal bir takım arıtma yöntemleri ayrı ayrı veya birlikte kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler ile bazı kalıcı ve toksik organik maddelerin giderimi yapılmasına rağmen bütün toksik ve kirlетici organik maddelerin giderimi mümkün olmamaktadır (Baycan ve Akten, 2007). Özellikle son yıllarda evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklanan su kaynaklarının, atmosferin ve yaşadığımız çevrenin kirlenmesi, en ciddi sorunlardan biri haline gelmiştir. Suyun sterilizasyonunda klor kullanımındaki artış sadece kanserojen bir kokunun oluşmasına yol açmakla kalmamakta, aynı zamanda kirlетici maddeler ile klor arasında meydana gelen kimyasal tepkimenin yan ürünü olarak oluşan ve filtrasyon yada absorpsiyon yöntemleri ile uzaklaştırılamayan, tri-halo-metan gibi kansere sebep olabilen kimyasal maddeler de ortaya çıkmaktadır. Işık gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile kimyasal arıtım ve kimyasal dezenfeksiyon yerine çevre dostu sistemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Anonim, 2003).

10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışınların neden olduğu kimyasal olayların incelendiğı bilim dalına fotokimya, meydana gelen kimyasal tepkimelere de fotokimyasal reaksiyon denir. Bazı özel fotokimyasal reaksiyonlara özel adlar verilmiştir. Örneğın; moleküllerin ayrışması ile sonuçlanan tepkimelere fotoliz, izomerleşme ile sonuçlananlara fotoizomerizasyon, bitkiler tarafından güneş ışınları etkisiyle CO₂ ve sudan karbonhidratların sentezlenmesine ise fotosentez denir (Efendiler, 2006).

Fotokatalitik reaksiyon; bir katalist aracılığı ile fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye transferidir. Kısaca fotokatalist, ışıktaki enerji aracılığı ile yüzeyinde güçlü oksidasyonun meydana geldiğı bir yarı iletkendir. Fotokatalizin temel fonksiyonu aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını arttırmaktır (Efendiler, 2006).



Şekil 2.1 Fotosentez ve fotokataliz arasındaki ilişki (Efendiler, 2006).

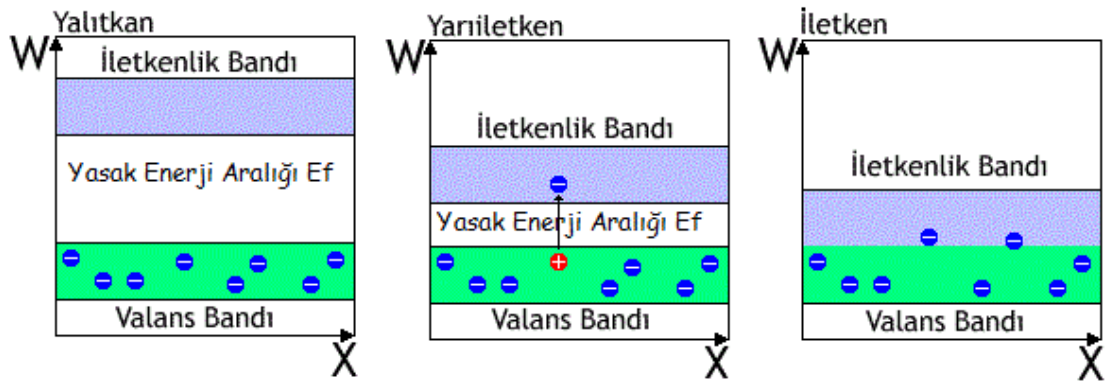
2.2 Fotokatalizör Nedir?

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma, güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda karbondioksit su ve diğer moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar. 1980’li yıllardan başlayarak laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda yarı iletkenlerin güneş ışığı ile gerçekleştirilen bu doğal arıtmayı hızlandırdıkları bulunmuştur (Matthews, 1993). Eski yıllarda UV ışığı ile aydınlatılan ZnO’nin sulu süspansiyonlarında pek çok değişik organik bileşiğin parçalanmasına neden olduğu saptanmıştır (Tike, 2007). Ayrıca, GaP, GaAs, CdS, SrTiO₃, ZnO, Fe₂O₃ ve WO₃ gibi yarı iletken kompleksler fotokatalizör olarak kullanılan maddelerdendir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise; ışık etkisi ile bozunmayan ve 3,2 eV’luk enerji aralığına sahip bir yarı iletken olan titanyum dioksit (TiO₂) kullanılmaktadır (Tike, 2007).

2.3 Yarı İletkenlik ve Bant Teorisi

Yarı iletkenler, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir. Normal durumda yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler.

Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar. Malzemeler bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir (Sayılkan,2007). Şekil 2.2’de yalıtkan, yarı iletken ve iletken bant enerji seviyeleri görülmektedir.



Şekil 2.2 Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri (Sayılkan 2007)

Bant teorisine göre, valans bandı; uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi, iletkenlik bandı ise; elektronlar uyarılınca kadar

boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 2.2’de gösterilen E_f ; bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir (Sayılkan, 2007). İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletkenin enerji aralığı (E_f) kontrol edilerek istenilen niteliklerde yarı iletkenler üretilebilmektedir.

Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur.



Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,



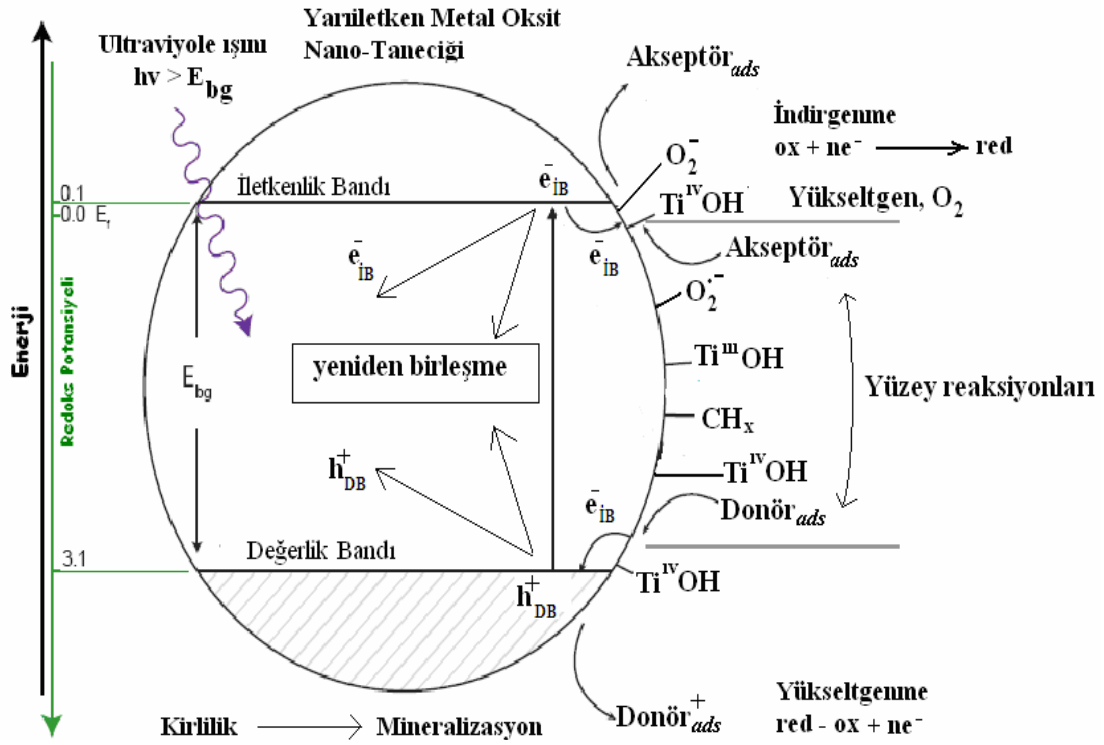
şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Fox ve Dulay, 1993).

Uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir (Sayılkan, 2007). Bu açıklamalar ışığında, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir (Herrmann,1999):

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,

- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme – indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder. Yarı iletken elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektron'un değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını yeniden doldurması gibi (elektron/boşluk çiftleşmesi) reaksiyonlar Şekil 2.3'de gösterilmiştir (Sayılkan, 2007).



Şekil 2.3 Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar (Sayılkan, 2007)

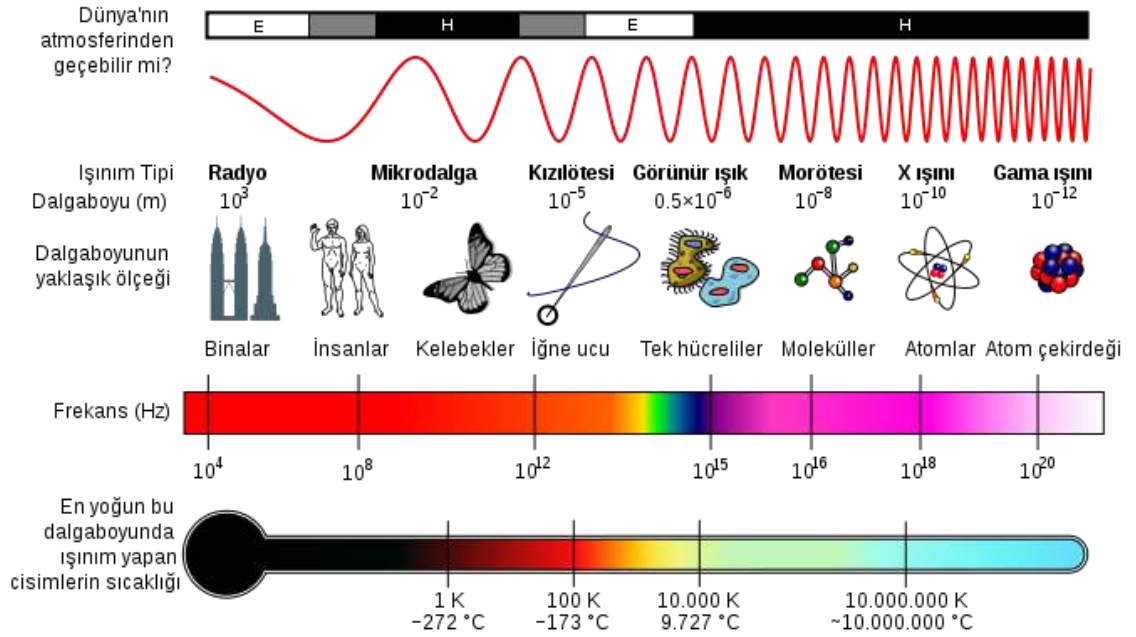
2.4 Fotokatalizör İçin Gereksinimler

2.4.1 Işık

Işık mevcut olduğunda, fotokatalistler zararlı organik kimyasal maddeleri karbondioksit ve su olarak ayrıştırıp detoksifiye edebilir (zehirden arındırabilir).

Fotokatalitik enerji kullanılarak çevre, fosil yakıtları ve zararlı kimyasallar kullanılmadan temizlenebilir. Su arıtma, kötü kokulardan arındırma, uçucu organik bileşiklerden arındırma, hava temizliği, çürümeyi önleme, bakteri ve mantarları öldürme, tazeliği koruma ve dioksinleri yok etmek için çeşitli uygulamalar mevcuttur (Taoda, 2008).

Fotokataliz reaksiyonu için, Denklem 2.1'deki ve Şekil 2.3'teki gibi yeterli ışığa sahip olmak her zaman iyidir, fakat ışık elde etmek için diğer enerjileri tüketmek faydalanma değerini yarıya indirebilir. En iyi yol var olan güneş ışığını ve aydınlatmalarını kullanmaktır. Fotokataliz için gerekli ışığın dalga boyu 10^{-7} ile 10^{-6} mikron arasında değişmektedir. Bu da elektromanyetik spektrumda Şekil 2.4'te de görüldüğü gibi görünür bölge ile UV bölgeyi kapsamaktadır (Taoda, 2008).

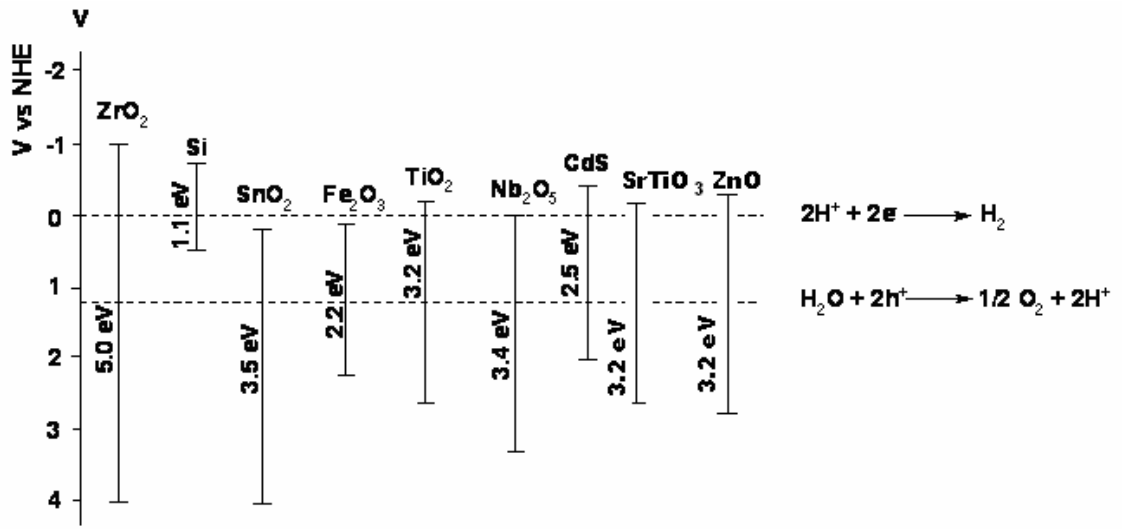


Şekil 2.4 Elektromanyetik spektrum (Taoda, 2008)

2.4.2 Yarı İletken

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb). Bant boşluğu enerjisi, fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant

boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ısınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+_{DB}) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 2.5'te bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir (Sayılkan, 2007).



Şekil 2.5 Bazı yarı iletkenlere ait band enerji seviyeleri (Sayılkan, 2007)

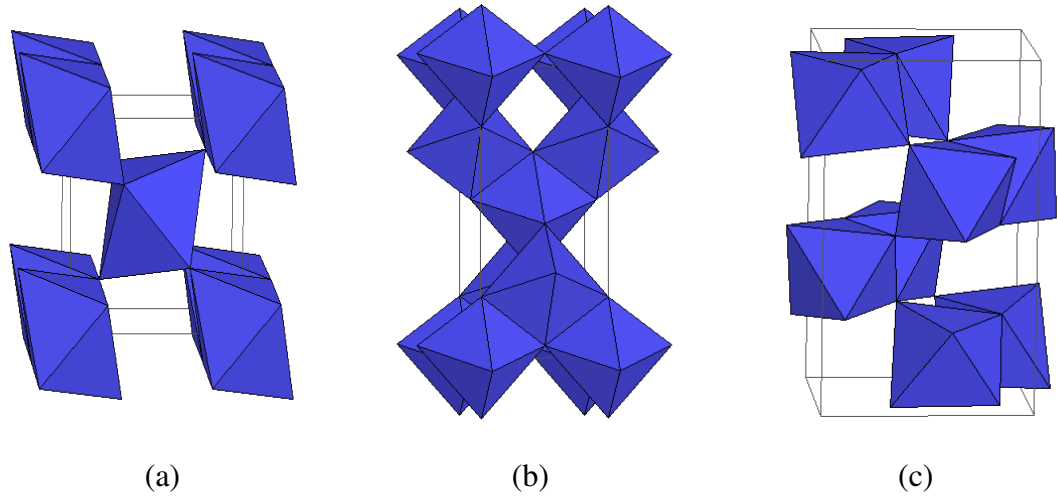
2.4.2.1 Titanyum Oksit (TiO₂)

Titanyum dioksit günlük hayatta kullanılan temel maddelerden bir tanesidir. Beyaz renk verici madde olarak boyalarda, kozmetik sanayinde ve gıda endüstrisinde genel olarak kullanılmaktadır. Yüksek foto iletkenliği, hazır elde edilebilmesi, düşük fiyatı ve yüksek oksitleyebilme özelliğinden ötürü TiO₂, fotoelektrokimyasal araştırmalarda en çok kullanılan yarı iletkendir.

TiO₂'in fotoelektrokimyasal araştırmalarına 1960'ların sonlarında başlanmıştır. Bunu takiben 1972 yılında Fujishima ve arkadaşları TiO₂'in fotokatalitik özelliklerini bulmuşlardır. TiO₂'in yüzeyi ısınladığı zaman, su hidrolizi meydana gelmekte ve bu

olay Honda-Fujishima etkisi olarak adlandırılmaktadır. Bundan sonra kontamine olmuş su ve havadaki organik bileşenleri uzaklaştırmak ve organik bileşenlerin kısmi oksidasyonunu sağlamak amacıyla, TiO_2 'in uygulamaları yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Hsu ve Sheu, 2004; Watthanaarun ve diğer., 1995).

Doğal titanyum oksitte üç tip kristal yapı bulunmaktadır. Bunlar; rutil tipi, anataz tipi ve brokit tipidir (Şekil 2.6). Bu tiplerin üçü de aynı kimyasal formülü (TiO_2) kullanılarak tanımlanır. Sadece anataz formundaki titanyum dioksit yapısı kabul edilebilir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğundan dolayı fotokataliz işlemlerinde katalizör olarak, çevre dostu fotokatalitik ince film uygulamalarında son yıllarda yapılan çalışmalarda anataz fazlı TiO_2 öne çıkmaktadır. Literatürde özellikle organik boyaların parçalanmasında TiO_2 'nin çok iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. TiO_2 geniş enerji aralığına sahip bir yarıiletken olması sebebiyle ultraviyole (UV)/güneş ışığı altında organik maddelerin parçalanmasında fotokatalizör olarak kullanılmaktadır (Arpaç ve diğer., 2007; Watthanaarun ve diğer., 2005).



Şekil 2.6 TiO_2 yarı iletkenine ait kristal formları: (a) rutil, (b) anataz ve (c) brookit (Özyıldız, 2006)

2.4.2.2 TiO_2 'nin Fotokatalitik Mekanizması

Fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen mekanizma, Şekil 2.1'de görüldüğü gibi fotosentez mekanizmasına benzetilebilir. Bitkiler, klorofil üzerine düşen güneş

ışınlarını absorplayarak katalizör görevi görerek su ve karbon dioksiti oksijen ve glikoza dönüştürürken, fotokatalizör absorpladığı güneş ışınları etkisi ile yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri (oksite, peroksit ve hidroksil radikalleri) oluşturarak, zararlı organik moleküllerin parçalanmasını sağlayarak, su ve karbon dioksit gibi zararsız türlere dönüştürür.

Titanyum oksit ışığı absorpladığı zaman elektronlar (e^-) ve pozitif boşluklar (h^+) oluşur (Şekil 2.3). Sıradan maddelerde elektronlar ve pozitif boşluklar hemen birleşirler. Titanyum oksitte ise bu birleşme daha yavaş gerçekleşir. Titanyum oksitin en önemli özelliklerinden birisi pozitif boşlukların güçlü oksidatif parçalayıcı gücünün, iletkenlik bandındaki uyarılmış elektronların indirme gücünden daha büyük olmasıdır. Fotokatalizörün yüzeyindeki su içeriği absorplanmış su olarak tanımlanmaktadır. Su, pozitif boşluklar tarafından yükseltgendiğinde güçlü oksidatif parçalama gücüne sahip hidroksil radikalleri ($OH^\bullet$) oluşur. Oluşan hidroksil radikalleri organik madde ile reaksiyona girer. Ortamda oksijen varsa organik bileşikteki ara radikaller ve oksijen radikal zincir reaksiyonuna uğrar ve bazı durumlarda oksijen tükenir. Böyle durumlarda, organik madde sonuçta parçalanır ve en sonunda da CO_2 ve suya dönüşür. Bazı şartlarda organik madde pozitif boşluklarla direkt olarak reaksiyona girebilir ve sonuçta oksidatif parçalanma gerçekleşir. Bu arada oksijen içeren havanın indirgenmesi ile de bir çift reaksiyon oluşur. Oksijenle kolayca indirgenebilir bir madde ise hidrojen üretimi yerine oksijen indirgenmesi gerçekleşir. Oksijenin indirgenmesi ile süperoksit anyonu ($O_2^{\bullet -}$) oluşur.



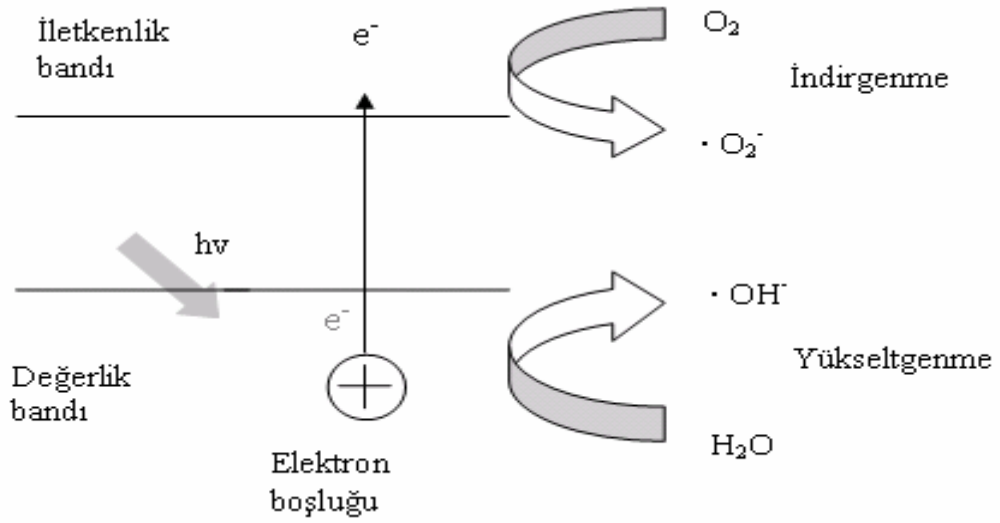
Süperoksit anyonu oksidatif reaksiyondaki ara ürünlere saldırarak peroksit, hidrojen peroksit ve su oluşturur. Şekil 2.7’de TiO_2 yüzeyinde süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluşumu görülmektedir.

Sulu çözelti içerisindeki fotokatalitik reaksiyonlarda TiO_2 fotokatalizörünün ışınlanmasından, kirliliklerin indirgenmesine kadar olan basamaklar beş adımda incelenebilir (Diebold, 2003):

– Elektron-boşluk oluşumu

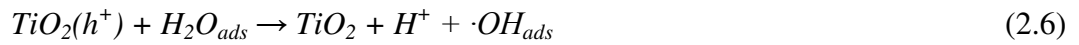


Eşitliğe göre e_{IB}^-/h_{DB}^+ çiftlerinin oluşması için TiO_2 'in UV ışık tarafından uyarılması gerekmektedir.



Şekil 2.7 TiO_2 katalizör yüzeyinde süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluşumu (Diebold, 2003).

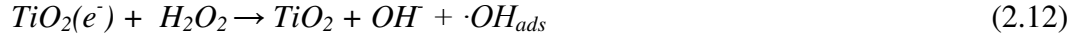
– Değerlik bandında boşlukların tutulması



Değerlik bandında tutulan boşluklar, tepkimelerden de görüldüğü gibi, adsorblanmış su molekülü, yüzeydeki hidroksil grupları ve adsorblanmış organik türler olabilir.

– İletkenlik bandına elektronların transferi





Tepkime 2.10'da oluşan H_2O_2 güçlü bir yükseltgen olup, ortamda kirlilik oluşturan moleküllere doğrudan saldırarak parçalanmalarını veya yarı iletkenin ışınla teması esnasında, yüzeyde hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar.

– Organik kirliliklerin yükseltgenmesi



Bu basamaklarda oluşan yüksek oksitleyici özellikteki hidroksil radikalleri veya boşluklar (e^-_{IB} ile h^+_{DB}) kirliliklerin parçalanmasına neden olurlar. Hidroksil radikalleri organik moleküllerle reaksiyona girdiğinde ilk olarak, oksijen ile reaksiyona girerek, organik peroksi-radikallerini oluşturan serbest radikalleri meydana getirir. Organik peroksi-radikalleri, zincirleme bir radikal oluşum mekanizmasını başlatır ve kısa süre içinde organik molekül, karbon dioksit ve suya kadar parçalanır. Fotokatalizörün uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronlar ise havadaki oksijeni indirgeyerek, süperoksit radikaline (O^{*-}) dönüştürür. Bu radikallerin yükseltgeme gücü, elektronların indirgeme gücünden çok daha fazladır. Süperoksit radikali, peroksit molekülüne bağlanarak oldukça reaktif 4 oksijen atomlu yapıyı oluşturur. Bu molekül karbon-karbon bağlarına saldırarak bir yanma tepkimesi gibi doğrudan karbon dioksit oluşmasına neden olur.

Organik madde derişiminin fazla olduğu bir ortamda, fotokatalitik olarak oluşan boşluklar su ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturmak yerine doğrudan organik madde ile etkileşir. Radikal oluşumları gibi ara basamaklar atlanacağı için fotokatalizörün toplam verimi de artar.

– Yük taşıyıcıların birleşmesi



Bu basamaklar yük taşıyıcıların, e^-_{IB} ve h^+_{DB} 'nin tekrar çiftleşmesi olup, reaksiyonu sonlandırır.

2.5 Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki boya derişimi, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin hemen hepsi, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkilidir (Sayılkan, 2007). Fotokatalitik aktiviteye etki eden bu faktörler ve etki alanları şu şekildedir.

Yüzey alanının ve partikül boyutunun etkisi; Tanecik boyutu küçük olan yarı iletkenlerde, iletkenlik bant enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşırken, değerlik bant seviyesi değişmeden kalır. Bundan dolayı, tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak daha büyük olacağından yarı iletken, üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplanabilir. Bunların sonucunda da yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece az olur. Tanecik boyutunun çok azalmasının da, fotokatalitik aktivitenin her zaman artacağı anlamına gelmediği de bazı deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir (Almquist ve Biswas, 2002).

Metal iyonu ilave edilmesi; Fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletken, bir başka faz ile temas ettiğinde, yarı iletken içerisinde yeniden bir yük dağılımı olmaktadır. Hareketli yük taşıyıcıları, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transferi sırasında, yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine ve tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Sonuçta, bantlar yukarı yüzeye (iletkenlik bandı seviyesine) veya aşağı yüzeye (valans bandı seviyesine) doğru yaklaşabilmektedirler.

İlave edilen metalin derişimi de fotokatalitik aktivitede önemli rol oynamaktadır. Bazı çalışmalarda, yüksek derişimde metal iyonunun ilave edildiği durumlarda, yarı iletken yüzeyindeki aktif bölgelerin azalması, fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olabileceği öne sürülmüştür (Sayılkan, Asiltürk, Tatar ve diğer., 2007). Uygun derişimlerde metal veya iyon ilave edilmesinin en büyük avantajlarından bir tanesi, yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu ultraviyole bölgeden, geniş bir aralıkta görünür bölgeye (>400 nm) yaymasıdır (Sayılkan, 2007).

Işık şiddetinin-yoğunluğunun etkisi; Fotokataliz tepkimesinde kullanılan yarı iletkenin türüne göre, kullanılan ışığın şiddetine bağlı olarak katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınlandığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın ile ışınlandırıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır (Sayılkan, 2007). Işın şiddeti daha da artırıldığında, gözlenen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Eğer çok yüksek ışın şiddeti kullanılacak olursa, bazen elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi söz konusu olabiliyor ki, bu durumda hız arzu edilen oranda artmamış olmaktadır. Işın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine, doğrudan güneş ışınları kullanıldığında, belli bir süre sonunda fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta arttığı, belirli bir süre sonunda ise sabit kaldığı belirlenmiştir (Almquist ve Biswas, 2002).

Başlangıç kirlilik derişiminin etkisi; Fotokatalitik amaçla kullanılacak olan bir yarı iletkenin aktivitesi, ortamda bulunan kirliliğin miktarına da son derece bağlıdır.

Genellikle belli bir seviyeye kadar, kirlilik derişimindeki artışın, kirliliğin parçalanma hızını artırdığını, ancak derişimde belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir (Sayılkan, 2007).

Su moleküllerinin etkisi; Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşmesinin hemen ardından, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile oluşan boşluklara, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır. Hemen ardından yarı iletken yüzeyine adsorplanan kirlilik moleküllerinin tam bir mineralizasyona uğrayacağı parçalanma tepkimesi gerçekleşir. Yarı iletkenin yüzeyine adsorplanarak bağlanacak olan su moleküllerinin olmadığı bir reaksiyon ortamında, yükseltgen olarak davranıp kirlilik moleküllerinin parçalanarak zararsız ürünlere dönüşümünde önemli rol oynayan hidroksil ve/veya peroksit radikallerinin oluşumu gerçekleşmez. Bunun etkisiyle de, fotokataliz tepkimesi önemli ölçüde yavaşlar (Sayılkan, 2007).

Fotokatalizör miktarının etkisi; Fotokatalitik tepkimelerde, yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir. Ancak, gerekli olan katalizörün optimum miktarının ne olacağı aynı zamanda ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan ilişkilidir (Sayılkan, Asiltürk, Tatar ve diğer., 2007).

Katalizör miktarının etkisini, fotokataliz tepkimesinin gerçekleştirildiği ortamlar göz önüne alınarak iki farklı şekilde değerlendirmek gerekir. Eğer fotokatalitik parçalama tepkimesi, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değıştikçe fotokatalitik aktiviteside değışmektedir. Ancak maksimum miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, yüzey özelliklerine (tanecik boyutu, yüzey alanı vb) ve parçalanacak moleküllerin yapısına son derece bağlıdır. Bu tür ortamlarda genellikle, katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da doğrusal olarak artmaktadır. Fotokatalitik

parçalanma hızı, katalizör miktarı, belirli bir değerin üzerinde olduğunda yavaşlamaktadır. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşemediği için temel halde duran tanecikler de mevcut olması gösterilebilir (Sayılkan, 2007).

2.6 Sentezlenen TiO_2 Taneciklerinin Kullanım Şekilleri ve Kullanım Alanları

Fotokatalitik amaçlı sentezlenen TiO_2 ; toz, polar ve/veya apolar çözgen ortamında elde edilmiş şeffaf sol veya ince film şeklinde kullanılmaktadır. Toz haldeki TiO_2 fotokatalitik aktiviteyi gösterdikten sonra ortamdan süzülerek uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu işlem oldukça zordur. Çünkü, fotokataliz ortamına bağlı olarak TiO_2 partikülleri disperse olabildiği gibi, tanecik boyutu çok küçük olduğundan süzme veya santrifüj ile ayırma da kolay olmamaktadır. Süzme işlemi ile katalizör ortamdan ayrılrsa bile, kütlesinde meydana gelecek kayıplar aktivite üzerinde olumsuz etkiye neden olur.

TiO_2 sol olarak kullanıldığında, uygun bir disperse edici ajan bulunmalı veya uygun şekilde sentezlenmesi gerekmektedir. İyi bir sol için TiO_2 partiküllerinin tamamen ortamda şeffaf bir şekilde dağılması gerekmektedir. Fotokatalitik aktivite sonunda TiO_2 partiküllerini ortamdan tamamen uzaklaştırmak mümkün değildir.

Son yıllarda hemen tüm çalışmalar "fotokatalitik ince filmler" üzerine yoğunlaşmıştır. TiO_2 'in ince film olarak kullanılması için önce, son derece şeffaf solünün hazırlanması gerekmektedir. Sol oluştuktan sonra TiO_2 partiküllerinin yüzeyde tutunması ve kararlı olması için değişik katkı maddeleri kullanılır. Ancak yüzey aktivitesinin maksimum olması için TiO_2 partiküllerinin homojen bir şekilde en üst tabakada yer alması gerekmektedir. Bunun için de uygun ve dikkatli ısıtma veya yüzeye ışın gönderme gibi özel işlemler uygulanarak elde edilmeleri mümkün olmaktadır.

En son işlemde yüzeydeki TiO_2 partiküllerinin fotokatalizör olarak kullanılmasından önce yüzeylerinin aktif hale getirilmesi gerekmektedir. Bu da, genellikle ışın etkisiyle olmaktadır. Bu şekilde hazırlanan ince filmler fotokatalitik aktivite sonunda isteğe bağlı olarak bulundukları ortamdan kolayca uzaklaştırılabildikleri ve kazandırılmış olan fotokatalitik aktivite kaybolmadığı için en fazla tercih edilen kullanım şeklidir (Sayılkan, Asiltürk, Erdemoğlu ve diğer., 2006).

Yarı iletken olarak TiO_2 ' nin genel olarak kullanıldığı alanlardan bazıları Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Sayılkan, 2007; Sichel ve diğer., 2007; Trapalis ve diğer., 2003).

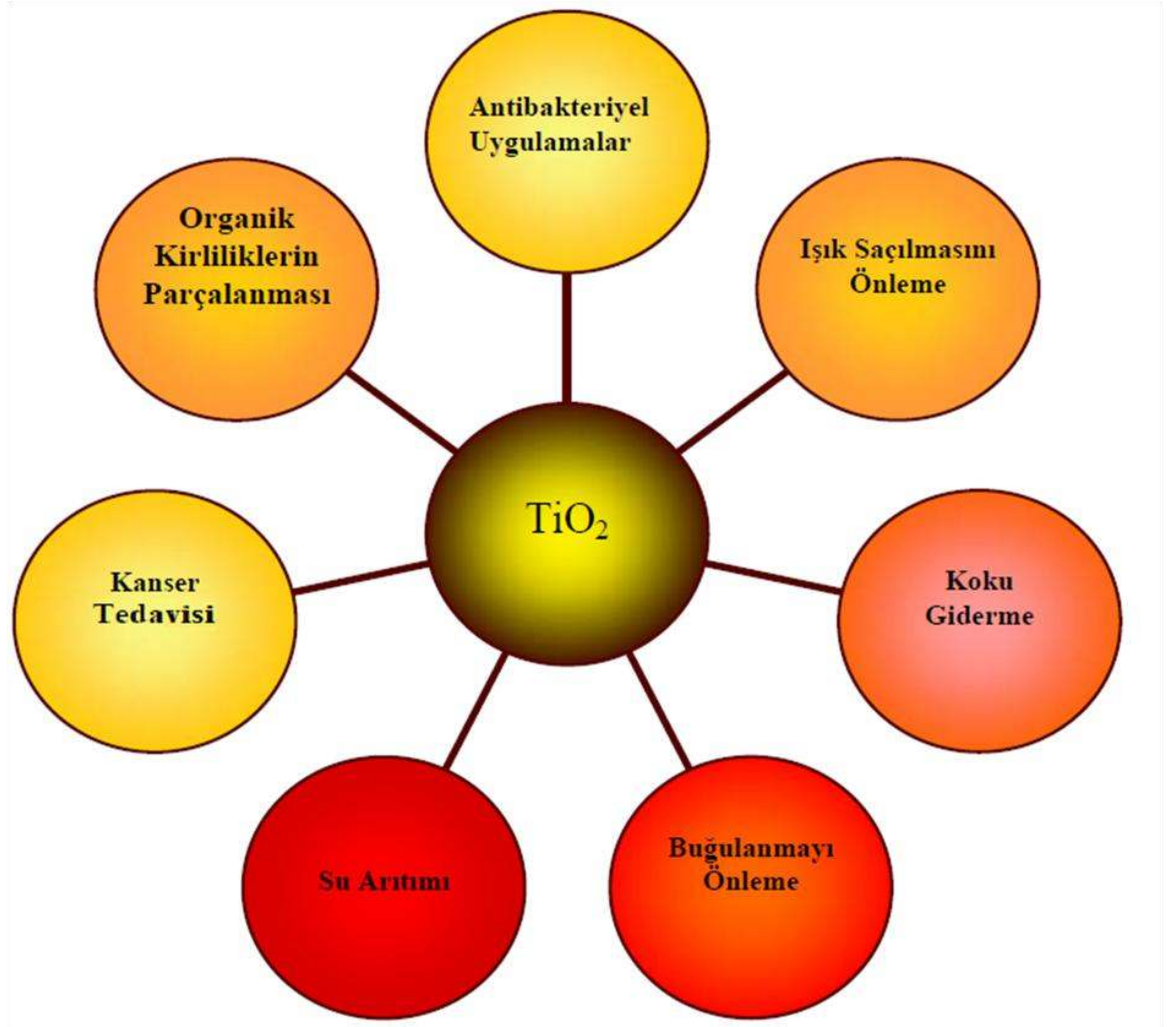
2.6.1 Antibakteriyel Uygulamalar

TiO_2 fotokatalizörler, bakterilerin yok edilmesinde kullanılabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı bakteri ve mikroplardan kendi kendini temizleme özelliğine sahip "antibakteriyel yüzeyler" hazırlanabilmektedir. Bu tür ilk çalışmalar E. Coli süspansiyonu ile yapılmıştır. Çalışmalarda TiO_2 kaplı olmayan yüzeyin belirli bir süre ışınlamasından sonra, bakterilerin sadece % 50' si yok olmuşken, TiO_2 kaplı yüzeyde bakterilerin tamamı yok olmuştur. TiO_2 kaplı yüzeylerde, bakterilerin yok olma hızı, büyüme hızından daha fazladır. Bu tür kaplanmış yüzeyler, sağlık koşullarını iyileştirmek için hastanelerde, okullarda, evlerde, mutfak ve banyo yer döşemelerinde kullanılabilir.

2.6.2 Pigment Endüstrisi

TiO_2 , yüksek kırılma indeksi değerine sahip olması nedeniyle mat boyaların elde edilmesini sağlar. Bu yüzden de boya endüstrisinde çok fazla kullanılmaktadır. Bu boyalar, korunması gereken birçok yüzeyin boyanmasında kullanılmaktadır. Örneğin, otomobillerin dış yüzey boyalarında ve plastik aksamalarında TiO_2 bulunmaktadır. TiO_2 birçok polimerik matriks içerisinde kolayca disperse olabildiği ve birçok vinil yapı malzemesi ile birleşebildiği için koruma özelliği gösterir.

Kullanılan TiO_2 nano boyutta ise, boyanın performansı daha da artmakta ve daha farklı özellikler kazanmaktadır. Örneğin boya içerisindeki çözücülerin azalması sağlanarak çevre için daha az zararlı boyalar elde edilebilmektedir.



Şekil 2.8 TiO_2 'nin başlıca kullanım alanları (Sayılkan, 2007)

2.6.3 Koku Giderici Etkisi

Hidroksil radikalleri, uçucu organik bileşiklerin (VOC) moleküler bağlarını parçalama etkisi gösterirler. Böylece, büyük moleküllu organik gazlar, insanlar için zararlı olmayan tek moleküllu gaz formuna dönüşür. Bu da kirli havanın temizlenmesini kolaylaştırır. Atmosferde bulunan sigara kokusu, formaldehit, azot

dioksit, benzin ve diğer birçok hidrokarbon molekülleri bu şekilde parçalanabilmektedir.

2.6.4 Hava Temizleyici Etkisi

TiO₂ içeren hava temizleyiciler duman ve kir, bakteri, virüs ve zararlı gazların (NO_x) oluşumunu engelleyebildiği gibi havadaki serbest haldeki bakterilerin yakalanmasını da sağlamaktadır. Atmosferde bulunan kloroflorokarbonlar (CFC), sera gazları, azot ve sülfür bileşikleri güneş ışınının etkisiyle, zararsız türlere dönüşürler. Bu etkinin arttırılabilmesi için tünel lambaları, evlerde ya da sigara içme odalarında kullanılan lambaların TiO₂ ile kaplanması çalışmaları başlatılmıştır.

2.6.5 Atık Suların Temizlenmesi

TiO₂ fotokatalizörler, UV ışını ile birleşerek, diğer kullanım alanlarında da gerçekleşen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarıyla, organik kirlilikleri CO₂ ve H₂O gibi zararsız türlere dönüştürür. Bu şekilde çok zararlı olan organik bileşikler, öldürücü bakteriler ve bazı virüsler atık sulardan etkili bir şekilde uzaklaştırılmış olur. Evsel ve fabrika atık sularının temizlenmesinde uygulanabilen bir yöntemdir.

2.7 Yarı İletken Fotokatalizörlerin Sentez Yöntemleri

Yarı iletken fotokataliz tepkimeleri ışın ile uyarılma sonucu oluşan kimyasal tepkimelerdir. Bunlarla ilgili birçok araştırma yapılmış olup, fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletkenlerin sentezi ile ilgili birçok sentez yöntemi literatürde yer almış durumdadır. Hem temel hem de endüstriye yönelik uygulamalı çalışmalarda en önemli faktör, birçok amaca hizmet eden bir yarı iletkenin ekonomik olan bir sentez yöntemi ile sentezlenerek uygulanmasıdır. Fotokatalitik TiO₂' nin senteziyle ilgili çok eski olan veya literatüre daha yeni giren, gerek ticari gerekse temel araştırmalarda yer alan sentez yöntemlerinden seçilmiş olan bazıları;

- Sülfat yöntemi,

- Klorür yöntemi,
 - Mikro plazma oksidasyon (MPO) yöntemi,
 - Sol-jel yöntemi ve
 - Hidrotermal yöntem
- olarak sıralanmıştır (Sayılkan, 2007).

2.8 İnce Film Oluşturulmasında Kullanılan Kaplama Teknikleri

İnce film kaplama yöntemleri fiziksel ve kimyasal kaplama yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılabilir (Bardakçı, 2007).

2.8.1 Fiziksel Kaplama Yöntemleri

2.8.1.1 Buharlaştırma

Vakum İçinde Buharlaştırma; Tüm sistem kapalı bir kap içinde bulunur. Kap; genellikle basınç ve ısıya dayanıklı, cam malzemeden yapılır. Sistemin basıncı iki kademeli olarak değiştirilir. Basınç öncelikle mekanik olarak sonrada turbo pompa kullanılarak 10^{-6} Torr'a düşürülür. Kabin alt kısmında film yapımında kullanılacak malzemenin bulunduğu kap elektriksel yöntemler ile ısıtılarak malzemenin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan malzeme taşıyıcıya yapışarak üzerinde birikir. Bu kaplama yönteminde film kalınlığını kontrol edebilmek için:

- Buharlaşma basıncı,
- Buharlaşan malzemenin bulunduğu kap ile taşıyıcı arasındaki uzaklık,
- Buharlaşma hızı

parametrelerini kontrol altında tutmak gerekmektedir.

Reaktif Buharlaştırma; Bu yöntemde de tüm sistem kapalı bir kap içinde bulunur. Kaplama yapılacak malzemeye ısı verilerek buharlaştırılır. Malzeme buharlaşırken 10^{-2} Torr basınç altında ortama oksijen verilir. Böylece buharlaşan malzemenin oksitlenmesi sağlanır. Optiksel ölçümleri yapılacak metal malzemelerin saydam filmlerini oluşturmada kullanılır.

2.8.1.2 Sputtering

Bu yöntemin uygulanabilmesi için ortamda yüksüz bir gaz olmalıdır. Bu ortam içindeki bir yüzey yüksek enerjili parçacıklarla bombardıman edilerek yüzeyden atom sökülmesi sağlanır ve ortamdaki gazda pozitif iyonlar oluşturulur. Bu iyonlar bir elektrik devresinin katodunu oluşturan hedef metalin yüzeyine gönderilerek taşıyıcının malzeme ile kaplanması sağlanır.

2.8.2 Kimyasal Kaplama Yöntemleri

2.8.2.1 Sol-jel Yöntemi

Bu yöntem çalışmamızda kullandığımız yöntem olduğundan dolayı bir sonraki konu başlığı altında detaylı olarak açıklanmıştır.

2.8.2.2 Anodizasyon

Özellikle madeni kaplamalarda çözeltilerin iyon iletkenliğini kullanarak yapılan bu kaplamada, kaplamayı oluşturacak malzeme çözelti içerisinde çözünmüş olarak bulunur. Kaplanacak malzeme, yani taşıyıcı bu sistemde anodu oluşturur. Devreye bir akım uygulanırsa zamanla çözelti içerisinde iyon durumunda bulunan malzeme anoda ulaşarak kaplamayı oluşturur.

2.8.2.3 Kimyasal Buhar Biriktirme

Kaplama yapılacak olan malzeme vakum içerisinde buharlaştırılarak taşıyıcı üzerinde yoğunlaşması esasına dayanan bir yöntemdir. Fiziksel kaplama yöntemlerinde kullanılan vakumda buharlaştırma yöntemine benzer fakat vakumda buharlaştırma yönteminden farklı olarak çözeltiden buhar elde edilmesinde dışarıdan ısı verilmez. Buhar kimyasal tepkimeler sonucunda elde edilir.

2.8.2.4 Elektro Kaplama

Metal taşıyıcıların kaplanmasında kullanılır. Kaplanacak metal katoda, taşıyıcının kaplanacağı malzeme anoda bağlanır. Kaplanan malzemenin kalınlığı çok kolay kontrol edilebilir. Kaplanacak taşıyıcı çözelti içerisine daldırıldığından şekli önemli değildir. Bu üstünlüklerinden ötürü bu yöntem sanayide ve araştırmalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.8.2.5 Kimyasal Banyo Biriktirme

Kaplanacak olan malzemenin çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan çözelti içerisine kaplanacak malzeme yerleştirilir. Kaplamayı oluşturmak için sisteme akım veya gerilim uygulanmaz. Taşıyıcı üzerinde kaplama zamanla kimyasal tepkimeler sonucu oluşur.

2.8.3 Termoforesis Yöntemi

Kaplama olarak kullanılacak malzemeden hazırlanan çözeltiye taşıyıcı daldırılır. Çözelti içerisinde bölgeler arasında sıcaklık farkı uygulanarak parçacıkların sıcaktan soğuğa doğru hareket etmeleri sağlanır. Bu yöntemin üstün tarafı iletken bir taşıyıcıya ihtiyaç duyulmamasıdır.

2.8.4 Elektroforesis Yöntemi

Hazırlanan çözeltiye elektrik alan uygulanır. Elektrik alan etkisiyle çözelti içerisindeki yüklü parçacıklar harekete geçirilir. Film kalınlığı elektrik alanının uygulanma zamanı ile değiştirilebilir.

2.8.5 Yerleştirme Yöntemi

Taşıyıcı yatay olarak yerleştirilir. Bu taşıyıcı üzerine belli bir yükseklikten çözelti dökülür. Film kalınlığını, taşıyıcı ile çözeltinin dökülme yüksekliği arasındaki mesafe tayin eder.

2.8.6 Püskürtme Yöntemi

Çözeltinin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtme yapılan tabancanın ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapı, çözeltinin yoğunluğu, çözeltinin püskürtülme hızı, ve püskürtme uzaklığı, kaplamanın kalitesini ve kalınlığını etkileyen önemli faktörlerdendir. Genellikle sıcak taşıyıcılar kullanılır veya işlem belli bir sıcaklık değerine sahip fırın içinde yapılır.

Tüm bu yöntemler kaplama maddesinin ve taşıyıcının özelliklerine uygun olarak çok katlı filmler hazırlamada birlikte kullanılabilir.

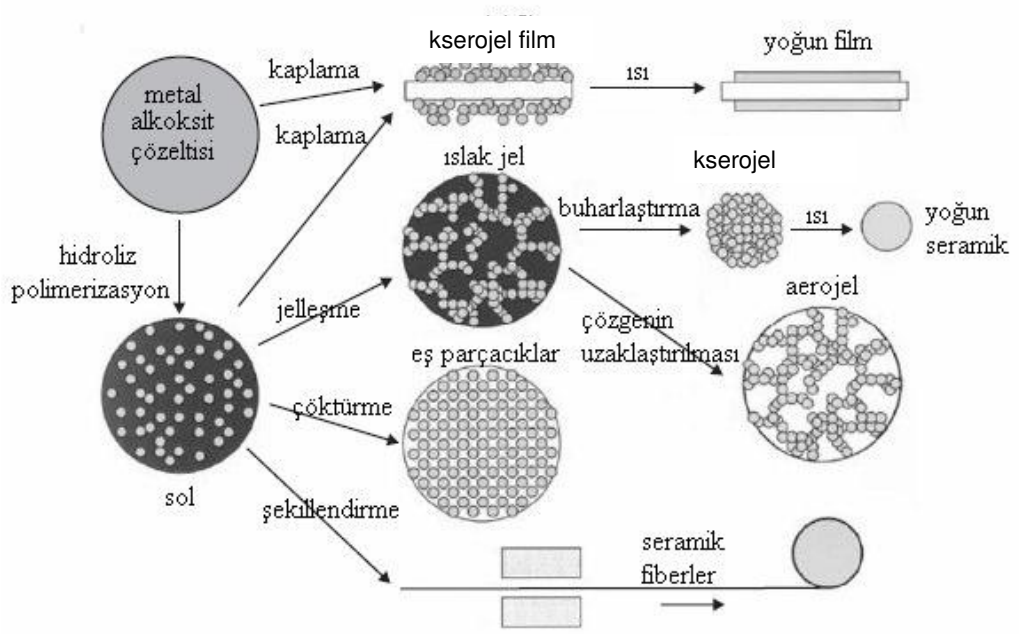
2.9 Sol – Jel Kaplama Yöntemi ve Film Kaplama

Malzeme teknolojisi ile uğraşan bilim adamları son 30 – 40 yıldan beri sol-jel yöntemi üzerinde yaygın olarak çalışmalarını sürdürmektedirler. Sol-jel yöntemi, inorganik ve hibrit organik-inorganik malzemelerin üretim yöntemlerinden biridir. Hibrit organik-inorganik polimer malzemeler, başarılı ticari uygulamalarıyla 1950’den beri bu üretim teknolojisinin önemli bir parçası durumundadır (Mert, 2006).

Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Geleneksel yöntemlerle, cam seramik gibi inorganik maddeler yüksek sıcaklık gerektiren işlemler sonucunda oluşturulur. Bu işlemler sırasında sıcaklık 1500°C – 1600°C’ye kadar çıkabilir. Bu sıcaklık çalışmaları zorlaştırır ve taşıyıcıya zarar verebilir.

Daha kolay ince film oluşturabilmek için birçok kimyasal yöntem geliştirilmiş ve araştırmalara devam edilmektedir. Metal alkoksit zelteleri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda çözgen (su ve/veya alkol) ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi, bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir. Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerdiği ve bu solüsyonu kullanarak jel gibi bir yapı elde edildiği için sol-jel yöntemi adı altında toplanmıştır. Sol–jel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklarda (100°C – 600°C) zellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır.

Kaplama prosesinin temeli alkollü çözelti içindeki metal bileşiklerinin hidrolizine dayanır. Kaplanacak yüzeyin kaplama çözeltisiyle temasıyla metal bileşikleri hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucu oksitlerine dnşrlenir. İyi bir jel oluşumu için hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları hızı çözeltinin kristallenme hızından yüksek olmalıdır. Bu şekilde tekdüze ve şeffaf bir kaplama elde edilebilir. Bu amaçla reaksiyonlarda alkoksit karışımları tercih edilmektedir. Kaplanacak yüzeyin çözeltiyle iyi bir şekilde ıslatılması kaplama kalitesi açısından çok önemlidir. Bu nedenle genellikle çözücü olarak alkol ve türevleri tercih edilir. Hidroliz reaksiyonu için gerekli olan su miktarı istenen hidroliz hızına bağlı olarak daha önceden kaplama çözeltisine ilave edilir. Bu zeltelerde reaksiyonlar sürekli olduğundan su ilavesi çözelti ömrünü azaltır. Kaplama zeltisi su ilave edilmeden bir kaç ay aktif olarak muhafaza edilebilir. Su ilave edilmediği durumda film oluşumu sırasında çözücü buharlaşırken su buharı reaksiyon ortamına diffüze olur ve hidrolizi devam ettirir.



Şekil 2.9 Sol – Jel üretimi sırasında gözlemlenen basamaklar (Bardakçı, 2007)

Etkili ince film oluşturma tekniklerinden Sol–jel yöntemi, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi ve de çok katlı filmlerin homojen şekilde oluşturulabilmesi bakımından geniş kullanım alanlarına sahiptir. Sol–jel yönteminin diğer kaplama yöntemlerine göre avantajları ve dezavantajlarından bazıları şöyle sıralanabilir (Bardakçı, 2007);

Sol–jel yönteminin avantajları:

- Yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmez.
- Gerekli alet ve makine çok basittir.
- Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz.
- Saf kaplama elde edilebilir.
- Kaplanan malzemenin her yerinde kaplama maddesinin kalınlığı aynıdır. Elde edilen film homojendir.
- Kaplanan filmin yüzey alanı, boşluklu yapının istenen boyutu istenilen şekilde ayarlanabilir (araştırmalarla yüzey alanının 1 ile 250 m²/g arasında değişebileceği gösterilmiştir).
- Süreçler kolayca kontrol edilebilir

- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir.
- Gözenekli yapı oluşur. (%0 ile %65)
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.

Sol-Jel yönteminin dezavantajları:

- Kullanılan bazı maddeler sağlığa zararlı olabilir.
- Özellikle katmanlı filmlerin hazırlanması uzun zaman alır.
- Malzeme maliyetleri fazladır.
- Oluşturulan filmlerde karbon çökeltisi kalır.
- Filmlerde hidroksil birikir.
- İşlemler sırasında solüsyon kaybı fazladır.
- Çözeltinin ömrü kısadır.

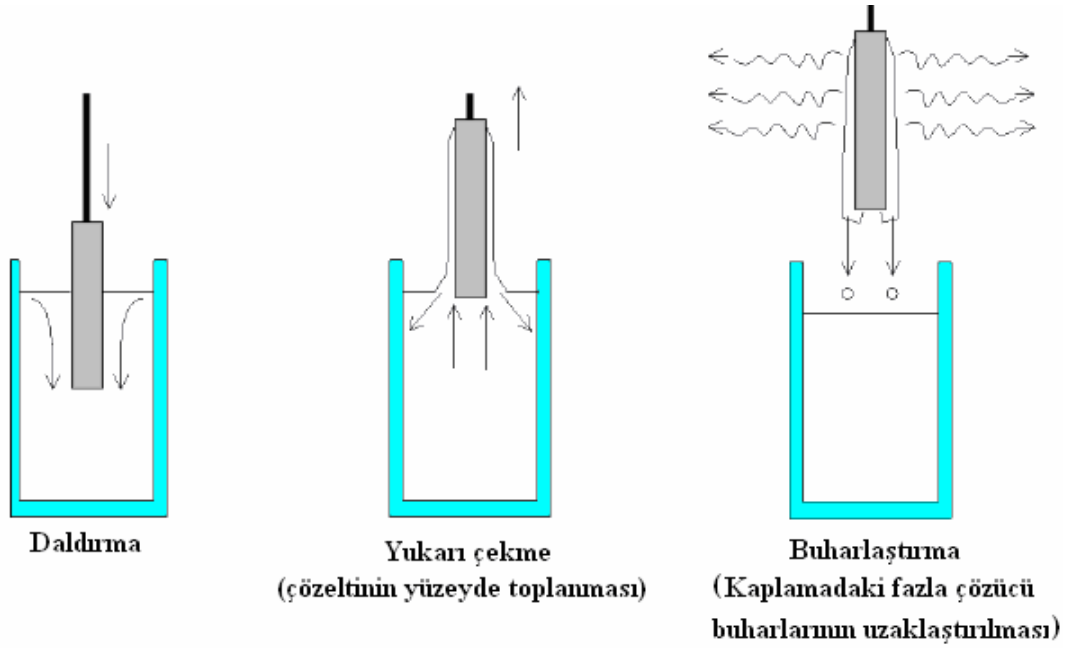
2.9.1 Sol-Jel Yöntemi Kullanılarak İnce Film Kaplama Teknikleri

İstenilen özellikte ve kullanım özelliklerine uygun olarak kullanılacak birçok kaplama tekniği vardır. Bunlardan en çok kullanılanları;

- Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Tekniği,
- Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği,
- Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği,
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniği,
- Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği.

2.9.1.1 Daldırarak Kaplama (Dip Coating) Tekniği

Daldırma tekniği ile kaplama, kaplama malzemesinin (solün) bulunduğu bir kap içerisine, kaplanacak olan malzemenin sabit sıcaklık ve atmosferik koşullarda, uygun bir hızda daldırılıp tekrar uygun bir hızda yukarı doğru çekilmesi esasına dayanır. Bu yöntem çoğunlukla saydam tabakalar üretmek için kullanılır.

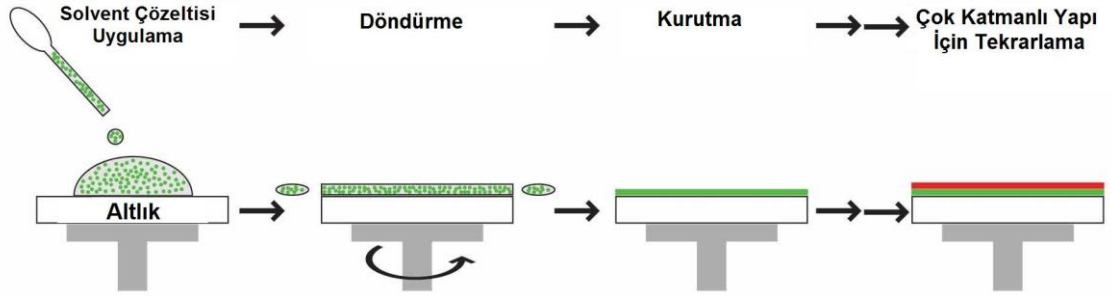


Şekil 2.10 Daldırma Kaplama Tekniğinin şematik gösterimi (Sayılkan, 2007)

Daldırma kaplama tekniği ile; düzgün bir kaplamanın elde edilmesi, kaplama kalınlığının kolayca kontrol edilebilir olması, çok katlı kaplamaların yapılabilmesi, değişik optik özellikleri olan bir yöntem olması ve kaplanan cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilmesi daldırma kaplamanın en büyük avantajlarındandır. Şekil 2.10'da daldırma kaplama tekniğine ait görüntü görülmektedir.

2.9.1.2 Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği

Bu yöntem sert yüzeyler veya hafif pürüzlü taşıyıcılar üzerinde ince filmler oluşturmak için kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde taşıyıcılar, çok yüksek dönme hızında, döndürülürler. Kaplama çözeltisi, küçük bir gölet oluşturacak şekilde, kaplanacak olan malzemenin ortasına damlatılması ve daha sonra substratın yüksek hızla döndürülmesi temeline dayanır. Solüsyon merkezkaç kuvvetlerinin etkisi ile homojen bir şekilde dağılır ve 100 nm değerlerinden 10 μ m değerlerine kadar değişebilen kalınlıklarda kaplamanın oluşması sağlanır. Şekil 2.11'de döndürme kaplama tekniğine ait şematik gösterim görülmektedir.



Şekil 2.11 Döndürme Kaplama Tekniğine ait şematik gösterim

2.9.1.3 Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği

Bu teknikte kaplama çözeltisinin kaplanacak yüzeye, sprej tabancalarıyla püskürtülmesiyle kaplama yapılır. Özellikle, daldırma ve döndürme gibi kaplama teknikleri ile kaplanamayacak kadar düzgün olmayan yüzeylerin kaplanmasında bu yöntemle kaplama tercih edilmektedir.



Şekil 2.12 Püskürtme Kaplama Tekniğinin temsilen gösterimi

Kaplama kalınlığının yüzeyin her tarafında aynı olmaması ve kaplanan yüzeylerde pürüzlülüğe neden olmasından dolayı her yüzeye (amaca bağlı olarak) uygulanamamaktadır. Şekil 2.12’de püskürtme kaplamayı temsilen gösterilmiş resim görülmektedir.

2.9.1.4 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniği

CVD, yüksek saflıkta ve yüksek performansta katı malzemeler üretmek için, çok yüksek sıcaklıkta ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) gerçekleşen kimyasal bir yöntemdir. CVD tekniğinde reaktant gazlar sadece substrat materyal ile değil, aynı zamanda reaktör atmosferindeki gazlarla da reaksiyona girerler. Substrat yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon heterojen, gaz fazında gerçekleşen reaksiyon ise homojendir. Homojen reaksiyon sırasında filmde bozukluklar olabildiğinden, heterojen reaksiyon daha fazla tercih edilmektedir

2.9.1.5 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği

PVD, temel olarak, buharlaştırılarak uygulanan kaplama yöntemidir ve mekanizmasının temelinde atom vardır. Atom katı fazdan gaz fazına transfer olur ve daha sonra tekrar katı faza döner. Dereceli olarak kaplanacak yüzey üzerinde film oluşturulur. Etkili bir birikmenin olması için, biriktirilecek materyalin, gaz fazında biriktirilecek yardımcı materyal ile etkileşmesi gerekmektedir.

BÖLÜM ÜÇ

SİYANÜR GİDERİMİ

Siyanür, doğada hidrojen siyanür (HCN), sodyum siyanür (NaCN) ve potasyum siyanür (KCN) gibi bileşik ya da serbest olarak bulunur. HCN, renksiz, keskin ve bayıltıcı bir gazdır. Beyaz katı maddeler olan sodyum ve potasyum siyanür ise nemli havada aynı keskin kokuyu yayar. Havada daha çok gaz formunda hidrojen siyanür olarak bulunan siyanür küçük miktarlarda ince toz partikülleri olarak da bulunabilir. HCN'nin atmosferde yarılanması 1-3 yıl içerisinde gerçekleşmektedir. Su yüzeyinde bulunan siyanürde HCN formuna dönüşür ve buharlaşır. Siyanür yüksek konsantrasyonlarda topraktaki mikroorganizmalar için toksiktir ve toprak yoluyla yeraltı sularına geçebilir. Siyanür; havadan, içme sularından, toprağa değen cilt yoluyla ve siyanür bulaşmış yiyeceklerin yenmesi yoluyla vücuda alınabilir. Solunum yoluyla alınan siyanür kaynakları arasında sigara içimi, yangın dumanının solunması ve siyanür içeren atıkların depolandığı atık depolanma alanların yakınındaki havanın solunması sayılabilir.

Düşük düzeyde siyanüre uzun süre maruz kalma sonunda solunum güçlükleri, kalp ağrısı, kusma, kan değişiklikleri, baş ağrısı ve tiroid bezinde büyüme ortaya çıkabilir. Besinlerle alınan yüksek miktarlardaki siyanür de yine solunum darlığı ve derin nefes alıp verme, bilinç kaybı ve ölümle sonuçlanabilir. Kanda siyanür düzeyi yüksek olan kişilerde ayrıca el ve ayak parmaklarında zayıflama, yürüme güçlüğü, görmede bozukluk, sağırılık, tiroit bezi fonksiyonlarında azalma görülebilir. Cilde siyanür teması yaralanmalara neden olabilir. Laboratuvar şartlarında hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde siyanürün hayvanların üreme sistemini etkilediği görülmüştür.

Siyanürün insan ya da hayvanlar için kanserojen olduğuna dair bir bulgu yoktur. Siyanür kan ve idrarda bazı tahlil yöntemleriyle saptanabilir. Ancak kısa sürede vücuttan uzaklaştırılabilmesi nedeniyle bu tahlillerin maruziyetten kısa bir süre sonra yapılması gerekir.

Su kirliliği, evre kirliliğinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Ziraat Organizasyonu su kirliliğini: “canlı kaynaklara zararlı, insan sağlığı için tehlikeli, balıkçılık gibi çalışmaları engelleyici, su kalitesini zedeleyici etkiler yapabilecek maddelerin suya atılması” şeklinde tanımlamaktadır. Enviromental Protection Agency (EPA)'ya göre içme suyunda litrede 0,2 mg'ın (0,2 mg/l) zerinde siyanür bulunmaması gerekmektedir.

Dünyada her gün binlerce sanayi tesisi on binlerce ton kimyasal atığını çevremize boşaltmaktadır. Bu atıkların çoğu son derece toksik maddeler içermekte, bu maddeler canlıların dokularında birikmekte ve doğada çok uzun sreler bozunmadan kalabildikleri için her geçen gün doğal yaşamı daha da fazla tehdit eder hale getirmektedir.

Geçtiğimiz yüzyılda sanayileşme hızının artması, teknolojiadaki ilerlemeler, dünya nüfusunun oldukça artması evre kirlenmesini de beraberinde getirmiştir. Bununla beraber gelişmekte olan ülkelerde şehirlerin kontrolsüz büyümesi, alt yapı sıkıntısı, trafik, işsizlik, aşırı enerji sarfiyatı; evre kirlenmesine yol açmıştır. Tüm bu kirlilik tehditlerinin fark edilmesi, alınması gerekli önlemlerin belirlenmesi uzunca bir süre gerektirmiştir.

Siyanür kullanılan işyerlerinde çalışan işçiler de siyanüre maruz kalma yönünden risk altındadırlar. Solunum yoluyla alınan yüksek miktarda HCN, insan için son derece zararlıdır ve kısa sürede beyin ve kalbi etkileyerek insanların komaya girmesine ve ölümüne neden olabilir.

Özellikle soy metaller endüstrisinde siyanür aktif ve yoğun bir şekilde kullanılmakta olup sanayide kullanılan toplam CN miktarının %1'ini kapsamaktadır. Metallere olan yüksek afinitesi, özellikle altın ve gümüş madeninin topraktan çıkartılmasında ve bu metallere uygulanan yüzey işlemlerinde siyanürü vazgeçilmez bir kimyasal haline getirmiştir. Bu endüstrilerde siyanür kullanımı sonucu ortaya çıkan atıklar toksik özellikte olduğundan özellikle Avrupa Birliği lkelerinde bu toksik bileşenleri elimine etmek için büyük çabalar sarf edilmektedir. Atık zeltirler

organik yapıda olup oldukça toksik olan siyanür iyonlarının direkt olarak çevreye verilmesi çok büyük bir yeraltı suyu kirliliğine neden olmakta ve insan sağlığı açısından çok büyük tehlikeler arz etmektedir. Atık sulardaki kimyasal maddeler ve organik bileşikler suda çözünmüş olan oksijen miktarının azalmasına sebep olur. Bu da suda yaşayan bitki ve hayvanların ölüm oranlarını artırmaktadır. Bu nedenle siyanür ve siyanür kompleksleri içeren atıkları açığa çıkaran sanayilerin siyanürlü çözeltilerini çevreye bırakmadan önce temizlemesi gerekmektedir. Siyanürlü çözeltilerin temizlenmesinde doğal parçalanma, Inco SO_2 /Hava, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve alkali klorürleme yöntemleri kullanılmaktadır.

Önceleri altın tesisi atıklarının arıtılmasında yegane yöntem olarak kullanılan doğal bozunma prosesinde, siyanür ve metal-siyanür kompleksleri sızdırmazlığı sağlanmış atık barajlarında doğal olarak gelişen tepkimeler neticesinde zehirsiz türlere dönüşmektedir. Ortaya çıkan metal iyonları, genelde hidroksitler halinde, bazen çözünmeden metal siyanür kompleksleri halinde çökelirler. Siyanürlü bileşikler fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin kombinasyonu neticesinde atık barajlarında bozunmaya bırakılırlar. Doğal bozunmada pH' ın atmosferik CO_2 'in absorpsiyonu neticesinde düşmesi, buharlaşma, kimyasal parçalanma, fotokimyasal tepkimeler, çökeltme, kimyasal ve biyolojik oksidasyon, hidroliz ve adsorpsiyon faktörleri etkili olmaktadır. Bunlardan HCN'ün buharlaşma ve metal siyanür komplekslerinin parçalanma prosesleri siyanürün doğal bozundurulmasında en etkili rolü oynamaktadır. Siyanürlü komplekslerin parçalanması bileşiklerin stabilitelerine bağlıdır. Demir-siyanür gibi kuvvetli komplekslerin bozunmasında güneşten gelen ultraviyole ışınlar etkili olmaktadır. Doğal bozunmaya tesir eden faktörler ise siyanür komplekslerinin derişimi ve stabilitesi, pH, sıcaklık, bakteriler, güneş ışığı, havalandırma ve baraj şartları (barajın alanı, derinliği, baraj pülpünün bulanıklığı, türbülansı ve buz örtüsü) şeklinde sıralanabilir. Sıcak aylarda siyanürün doğal bozunması hızlı olurken, sonbahar ve kış mevsiminde bozunma çok yavaş veya hiç gerçekleşmemektedir. Bu nedenle atık barajları Ekim ile Temmuz-Ağustos ayları arasındaki 9-10 aylık süre içindeki tesis atığını depolayabilecek kapasitede olmalıdır (Scott, 1989). İklim şartlarına bağlı olarak barajdaki siyanür derişimi birkaç ay ile birkaç yıl arasında değişen sürelerde önemli ölçüde doğal bozunma ile düşmektedir.

Bu süre ve son derişim değeri çevresel sınırlamalar nedeniyle kabul edilmez ve/veya açık arazilere ani boşaltma söz konusu olabilirse, kimyasal arıtma yöntemleri ile siyanürün bozundurulmasına gidilebilir (İpekoğlu ve Mordoğan, 1993).

Inco ve Noranda şirketleri SO_2 kullanarak siyanür ve metal-siyanür bileşiklerini oksitlemek üzere iki farklı proses geliştirmişlerdir. 1984 yılında G.J. Borbely ve arkadaşları tarafından patenti alınan Inco SO_2 /hava yöntemi diğer proseslere karşı önemli avantajlara sahiptir (Kanada, CA 1165474 395013 Patent). Siyanür uzaklaştırma oranının yüksekliği, işletme kolaylığı, güvenilirliği ve düşük reaktif ihtiyacı ve maliyeti bu prosesin dünya çapında kabul görmesine sebep olmuştur. Halen başta ABD ve Kanada olmak üzere dünyada 45 altın işletmesinde arıtma yöntemi olarak uygulanmaktadır (Robbins ve Devuyst, 1995). Inco SO_2 /hava yöntemi bir karıştırma tankının içinde pH 8-10'da siyanürün SO_2 /hava kullanılarak siyanata oksitlenmesi esasına dayanır. Bu prosesin avantajları siyanür ve metal içerikli atıkların arıtımında kendini kanıtlamış bir yöntem olması, prosesin kesikli veya sürekli çalıştırılmaya uygunluğu, siyanürün tüm bileşikleri (demir siyanür dahil) arıtılabilmesi ve ağır metaller hidroksitler halinde çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır (Smith ve Mudder, 1991). Dezavantaj olarak; proseste kullanılacak olan SO_2 'ye karşı önlemlerin alınmasının gerekliliği, reaktif maliyetinin ve tüketimi yüksek olması, istenmeyen miktarlarda kalsiyum sülfat oluşması, arıtma ünitesi dışındaki CN^- , tiyosülfat, siyanat, metal, amonyum derişimlerinin aşırı çevresel sınırları aştığında ilave arıtmaya gereksinim duyulması ve proses parametrelerinin çok sıkı kontrolü gerektiğinden işletme maliyetlerinin yüksek olmasıdır.

Hidrojen peroksit (H_2O_2) sisteminde ise Dünyanın en büyük hidrojen peroksit ve sodyum siyanür üreticilerinden biri olan Degussa şirketi tarafından 1984 yılında Papua Yeni Gine' deki Ok Tedi altın madeninde ilk defa kullanılan bu yöntem o günden günümüze kadar siyanürlü atıkların arıtılmasında başarı ile uygulanmaktadır. Serbest siyanür tek kademedeki siyanata oksitlenir. Nisbeten yavaş ilerleyen bu tepkime bakır veya formaldehit tarafından kataliz edilebilir. 1974 yılında geliştirilen Kastone prosesinde her iki katalizör birlikte kullanılırken (H_2O_2 %41 çözelti halinde

kullanılmaktaydı), Degussa şirketi tarafından geliştirilen diğer bir proste formaldehid ilavesine gerek görülmemiş, H_2O_2 ve bakır sülfat değişen derişimlerde kullanılmıştır (Smith ve Mudder, 1991). Oluşan siyanat hidroliz sonunda, amonyum ve karbonata kadar bozunur. Bakır, çinko ve kadmiyum gibi zayıf asitte ayrışabilen siyanürler, siyanata oksitlenirler. Ağır metal iyonları ise hidroksitler halinde çökelirler. Demir-siyanür kompleksleri ise çözünmez bakır ferrosiyanür ($Cu_2Fe(CN)_6$) şeklinde çökelirler. Metal iyonlarının uzaklaştırılması için optimum pH 9,0-9,5 iken, demir siyanür bileşiminin çökertilmesi için pH<9 en uygun değerdir. Ancak genelde metallerin arıtılması demir siyanürlerden daha fazla önem arz ettiği için yüksek pH değerleri tercih edilir. Teorik olarak 1 mol siyanürü oksitlemek için 1 mol H_2O_2 gereksinimi vardır. Prosesin verimliliği sıcaklık, ilk siyanür derişimi, hedef siyanür derişimi, parçalanmış katalizör metal katyonlarının varlığı gibi faktörlere bağlıdır. Atıktaki siyanür derişimi oranı çok düşük istendiği durumlarda daha yüksek oranlarda H_2O_2 'ye ihtiyaç duyulur. Çünkü reaksiyon hızındaki gecikme ve parçalanmaya bağlı artan H_2O_2 kaybı buna sebebiyet vermektedir. Acil durumlarda H_2O_2 direk olarak atık barajına verilebildiği gibi, siyanür derişimini 0,2 mg/l'nin altına düşürebilecek bir arıtma ünitesinin kurulması da mümkündür. Peroksimonosülfirik asitin bu proste kullanımı H_2O_2 sarfiyatını aza indirmektedir. Bu asit tesiste özel dizayn edilmiş jeneratörlerde oluşturulabilir. H_2O_2 'den daha kuvvetli bir oksitleyici olan ve serbest ve zayıf asitte ayrışabilen siyanürleri başarı ile bozabilmektedir (Norcross ve Steiner, 1995). Con altın madeninde faaliyette olan H_2O_2 arıtma ünitesinde atık barajı dekantasyon suyundaki CN derişimi 3,0 mg/l'den 0,28 mg/l değerine indirilmektedir. David Bell H_2O_2 ünitesinde CN 5,45 mg/l den 0,55 mg/l ye, bakır derişimi 0,84 mg/l değerinden 0,38 mg/l miktarına indirilmektedir. CİP artığının arıtıldığı Hope Brook madeninde 311 mg/l CNT değerinden 1,0 mg/l CN derişim değerine arıtılan atıktaki ağır metal derişimleri 1 mg/l nin altındadır. CN bazında arıtma verimi % 81,9-99,7 arasında değişmektedir. Teck-Corona altın madeninde (Kanada) faaliyette olan tesiste CİP boş pülpü atık barajına gönderilmekte, doğal bozunma ile önemli ölçüde arıtılan baraj üst suyu H_2O_2 ünitesine verilmektedir. Bu ünite H_2O_2 ve $CuSO_4$ a ilave olarak $Fe_2(SO_4)_3$ arsenik ve antimuanı çöktürmek için kullanılır. Reaktör temizleyicisi alt akımı atık barajına gönderilirken, üst akımı amonyumun toksik etkisini H_2SO_4 ile aza indirmek

için pH değeri 7,5 ile 8,5 arasında düşürüldükten sonra Lim Gölüne boşaltılmaktadır. H_2O_2 prosesinin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Smith ve Mudder, 1991). Yatırım ve işletme maliyeti diğer kimyasal proseslere göre düşük veya eşittir. Sistemin dizayn ve operasyonu nisbeten kolaydır. Proses kesikli veya sürekli çalıştırılmaya uygundur. Siyanürün tüm bileşikleri (demir siyanür dahil) arıtılarak çevresel limitlerin altına indirilebilir. Ağır metal katyonları çöktürülerek uzaklaştırılırlar. Sistemde pH'nın çok sıkı kontrolüne gerek yoktur. Otomasyon gereksiz, fakat istendiğinde kurulabilir. Prosesin kullanımı için lisans ödemelerine gerek yoktur. Temizlenmiş boş çözeltilere karşı iyi sonuçlar verirken, atık pülplerde aynı sonuçlar alınamamaktadır. H_2O_2 ve $CuSO_4$ fiyatları ve tüketimi fazla olabilir. Tiyosiyanat ve amonyum uzaklaştırılmaz. Arıtma ünitesi deşarjındaki tiyosülfat, metal iyonları, amonyum derişimleri aşırı çevresel sınırları aştığında ilave arıtmaya gereksinim duyulabilir. Siyanür geri kazanılamaz.

Alkali Klorürleme; Madencilik sektöründe geniş çaplı uygulama alanı bulan ilk ve en eski yöntemdir. Şu anda sadece birkaç madencilik uygulamalarında ve özellikle kaplamacılık sektöründe kullanılmaktadır. Madencilik sektöründe arıtılacak olan artığın miktar olarak fazlalığı ve değişken ve kompleks yapısı, alkali klorürlemenin kontrolünde güçlükler çıkarmıştır. Bu yöntemde siyanür tiyosiyanat, siyanat, amonyak ve nitrat haline dönüştürüldükten sonra uzaklaştırılmaktadır (Smith ve Mudder, 1991). Alkali klorürleme ile serbest siyanür ve zayıf asitte ayrışabilir siyanürlerin oksidasyonu ve bozundurulması alkali şartlarda (pH 10,5 – 11,5) gerçekleşir. Klorür sıvı halde, katı sodyum veya kalsiyum hipoklorit (katı klorürler konsantre çözelti haline getirildikten sonra kullanılırlar) halinde ortama verilmektedir (Scott, 1989). Proses tepkimesi iki aşamalıdır, ilk aşamada bir ara ürün olarak oluşan siyanojen klorür, ikinci kademedede siyanata dönüşür (Staunton, 1991). Zayıf asitte ayrışabilen siyanür bileşikleri bozunur ve metal iyonları hidroksitler halinde çökelir (Scott, 1989). Fazla hipoklorit iyonu siyanatı azot ve karbonata dönüştürür. Siyanojen klorür uçucu ve çok zehirli bir bileşiktir, bu nedenle tepkime koşulları bu bileşiğin siyanata çabuk dönüşümünü sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır. Tercihen pH 10,5 veya daha yüksek tutulmalıdır. 1 kg siyanür için 2,73 kg klora gereksinim duyulur. Ancak klor tüketimi redükleyici sülfür bileşiklerinden dolayı (özellikle

tiyosiyanat) ve diğer oksitlenebilir malzemelerden dolayı daha fazladır. Tiyosiyanat siyanata dönüşür. Organik bileşiklerde aynı zamanda hipoklorid ile tepkime verirler ve tüketimi arttırlar. Bu tepkime sonucu oluşan klorürlü organik bileşikler siyanürden daha zararlıdır (Staunton, 1991). Alkali klorürleme prosesi ile serbest siyanür ve zayıf asitte ayrışabilen siyanürlerin tüm bileşikleri bozundurulurken, daha dayanıklı demir, kobalt-siyanür bileşikleri için aynı sonuçlar alınamamaktadır. Yükseltelen sıcaklık ve ultraviyole ışıkların ilavesi ile dayanımlı metal-siyanür kompleksleri bozundurulabilir, ancak bu yöntem gerek pratik olmaması gerekse maliyeti arttırmasından dolayı uygulama alanı bulmamıştır. Bu nedenle çevreye zararlı seviyelerde demirsiyanür ve kobaltsiyanür bileşikleri içeren atıkların iyileştirilmesinde bu proses dezavantaja sahiptir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı oksitleyicilerin amonyak ile reaksiyonu neticesinde oluşan kloraminlerdir. Bu bileşikler suda yaşayan canlılar için son derece zehirlidir ve böylesi atıkların boşaltılmasından önce deklorürleme işlemi ile uzaklaştırılması gerekmektedir (Smith ve Mudder, 1991).

TiO₂'nin fotokatalitik parçalanma etkisi metilen mavisi için Chang ve arkadaşları (2008) tarafından incelenmiş ve gümüş (Ag) katkılı TiO₂ kaplamalar kullanılarak yaklaşık % 100 parçalanma elde etmişlerdir. Arpaç ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada kalay (Sn) katkılı ve katkısız TiO₂ kaplamalar kullanılarak UV ışık altında organik esaslı malaşit yeşilinin fotokatalitik olarak parçalanması gerçekleştirilmiştir.

Chiang ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, siyanür içeren sulu çözeltiye bakır (Cu) katkılı TiO₂ ilave edilerek UV ışığı altında siyanürün Cu iyonları ile reaksiyonu incelenmiştir. Çözeltide bulunan Cu²⁺ iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak siyanürün oksitlenme hızı değişim göstermiştir. Siyanür fotooksidasyonunda son ürün olarak siyanata oksitlenmiştir.

Avrupa Patent Başvurusunda (EP 1 640 480 A1 WO 2004/11313 Patent) Altın (Au) ve/veya Ag siyanür kompleksleri içeren çözeltilerden altın ve/veya gümüşün geri kazanım metodu vurgulanmıştır. Bu çalışma çözeltiden oksijenin

uzaklaştırılması, SiO_2 'ye katılan TiO_2 'in katalizör olarak kullanılması, Au ve/veya Ag içeren katının çözeltiden sedimentasyonu santrifüjü veya filtrasyonu şeklinde ayrılması işlemlerini içermektedir.

Malato ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada TiO_2 partikülleri kullanılarak endüstriyel boyutta solar fotokatalitik üniteler geliştirmişlerdir. Bu sistemde TiO_2 partikülleri süspansiyon şeklinde kullanılarak organik malzemelerin parçalanması sağlanmıştır.

Pedraza-Avella ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmada TiO_2 -karbon (C) elektrotlarının kullanılmasıyla lineer polarizasyon direnci tafel polarizasyonu vasıtasıyla TiO_2 üzerindeki CN'nin fotokatalitik oksidasyonu irdelenmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlarda C esaslı elektrotların tozlaştırılmış yarıiletkenlerin elektrokimyasal değerlendirilmesi için uygun olduğu bulunmuştur.

Monteagudo ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan çalışmada termoelektrik güç istasyonlarındaki atık suların heterojen hidrojenperoksit (H_2O_2) ve TiO_2 destekli fotokatalitik bozunması fresnel lensleri kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmaya göre konsantre edilmiş güneş ışığı altında atık suların bozundurulması işlemi gerçekleştirilmiştir. Benzer çalışma TiO_2 yerine çinko oksit (ZnO) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlar altında (pH: 5,2, H_2O_2 : 40 g/l, TiO_2 : 2 g/l) organik malzemelerin pH'ın düşürülmesine karşı etkisi çalışılmıştır. Bu her iki çalışmada da TiO_2 partikülleri atık çözeltiler içerisine katılması ve H_2O_2 katılması ile ilgilidir (Duran ve diğer., 2007).

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, özellikle kuyumculuk endüstrisinde altın ve gümüş üretim yöntemlerinde elektrolitik kaplama ve benzeri prosesler sonucu ortaya çıkan, toksik ve ağır metal iyonlarını içeren atık sulardan toksiklerin (CN^-) TiO_2 fotokatalizörü kullanarak giderilmesi incelenmiştir. Bu çalışma ile sulu çözeltilerde bulunan toksik içerikli organik CN^- ve metal siyanür komplekslerinin UV/güneş ışık kaynağı altında cam altlıklar üzerine; V, Er, Ce, katkılı/ katkısız TiO_2 film kaplamalar oluşturulmuş, bu kaplamalardan V, Er, ve Ce katkılı ve katkısız TiO_2 kaplamalar kullanılarak CN^- 'ün fotokatalitik parçalanması hedeflenmiştir.

4.2 Malzemeler

V, Er, Ce, katkılı TiO_2 kaplamalar oluşturmak için, metal tuzları, Tetraisopropylorthotitanat ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), metal tuzlarını çözmek ve sol – jel oluşturmak için İzopropil alkol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), glasiyel asetik asit ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Katkılı/katkısız TiO_2 kaplamaları oluşturmak için sol – jel kaplama yöntemi kullanılmış, püskürtme (spray coating) tekniği uygulanmıştır. Kaplama yapılan altlıklar farklı boyutlarda hazırlanmış, üzerleri pürüzlendirilmiş temperli cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Kaplama çözeltilerini oluşturmak için kullanılan kimyasallar Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

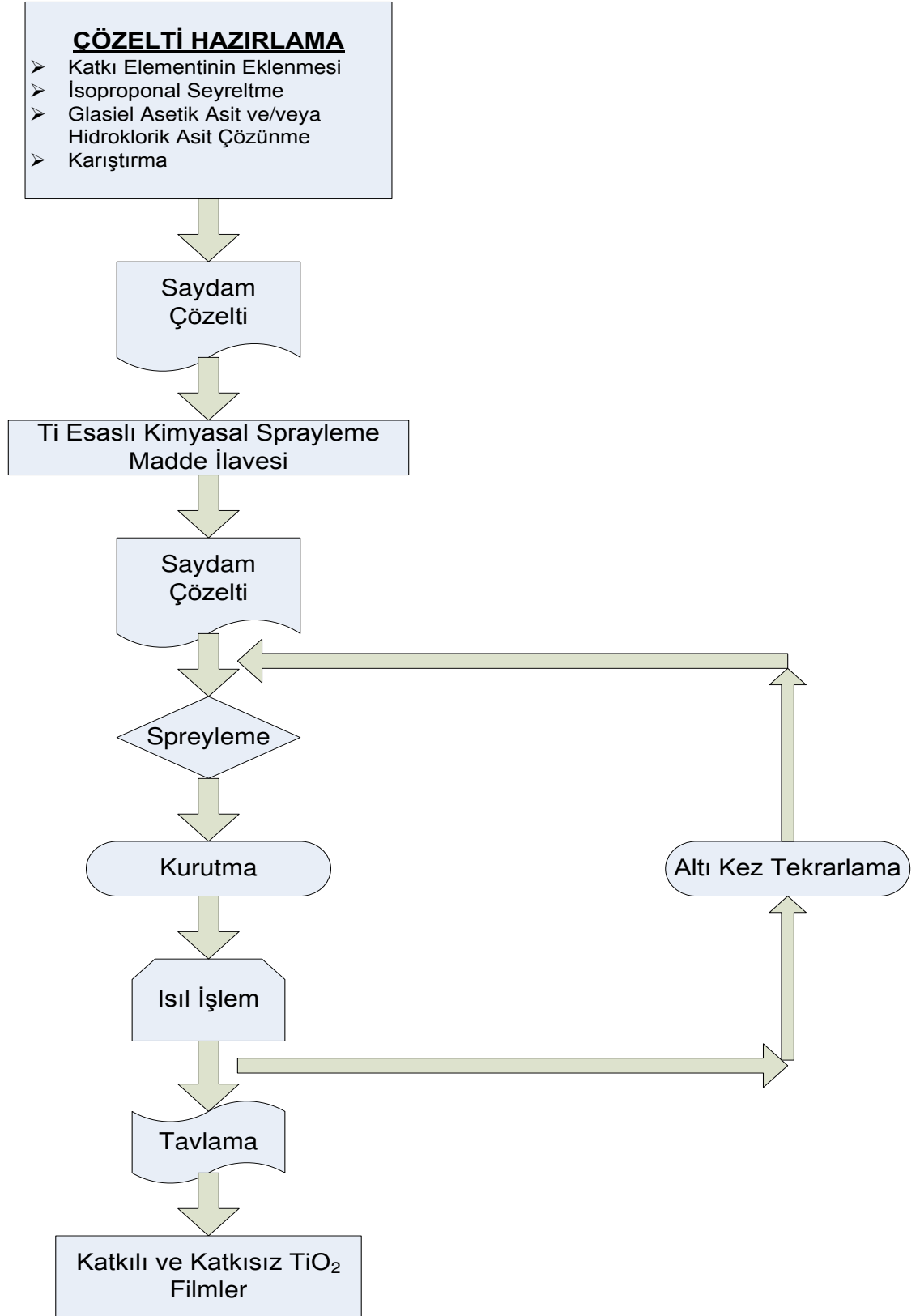
4.3 Üretim Prosesi

Çalışmanın hedefini gerçekleştirmek için çözeltiler Şekil 4.1’deki işlem akış şemasına göre hazırlanmıştır. Siyanürün solar detoksifikasyonu için kullanılan katkılı/katkısız TiO_2 kaplamalar, cam altlıklar üzerine sol – jel kaplama yöntemi kullanılarak Ti esaslı çözeltiler oluşturularak, püskürtme kaplama yöntemi ile altlıklar üzerine kaplanmıştır. Kaplamalar; solvent uçurma, karbon yakma ve ısıt

işlem basamakları için farklı sıcaklıklarda ve sürelerde fırınlanmıştır. Isıl işlemin sonucunda katkılı katkısız TiO_2 filmler oluşturulmuştur. Çalışmada kullanılan altlıkların kaplanmasında tetraisopropylorthotitanat, izopropanol ve glasiyel asetik asit ve/veya hidroklorik asit temel çözeltinin kimyasal bileşenlerini oluşturmaktadır. Çözeltilerde V, Er, Ce, esaslı metal tuzları katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Metal tuzlarının çözümünde izopropanol ve katalizatör olarak glasiyel asetik asit ve/veya hidroklorik asit kullanılmıştır. Çözelti karakteristikleri film kalitesine ve yapışma özelliklerine etki ettiğinden dolayı hazırlanan çözeltilerin türbidite (bulanıklık) ve pH değerleri belirlenmiştir. Çözeltiler farklı boyutlarda temperlenmiş ve yüzeyleri pürüzlendirilmiş cam altlıkların yüzeylerine püskürtülerek jel kaplamalar üretilmiş ve yeni geliştirilmiş endüstriyel boyutlu fırınlarda anataz fazındaki sıcaklık aralıklarında, anataz fazının oluşması için gereken sürelerde ve hava ortamında ısıl işleme tabi tutularak TiO_2 esaslı ince filmler üretilmiştir.

Tablo 4.1 Çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal maddeler	Formüller
Tetraisopropylorthotitanat	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$
Katkı malzemesi	
- Vanadyum klorür	VCl_4
- Erbiyum klorür	ErCl_3
- Seryum nitrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Solventler	
Glasiyel asetik asit	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
İzopropil alkol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
Hidroklorik asit	HCl



Şekil 4.1 Sol - jel üretim akış şeması

4.4 Çözelti Karakterizasyonu

4.4.1 Türbidite (Bulanıklık) Testleri

Kaplama öncesi çözelti elde etmede ve çözeltilerin çözünüp çözünmediğini tespit etmede, çözeltilerin bulanık testleri standart VELP TB1 Model turbidimetre kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm aralıkları 0 ve 1000 ntu şeklinde alınmıştır.

4.4.2 Çözeltilerin pH Değerleri

Çözeltiler üretildikten sonra standart masaüstü ve portatif pH metre kullanılarak pH değerleri ölçülmüştür. Çözeltilerin asidik veya bazik özelliklerine karar verilmiştir.

4.5 Kaplama Karakterizasyonu

4.5.1 X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

Sol-jel yöntemiyle üretilen katkılı/katkısız TiO₂ kaplamalardaki mevcut fazların tespiti, X-ışınları difraksiyon analiz yöntemiyle Rigaku D/MAX-2200/RC marka difraktometre kullanılarak tespit edilmiştir. Ölçümler Cu tüpüne 40 kV voltaj ve 30 mA akım uygulanmış, CuK_α ışınımı ($\lambda=0,15418$ nm) kullanılarak yapılmıştır. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerini difraksiyona uğratmış ve bu maddeye ait difraksiyon paternlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Difraksiyon paternlerinin incelenmesi ve bileşiminin belirli standart paternleri ile karşılaştırılması sonucu maddenin kristal yapısı ortaya çıkmıştır.

4.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kaplamaların yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu çalışmasını; yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların bir numune üzerine

gönderilmesi sonucu, elektronlarla numune atomları üzerinde oluşan çeşitli etkileşimlerden yararlanılarak elde edilmiştir.

4.5.3 Kırılma İndisi, Kalınlık ve Enerji Aralığı Testleri

Kaplamanın refraktif indeksi ABBE Refractometer cihazı ile ölçülmüştür. Kalınlık ve enerji aralığı (band gap) ölçümü ise JASCO V-530 spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür

4.5.4 Fotokatalitik Deneyler ve Sonuçlarının Ölçülmesi

Fotokatalitik deneylerde kullanılan CN^- içerikli toksik atık çözelti, öncelikle özel tasarlanarak hazırlanmış thickener, filter pres ve mikron altı çöktürme ünitelerinden geçirilerek atık çözelti içerisindeki safsızlıkların ve asılı kalmış partiküllerin giderilmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda atık çözeltinin saydamlığı artarak UV/Güneş ışınlarından daha iyi faydalanılması sağlanmıştır. Elde edilen saydam atık çözelti özel hazırlanmış atık havuzu içerisinde, UV/Güneş ışığı altında çözelti içerisinde bulunan CN^- 'nin fotokatalitik parçalanması işleminde kullanılmıştır. Parçalanma sırasında CN^- içerikli, alkali karakterli sıvı havuz içerisinde sirküle edilerek UV-C germicide lamba altında parçalanma sağlanmıştır. CN^- parçalanma miktarı başlangıç – son miktar olarak titrimetrik CN^- ölçüm yöntemi ile “ASTM 4500- CN^- C Damıtmadan (Distilasyondan) Sonra Toplam Siyanür” standardına göre tayin edilmiştir. 4500- CN^- C metoduna göre CN^- içeren çözelti distilasyon sisteminde asitli örnek haline getirilerek distilasyondan ve hava ile purgingden sonra hidrojen siyanür (HCN) oluşumu sağlanmıştır. HCN gazı NaOH scrubbing (gaz temizleyici) çözeltisinden geçirilerek toplanmış ve scrubbing çözeltisindeki siyanür konsantrasyonu, metoda uygun olarak hazırlanmış $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak titrimetrik metotla tayin edilmiştir. 4500- CN^- C standardına göre elde edilen sonuçlar aynı numuneler kullanılarak akredite olmuş kurumlar olan Hıfzıssıhha ve İSKİ (İstanbul Su Kanalizasyon İdaresi) laboratuvarlarında doğrulanmıştır.

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışma ile özellikle kuyumculuk endüstrisinde altın ve gümüş ürün üretim yöntemlerinde elektrolitik kaplama ve benzeri prosesler sonucu ortaya çıkan, toksik ve ağır metal iyonlarını içeren atık sulardan toksiklerin (CN^-) giderilmesi proseslerinden birisi olan, Solar Detoksifikasyon Sistemi (SDS)'nin uygulanabilirliği incelenmiştir. Fotokatalitik uygulamalar için katkılı/katkısız TiO_2 ince filmler sol-jel püskürtme (spray coating) yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen çözeltilerin türbidite ve pH özellikleri tespit edilmiştir. Aynı zamanda, katkılı/katkısız TiO_2 filmlerin faz analizleri, yüzey morfolojisi, optik ve fotoaktivite davranışları irdelenmiştir. Sonuç olarak V – TiO_2 , Er – TiO_2 , Ce – TiO_2 ve katkısız TiO_2 kaplamalar kullanılarak CN^- içeren alkali karakterli atık sular kullanılarak yapılan fotokatalitik parçalanma deneyleri sonucunda, atık çözeltisi içerisinde bulunan CN^- konsantrasyonunda % 85 – 95 oranında CN^- parçalanması gerçekleşmiştir.

5.1 Çözelti Özellikleri

5.1.1 Türbidite (Bulanıklık) ve pH Testleri Sonuçları

Kaplama öncesi metal tuzlarının çözünürlüğünü tayin etmek için bulanıklık testleri gerçekleştirilmiştir. Bulanıklık testi 0-1000 ntu aralığında hassasiyete sahip VELP TB1 Model turbidimetre cihazı ile yapılmıştır. Bulanıklık değerinin 0 ntu'ya yaklaşması çözeltilere katılan tuz esaslı kimyasal maddelerin tam çözündüğünü, 1000 ntu'ya yaklaşması ise çözünmediği, partiküllerin sıvı çözeltide asılı şekilde kaldığını göstermektedir.

Tablo 5.1'de hazırlanmış olan dört farklı çözeltilere ait bulanıklık ve pH ölçümleri sonuçları yer almaktadır. Tablo 5.1'de görüldüğü gibi, kaplama işleminde kullanılan çözeltilerin bulanıklık değerleri 3,33 ile 10,3 ntu arasında değişmektedir. Bu değerler metal tuzu esaslı kimyasal maddelerin çözelti içerisinde tam çözündüğünü

göstermektedir. Bu sayede saydam çözeltiler oluşturulmuştur. Bulanıklık değerleri çeşitli altlıklar üzerinde Ti esaslı çözeltilerin ince filmlerinin oluşması açısından önemlidir.

Tablo 5.1 Çözeltilerin bulanıklık ve pH değerleri

Çözelti	Türbidite (ntu)	pH değeri
TiO ₂	10,3	4,70
V – TiO ₂	5,42	1,78
Er – TiO ₂	8,12	1,32
Ce – TiO ₂	3,33	2,20

Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri, 1,32 ve 4,7 arasında değişmektedir. pH değerinin 4,7'nin altında olduğundan dolayı çözeltilerin asidik karakterde olduğu görülmüştür. Bu durumda jelleşme karakteristikleri açısından uygun değerler olduğu gözlemlenmektedir.

5.2 Kaplama İşlemi

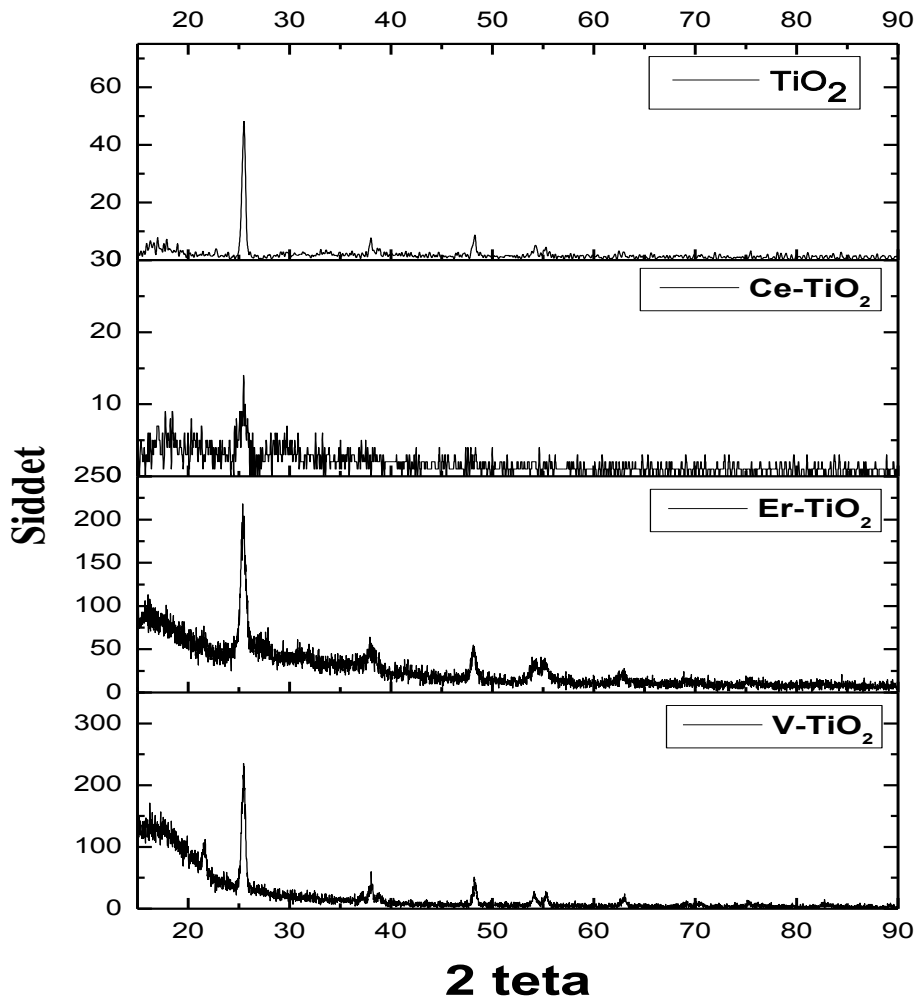
Elde edilen dört farklı saydam çözelti, farklı boyutlardaki yüzeyleri pürüzlendirilmiş temperli cam altlıklar üzerine sol – jel püskürtme kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplamalar; kurutma, organik yakma, ısıtma işlem ve tavlama işlemlerinden sonra katkılı ve katkısız TiO₂ filmler oluşturulmuştur. Kaplamalara;

- XRD,
- SEM/EDS,
- Kırılma İndisi, Kalınlık ve Enerji Aralığı testleri yapılmıştır.

5.3 Kaplama Özellikleri Sonuçları

5.3.1 X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Sonuçları

Şekil 5.1’de cam altlıklar üzerine sol – jel püskürtme kaplama tekniği kullanılarak üretilmiş V – TiO₂, Er – TiO₂, Ce – TiO₂ katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlere ait X-ışınları difraksiyon paternlerini göstermektedir. XRD analizleri Rigaku D/MAX-2200/RC marka difraktometre kullanılarak tespit edilmiştir.



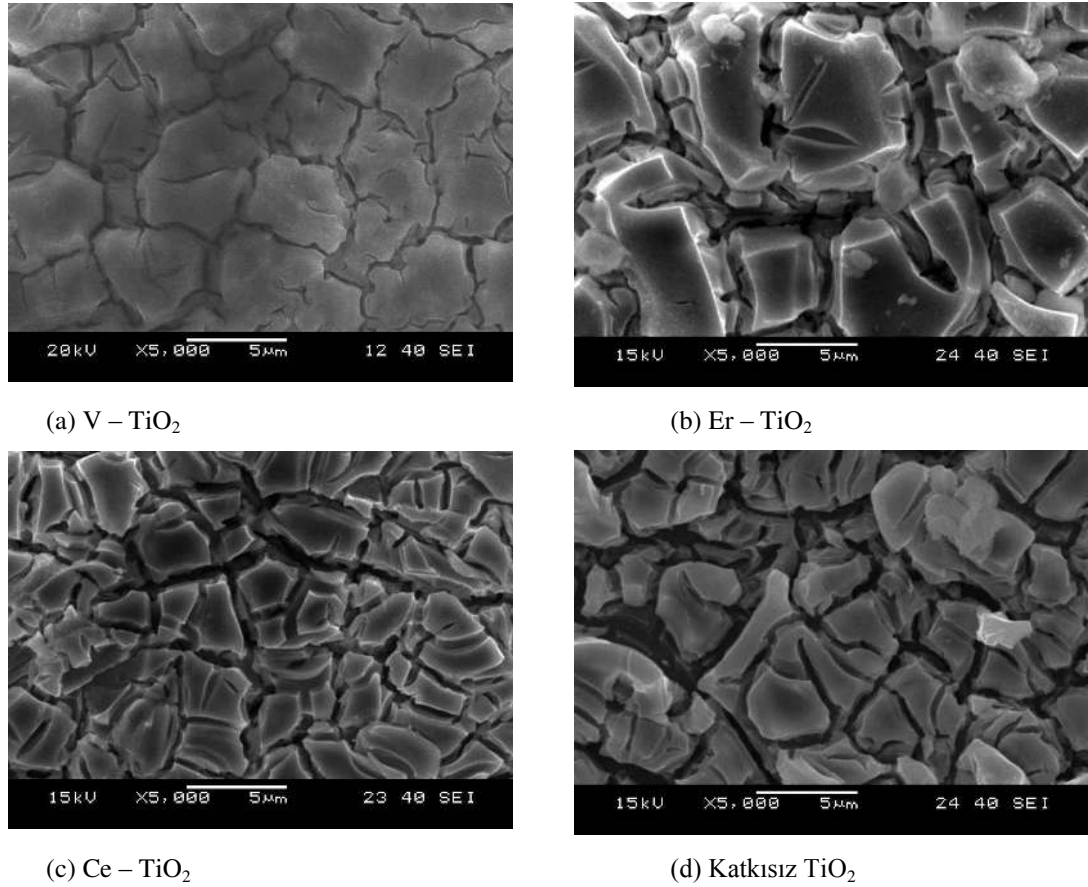
Şekil 5.1 Ce, Er, V katkılı ve katkısız TiO₂ kaplamalara ait XRD paternleri

XRD sonuçlarında her bir kaplamada $25 - 26^\circ$ aralığında görülen şiddetli pik üretilen kaplamaların anataz fazında olduğunu göstermektedir.

Anataz yapılar çözelti içerisindeki organiklerin parçalanmasında etkin bir fazdır. Dolayısıyla CN^- parçalanmasında da en etkili faz olduğu görülmüştür. Rutil fazı fotokatalitik parçalanma yüzdesini düşürdüğünden dolayı istenmemektedir.

5.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu kullanarak, katkılı/katkısız TiO_2 kaplamaların görüntüleri alınmış ve incelenmiştir. Şekil 5.2’de kaplamalara ait SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 5.2 (a) 5000X büyütmede; Vanadyum katkılı TiO_2 , (b) Erbiyum katkılı TiO_2 , (c) Seryum Katkılı TiO_2 ve (d) katkısız TiO_2 kaplamalara ait SEM görüntüleri.

Her bir mikro yapı görüntüsünden çözelti içerisine katılan değişik katkı malzemesinin kaplamanın yüzey morfolojisini değiştirdiği görülmektedir. Trapalis ve arkadaşlarının (2003) yapmış olduğu çalışmada, çözeltinin pH değeri ince film

hazırlanırken ağ örtüsünün oluşumuna etki etmektedir. Asidik koşullarda gelişmiş güzel dallanmış yapı oluşurken bazik şartlarda ayrılmış salkım görünümü kazanır.

SEM görüntüleri incelendiğinde kaplamaların çok katlı katmanlı, mozaik yapıda olduğu ve kaplama adacıkları olduğu görülmüştür. Bu adacıklar arasında kanallar bulunmaktadır. Adacıkların boyutu 0,5 ile 3,5 μm arasında, kanalcıkların boyutu yaklaşık olarak 0,5 μm olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıklarda yapılan bu termal işlemler sonucunda kaplamalarda herhangi bir dökülme gözlenmezken bazı çatlamların olduğu söylenebilir. Bu kaplamalarda adacıkların ve kanalcıkların bulunması yüzey alanını arttırdığından dolayı fotokatalitik etkinin artmasına sebep olmaktadır. Dört farklı çözeltiye ait SEM görüntüleri elde edilen Trapalis ve arkadaşların çalışma sonuçları ile uyumlu olduğunu doğrulamaktadır.

5.3.3 Kırılma İndisi, Kalınlık ve Enerji Aralığı Testleri

Dört farklı kaplamanın refraktif indeksi refraktometre ile ölçülmüştür. Kalınlık ve enerji aralığı (band gap) ölçümü ise spektrofotometre ile ölçülmüştür. Tablo 5.2’de ölçüm sonuçları yer almaktadır.

Tablo 5.2 Kaplamalara ait kırılma indisi, kalınlık ve enerji aralığı değerleri

Kaplamalar	Kırılma İndisi (nD)	Kalınlık (μm)	Enerji Aralığı (eV)
Katkısız TiO_2	1,6045	2,520	3,73
V – TiO_2	1,6075	2,750	3,32
Er – TiO_2	1,6074	2,408	3,08
Ce – TiO_2	1,6028	2,608	3,18

Katkısız TiO_2 , V – TiO_2 , Er – TiO_2 , Ce – TiO_2 , kaplamaların kırılma indislerinin; 1,6028 nD ve 1,6075 nD, kalınlıklarının; 2,408 μm ve 2,750 μm ve enerji aralıklarının; 3,08 eV ve 3,73 eV aralıklarında değiştiği görülmüştür. Tomás ve arkadaşları (2009) Ag katkılı TiO_2 ince film kaplı cam altlıklar kullanarak metilen mavisinin fotokatalitik bozunmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada saf TiO_2 için

$E_g=3,6$ eV ve Ag katkılı TiO_2 filmler için $E_g=3,33$ eV olarak ölçmüş, $500^\circ C$ 'de tüm örneklerin Band Gap enerjisi $3,45$ eV'a yakın olarak tespit edilmiştir. TiO_2 için bildirilen bu değerler anataz $3,2$ eV, rutil $3,0$ eV değerlerinden daha yüksektir. Buda üretilen filmlerdeki termal stres etkisi ile ilişkilendirilmiştir. Dört farklı kaplamanın enerji aralıkları incelendiğinde TiO_2 esaslı kaplamaların yarıiletken özellikler sergilediği tespit edilmiştir.

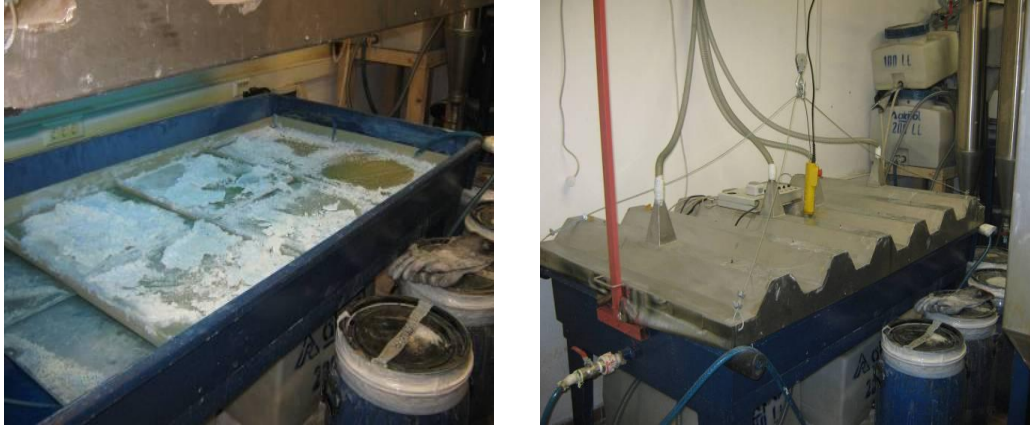
5.4 Fotokatalitik Parçalanma Deney Sonuçları

Kaplama işlemi uygulanmış fotokatalitik altlıklar ile parçalanma deneylerine başlanmadan önce her deney için; parçalanma işlemi uygulanacak olan atık çözeltiye ait pH, yoğunluk, bulanıklık ve CN^- konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Parçalanma deneyleri sırasıyla katkısız TiO_2 , V – TiO_2 , Er – TiO_2 ve Ce – TiO_2 kaplı altlıklar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 5,3'te başlangıç özellikleri verilen çözelti içerisine katkısız TiO_2 kaplı altlıklar yerleştirilerek parçalanma deneyi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.3 Katkısız TiO_2 altlıklar kullanılarak parçalanma deneyi uygulanan çözelti özellikleri

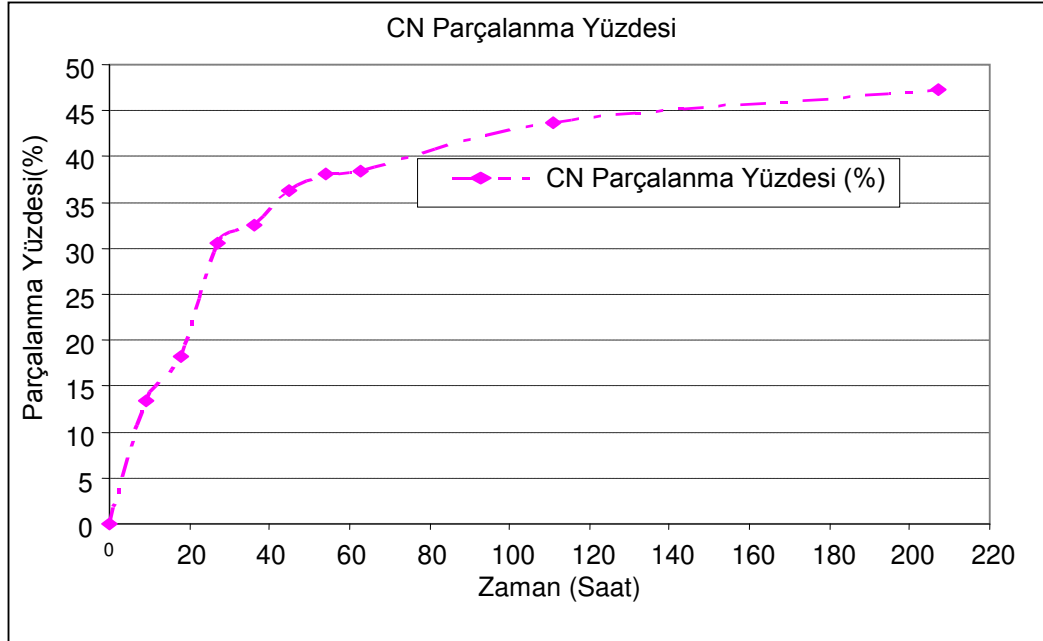
pH	Yoğunluk (gr/l)	Bulanıklık (Ntu)	CN Konsantrasyonu(g/l)
12,3	1,020	7,12	0,8

Başlangıç atık çözeltisi alkali karakteristikli, berrak ve CN^- konsantrasyonu $0,8$ g/l olan çözelti, özel hazırlanmış atık arıtma havuzu içerisinde (Şekil 5.2) saf TiO_2 kaplı altlıklar ile atık çözeltisi sirküle edilerek UV-C ışık kaynağına maruz bırakılmıştır.

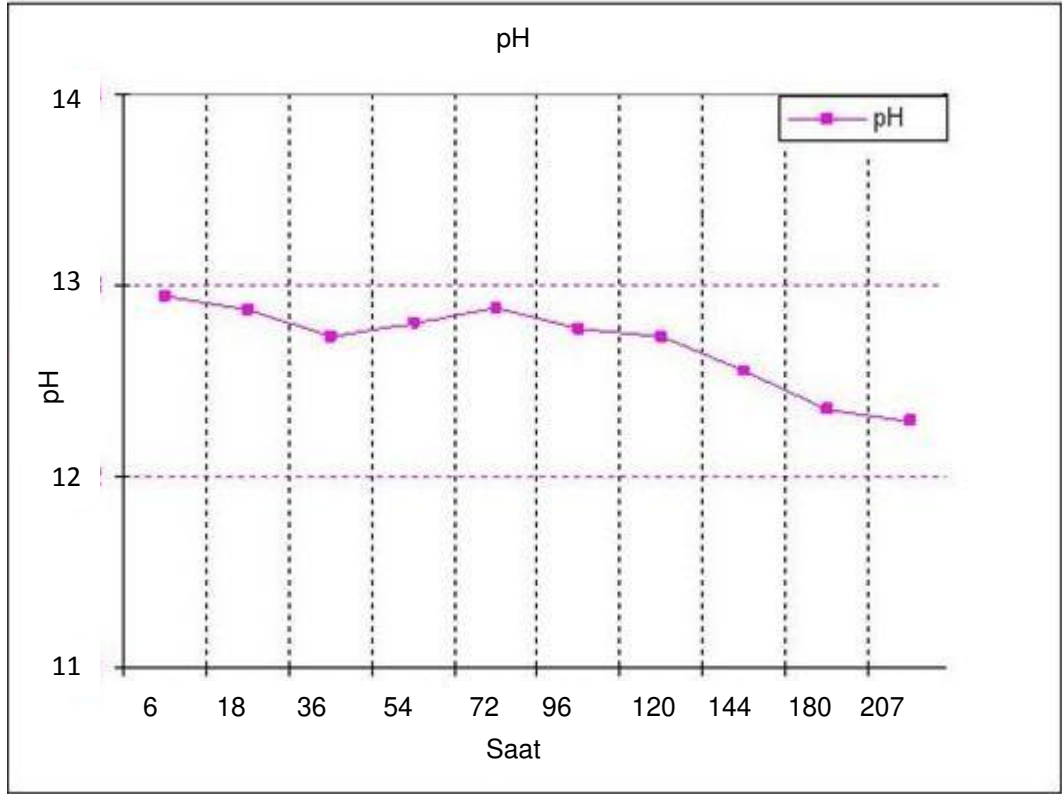


Şekil 5.3 Özel hazırlanmış atık arıtma havuzu.

Atık çözeltisinden altışar saat aralıklarla alınan numunelere 4500- CN- C standardına uygun şekilde titrimetrik yöntem kullanılarak CN tayini analizleri yapılmıştır. Toplam 207 saat UV ışığına aralıksız maruz kalan atık çözeltisindeki toplam CN konsantrasyon değişimi Şekil 5,4'te de görüldüğü gibi % 47,3 olarak gözlemlenmiştir. Atık çözeltisi içerisinde bulunan CN konsantrasyonunda başlangıç değerine göre ilk 40 saat içerisinde % 33,5 'lik azalma gözlemlenirken, 207 saat sonunda CN parçalanma yüzdesi % 47,3'e ulaşmıştır. Bu da parçalanmanın büyük çoğunluğunun ilk 40 saat içerisinde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.4 Katkısız TiO_2 kaplama ile yapılan parçalanma deneyine ait CN parçalanma yüzdesi



Şekil 5.5 Katkısız TiO_2 ile yapılan parçalanma deneyine ait pH değişimi

Tablo 5.4'te de görüldüğü gibi pH değeri 9,36'da çözeltideki HCN ve CN derişimleri eşit olup % 50'dir. pH değeri 7 nin altındaki ortamlarda (asidik) siyanür, HCN halinde bulunur. $\text{pH} > 10$ değerinde CN iyonu etkindir. Siyanürün cevher içinden altını çözmesi bu pH değerlerinde gerçekleşmektedir (Sparrow ve Woodcock, 1988)

Tablo 5.5 V- TiO_2 kaplı altlıklar ile parçalanma deneyi uygulanacak olan çözelti özellikleri

pH	Yoğunluk (gr/l)	Bulanıklık (Ntu)	CN Konsantrasyonu(g/l)
12,4	1,018	2,16	1,79

Tablo 5.5'te, Vanadyum katkılı TiO_2 kaplamalarla fotokatalitik parçalanma deneyi gerçekleştirmek için hazırlanmış olan atık çözeltisine ait çözelti özellikleri görülmektedir. Deneyi yapılan çözelti 12,4 pH değeriyle alkali karakteristiktir. 2,16 Ntu bulanıklık değerine sahip olan çözelti berraktır.

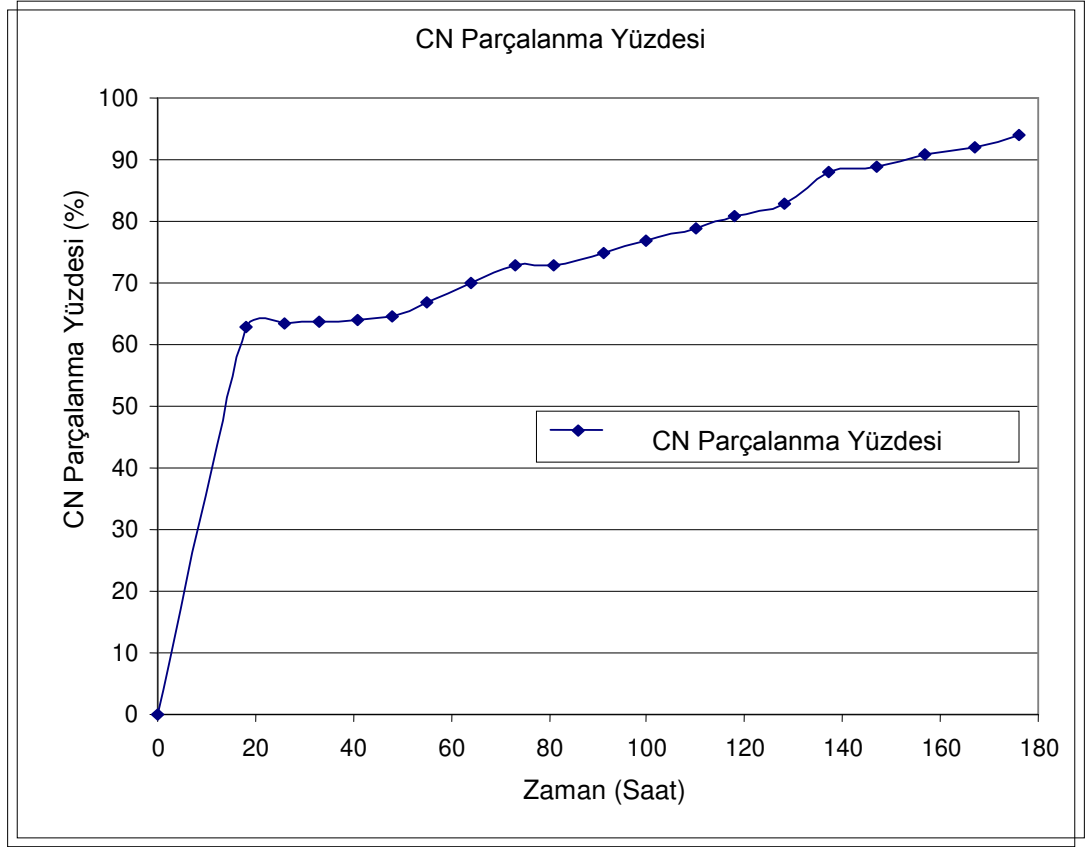
Tablo. 5.4 Değişik pH Değerinde Seyreltik Sulu Çözeltilerdeki CN^- ve HCN Oranları (Sparrow ve Woodcock, 1988)

pH	CN^-	HCN
6	0,04	99,96
7	0,44	99,56
8	4,19	95,81
9	30,41	69,59
9,36	50,00	50,00
10	81,38	18,62
11	97,76	2,24
12	99,77	0,23
13	99,98	0,02

Şekil 5.5'te görüldüğü gibi deney süresince pH değerinin 12 – 13 aralığında seyretmiş olması işlem sırasında çözelti içerisinde bulunan CN^- 'ün, HCN olarak çözeltilerden uzaklaşmadığını göstermektedir.

Atık havuzu içerisinde fotokatalitik parçalanma deneyine başlanılan atık çözeltilerden siyanür tayini yapmak için altışar saatlik zaman aralıkları alınan numuneler 4500 – CN^- - C siyanür tayinine göre analiz edilmiş ve başlangıç siyanür konsantrasyonu titrimetrik yöntem ile tayin edilmiştir.

Toplam 178 saat aralıksız UV ışığına maruz kalan atık çözeltisinde 178 saat sonunda CN^- bileşeninin %95'inin parçalandığı gözlemlenmiştir. Atık çözeltisi içerisinde bulunan CN^- konsantrasyonunda başlangıç değerine göre ilk 24 saat içerisinde yaklaşık % 65'lik azalma gözlemlenirken 178 saat sonunda CN^- parçalanma yüzdesi % 95'e ulaşmıştır. Bu da parçalanmanın büyük çoğunluğunun ilk 24 saat içerisinde gerçekleştiğini göstermektedir.



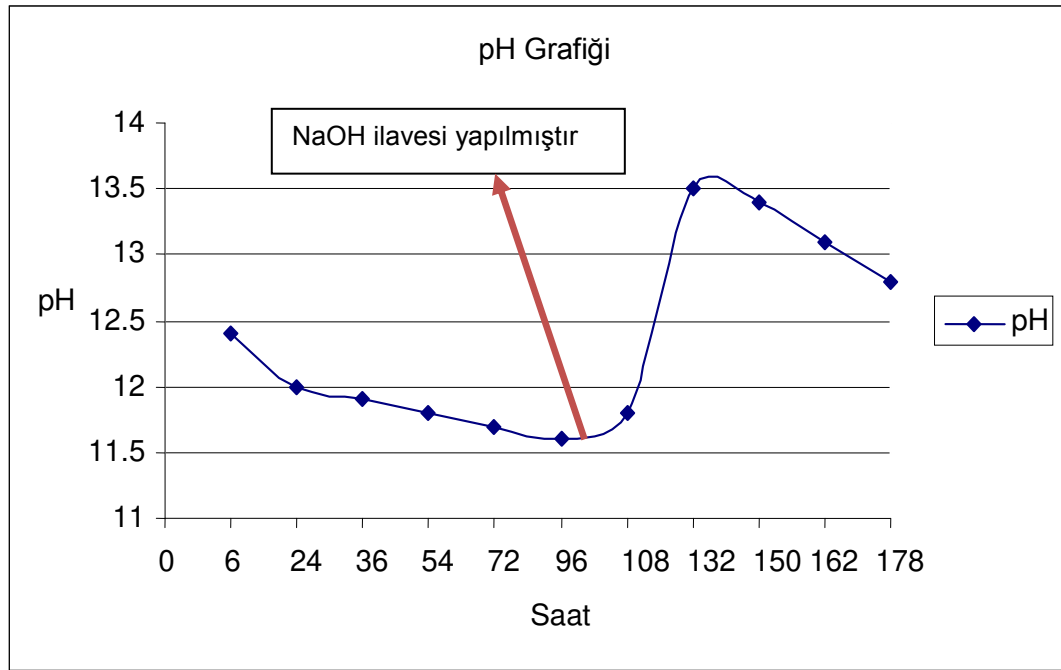
Şekil 5.6 V – TiO₂ kaplama ile yapılan parçalanma deneyine ait CN parçalanma yüzdesi

Şekil 5.7’da çözeltinin pH’ında meydana gelen değişimlerin; işlem sırasında sistemin hava ortamına açık olması, CN’ün parçalanması sırasında ortamda CN ile bileşik oluşturan Na elementin OH iyonlarıyla birleşmesi sonucu NaOH bileşiğinin oluşması, yine parçalanma sırasında açığa çıkarak ortama geçen CO₂ gazı gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca pH’ta meydana gelen düşüşü kontrol altında tutmak ve düşük pH’ta (bkz. Tablo 5.4) sistemden HCN gazının çıkışını engellemek için sisteme NaOH ilavesi yapılmıştır.

Tablo 5.6 Er – TiO₂ kaplı altlıklar ile parçalanma deneyi uygulanacak olan çözelti özellikleri

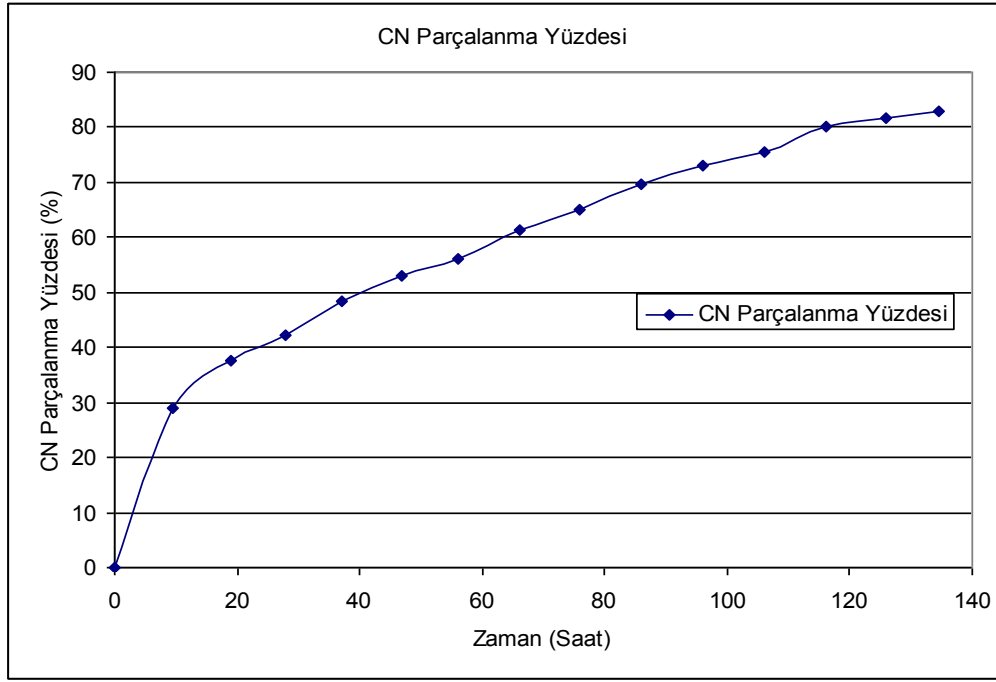
pH	Yoğunluk (gr/l)	Bulanıklık (Ntu)	CN Konsantrasyonu (g/l)
11,1	1,018	1,87	0,624

Tablo 5.6’da, erbiyum katkılı TiO_2 kaplamalar kullanılarak fotokatalitik parçalanma deneyi yapmak için hazırlanmış olan atık çözeltisine ait çözelti özellikleri görülmektedir. Deneyde kullanılan atık çözeltisi alkali karakterli ve berrak bir çözeltidir. Atık havuzu içerisinde fotokatalitik parçalanma deneyine başlanılan atık çözeltiden altışar saatlik zaman aralıkları ile alınan numunelerde CN konsantrasyonu titrimetrik yöntem ile analiz edilmiştir.

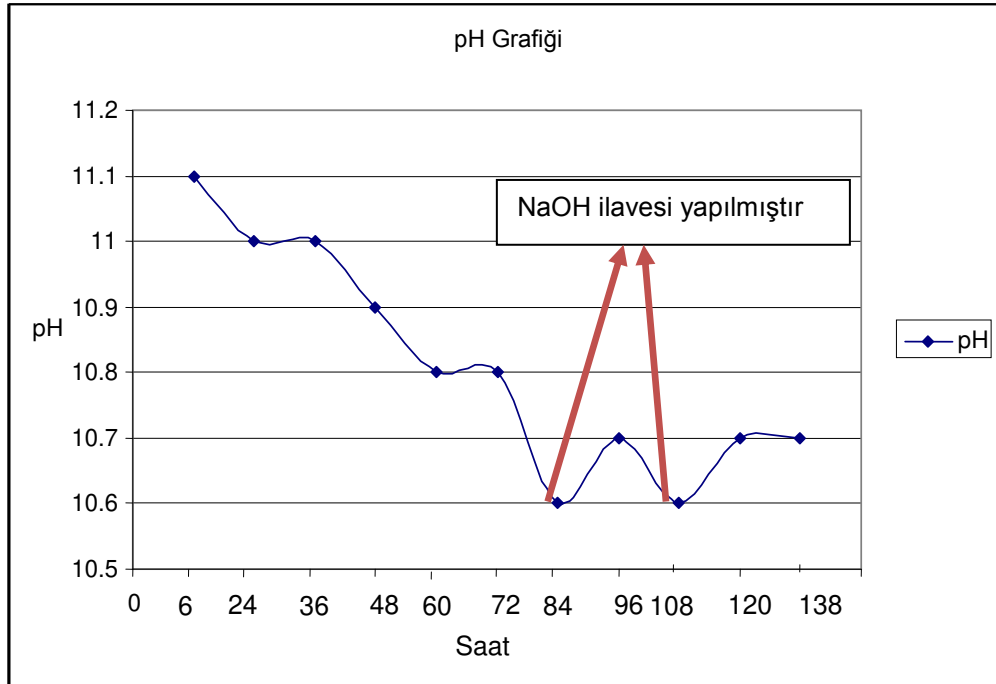


Şekil 5.7 V – TiO_2 ile yapılan parçalanma deneyine ait pH değişimi

Toplam 138 saat aralıksız UV ışığına maruz kalan atık çözeltisinde 138 saat sonunda CN bileşeninin %83’ünün parçalandığı gözlemlenmiştir. Atık çözeltisi içerisinde bulunan CN konsantrasyonunda başlangıç değerine göre ilk 16 saat içerisinde yaklaşık % 30’luk azalma gözlemlenirken 138 saat sonunda CN parçalanma yüzdesi %83’e ulaşmıştır. İlk 16 saatten sonra atık çözeltideki CN miktarı zamanla doğrusal olarak düştüğü Şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.8 Er – TiO₂ kaplama ile yapılan parçalanma deneyine ait CN parçalanma yüzdesi



Şekil 5.9 Er – TiO₂ ile yapılan parçalanma deneyine ait pH değişimi

Şekil 5.9'de çözeltinin pH'ında meydana gelen değişimler görülmektedir. pH değişiminin; işlem sırasında sistemin hava ortamına açık olması, CN'ün

parçalanması sırasında ortamda CN ile bileşik oluşturan Na elementin OH iyonlarıyla birleşmesi sonucu NaOH bileşiğinin oluşması, yine parçalanma sırasında açığa çıkarak ortama geçen CO₂ gazı gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. İşlem süresince çözeltinin pH'ının 10,6'nın altına düşmemesi çözeltide bulunan CN'ün HCN olarak çözeltiden uzaklaşmadığının göstergesidir. Bu sonuç sayesinde Er – TiO₂ kaplama kullanılarak gerçekleştirilen işlemin CN'ün parçalandığını göstermektedir.

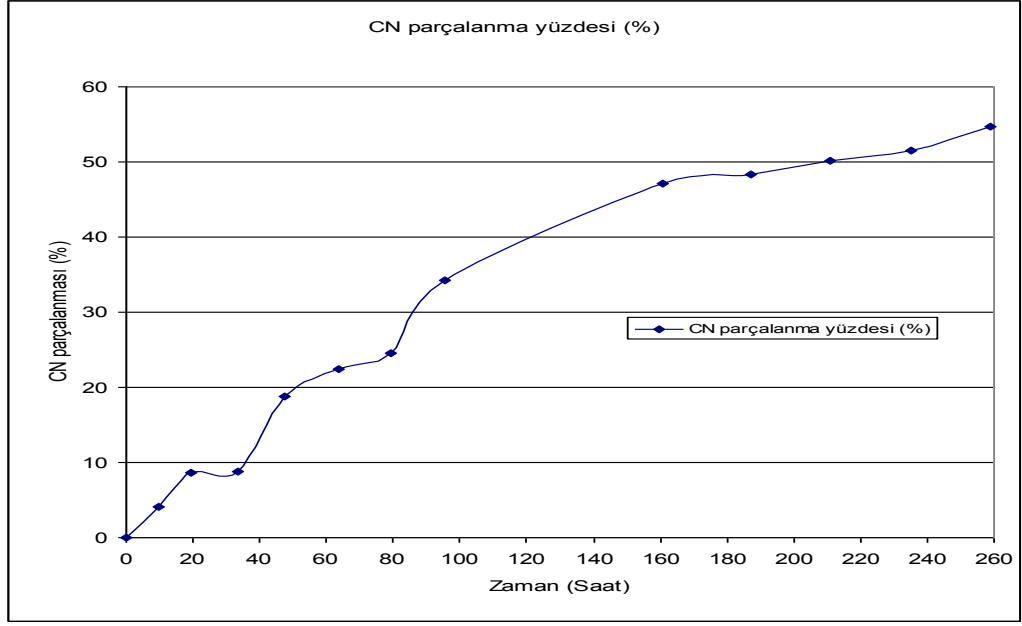
Tablo 5.7 Ce – TiO₂ kaplı altlıklar ile parçalanma deneyi uygulanacak olan çözelti özellikleri

pH	Yoğunluk (gr/l)	Bulanıklık (Ntu)	CN Konsantrasyonu(g/l)
11,9	1,018	2,16	0,65

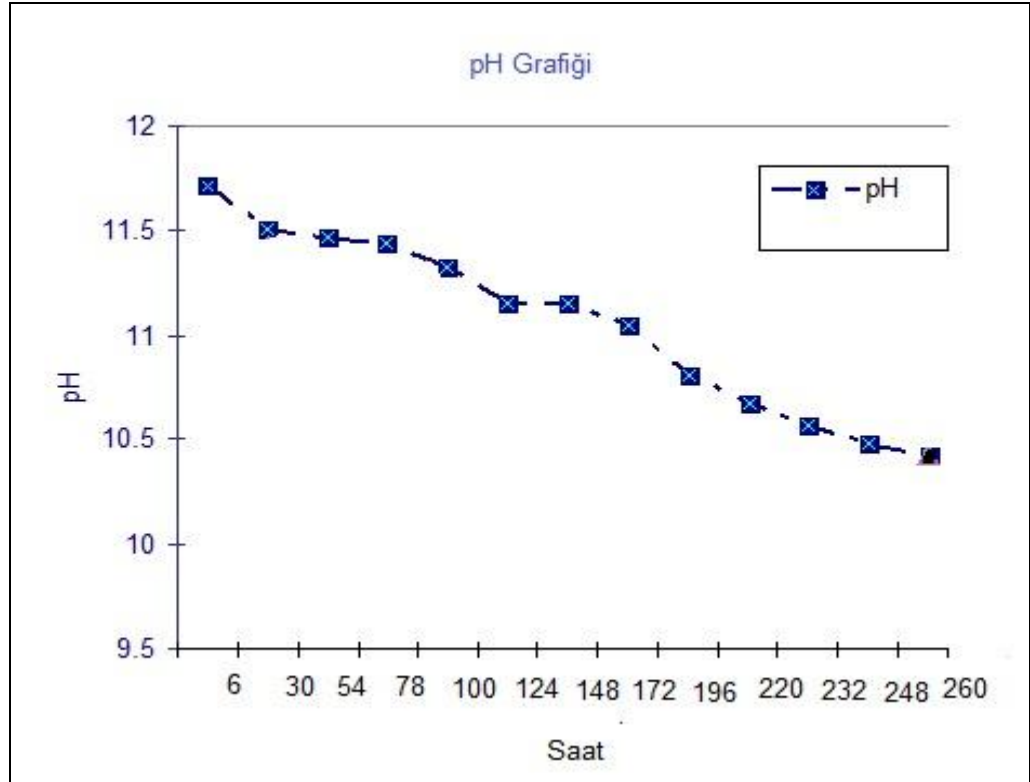
Tablo 5.7'de seryum katkılı TiO₂ kaplamalar kullanılarak fotokatalitik parçalanma deneyi yapmak için hazırlanmış olan atık çözeltisine ait çözelti özellikleri görülmektedir. Deneyde kullanılan atık çözeltisi alkali karakterli ve berrak bir çözeltidir. Atık havuzu içerisinde fotokatalitik parçalanma deneyine başlanılan atık çözeltiden altışar saatlik zaman aralıkları ile alınan numunelerde CN konsantrasyonu titrimetrik yöntem ile analiz edilmiştir.

Toplam 260 saat aralıksız UV ışığına maruz kalan atık çözeltisinde 260 saat sonunda CN bileşeninin % 55'inin parçalandığı gözlemlenmiştir. Atık çözeltisi içerisinde bulunan CN konsantrasyonunda başlangıç değerine göre ilk 35 saat içerisindeki parçalanma verimi % 10'un altında iken, 200 saat sonra CN parçalanma verimi %50'ye ulaşmıştır.

Şekil 5.11'da çözeltinin pH'ında meydana gelen değişimler görülmektedir. Çözeltinin pH'ı CN parçalanmasına bağlı olarak azalma göstermesine rağmen, işlem süresince çözeltinin pH'ının 10,5'in altına düşmemesi çözeltide bulunan CN'ün HCN olarak çözeltiden uzaklaşmadığının göstergesidir. Bu sonuç Ce – TiO₂ kaplama kullanılarak gerçekleştirilen işlemin sonucunda CN'ün parçalandığını göstermektedir.



Şekil 5.10 Ce – TiO₂ kaplama ile yapılan parçalanma deneyine ait CN parçalanma yüzdesi



Şekil 5.11 Ce – TiO₂ ile yapılan parçalanma deneyine ait pH değişimi

BÖLÜM ALTI

SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; endüstriyel boyutlarda, yüzeyleri pürüzlendirilmiş temperli cam altlıklar üzerinde sol-gel tekniği ile katkılı/katkısız TiO_2 ince film kaplamalar elde edilerek, bu altlıklar UV/güneş ışığı altında atık sularda bulunan siyanürün fotokatalitik degradasyonunda kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Kaplama işleminde kullanılan çözeltilerin bulanıklık değerleri 0,32 ile 10,3 ntu arasında ölçülmüştür. Bu değerler metal tuzu esaslı kimyasal maddelerin çözelti içerisinde tam çözündüğünü göstermektedir. Bu sayede saydam çözeltiler oluşturulmuştur.
- Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin 1,32 ve 4,7 arasında değiştiği tespit edilmiştir. pH değeri 4,7'nin altında olduğundan dolayı çözeltilerin asidik karakterde olduğu görülmüştür.
- Anataz formundaki titanyum dioksit yapısı kabul edilebilir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğundan dolayı fotokataliz işlemlerinde katalizör olarak, çevre dostu fotokatalitik ince film uygulamalarında son yıllarda yapılan çalışmalarda anataz fazlı TiO_2 öne çıkmaktadır (Arpaç ve diğer., 2007; Watthanaarun ve diğer., 2005). Cam altlıklar üzerine sol – jel püskürtme kaplama tekniği kullanılarak üretilmiş, V – TiO_2 , Er – TiO_2 , Ce – TiO_2 katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlere ait X-ışınları difraksiyon paternlerine göre; her bir kaplamada 25 – 26° aralığında görülen şiddetli pik üretilen kaplamaların anataz fazında olduğu tespit edilmiştir.
- Kaplamalardan alınan her bir mikro yapı görüntüsünden çözelti içerisine katılan değişik katkı malzemesinin kaplamanın yüzey morfolojisini değiştirdiği görülmüştür. Çözeltinin pH değeri ince film hazırlanırken ağ örtüsünün oluşumuna etki etmektedir. Hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin 4,7'nin altında olduğundan dolayı çözeltilerin asidik karakterde olduğu görülmüştür. Trapalis ve arkadaşlarının

(2003) yapmış olduğu çalışmada, çözeltinin pH değeri ince film hazırlanırken ağ örtüsünün oluşumuna etki ettiğini, Asidik koşullarda gelişi güzel dallanmış yapı oluşurken bazik şartlarda ayrılmış salkım görünümlerini kazandığını bulmuşlardır.

- SEM görüntüleri incelendiğinde kaplamaların çok katlı katmanlı, mozaik yapıda olduğu ve 0,5 ile 3,5 μm arasında kaplama adacıkları ile yaklaşık olarak 0,5 μm genişliğinde kanalcıklar içerdii görülmüştür. Kaplamalarda adacıkların ve kanalcıkların bulunması yüzey alanını arttırdığından dolayı fotokatalitik etkinin artmasına sebep olmaktadır.

- Katkısız TiO_2 , V – TiO_2 , Er – TiO_2 , Ce – TiO_2 , kaplamaların kırılma indislerinin; 1,6028 nD ve 1,6075 nD, kalınlıklarının; 2,408 μm ve 2,750 μm ve enerji aralıklarının; 3,08 eV ve 3,73 eV aralıklarında değıştiğı görülmüştür. Dört farklı kaplamanın enerji aralıkları incelendiğinde TiO_2 esaslı kaplamaların yarıiletken özellikler sergilediğı tespit edilmiştir.

- Kaplama işlemi uygulanmış fotokatalitik altlıklar ile UV/güneş ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik parçalanma deneylerinde;

- Başlangıç siyanür konsantrasyonu 0,8 g/l olan atık çözeltisi, katkısız TiO_2 ince film kaplı altlıklar kullanılarak fotokatalitik degradasyona tabi tutulduğunda; 40 saat içerisinde çözeltinin siyanür konsantrasyonunda başlangıç değerine göre % 33,5 ‘lik azalma gözlemlenirken, 207 saat sonunda CN parçalanma yüzdesi % 47,3’e ulaşmıştır. Bu da parçalanmanın büyük çoğunluğunun ilk 40 saat içerisinde gerçekleştiğini göstermektedir.

- Başlangıç siyanür konsantrasyonu 1,79 g/l olan atık çözeltisi, Vanadyum katkılı TiO_2 ince film kaplı altlıklar kullanılarak fotokatalitik degradasyona tabi tutulduğunda; 24 saat içerisinde çözeltinin siyanür konsantrasyonunda başlangıç değerine göre % 65 ‘lik azalma gözlemlenirken, 178 saat sonunda CN parçalanma yüzdesi % 95’e ulaşmıştır. Bu da parçalanmanın büyük çoğunluğunun ilk 24 saat içerisinde gerçekleştiğini göstermektedir.

- Başlangıç siyanür konsantrasyonu 0,624 g/l olan atık çözeltisi, Erbiyum katkılı TiO_2 ince film kaplı altlıklar kullanılarak fotokatalitik degradesyona tabi tutulduğunda; ilk 16 saat içerisinde çözeltinin siyanür konsantrasyonunda başlangıç değerine göre % 30 'luk azalma gözlemlenirken, 138 saat sonunda CN parçalanma yüzdesi % 83'e ulaşmıştır. İlk 16 saatten sonra atık çözeltideki CN miktarı zamanla doğrusal olarak azaldığı gözlemlenmiştir.

- Başlangıç siyanür konsantrasyonu 0,65 g/l olan atık çözeltisi, Seryum katkılı TiO_2 ince film kaplı altlıklar kullanılarak fotokatalitik degradesyona tabi tutulduğunda; 260 saat sonunda CN bileşeninin % 55'inin parçalandığı gözlemlenmiştir. Atık çözeltisi içerisinde bulunan CN konsantrasyonunda başlangıç değerine göre ilk 35 saat içerisindeki parçalanma verimi % 10'un altında iken, 200 saat sonra CN parçalanma veriminin % 50'ye ulaştığı görülmüştür.

- Fotokatalitik parçalanma deneyleri sonuçlarına göre atık sularda bulunan Siyanürün fotokatalitik parçalanmasında Vanadyum katkılı TiO_2 ince filmlerin diğer katkı/katkısız TiO_2 ince filmlere göre daha verimli olduğu görülmüştür.

Malato ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada TiO_2 partikülleri kullanılarak endüstriyel boyutta solar fotokatalitik üniteler geliştirmişlerdir. Bu sistemde TiO_2 partikülleri süspansiyon şeklinde kullanılarak organik malzemelerin parçalanması sağlanmıştır. Bu çalışmada katkı/katkısız TiO_2 film kaplamalar CN⁻ gideriminde ilk defa kullanılmış ve katkı malzemesinin çeşidine göre % 95'e kadar CN⁻ parçalanmasında etkili olduğu görülmüştür.

Öneriler olarak, ileriki çalışmalarda; ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan katkı malzemesi türü ve katkı oranında yapılacak değişiklikler ile fotokatalitik parçalanma olayının ozon (O_3) atmosferi altında gerçekleştirilmesinin atık sularda bulunan siyanürün fotokatalitik yöntemle gideriminde daha kısa sürede daha etkili parçalanma verimi elde edilmesine katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Almquist, C. B., & Biswas, P. (2002). Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity. *Journal of Catalysis*, 212 (2), 145-156.
- Anonim (2003). Fotokatalizör ve uygulama alanları. *Standart Ekonomik ve Teknik Dergi*.
- Arpaç, E., Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., & Sayılkan, H. (2007). Photocatalytic performance of Sn-doped and undoped TiO₂ nanostructured thin films under UV and vis-lights. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1-2), 69-74.
- Bardakçı, S. (2007). *Sol-Jel yöntemi ile hazırlanan TiO₂ ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi*. Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Baycan, N. ve Akten, D. (2007). Güneş ışığı / Fe₃⁺ / TiO₂ prosesi ile sentetik atıksularda renk ve organik madde giderimi. 7. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Ekim, İzmir, 168-175.
- Chang, C. C., Chen, J. Y., Hsu, T. L., Lin, C. K. and Chan, C.-C. (2008). Photocatalytic properties of porous TiO₂/Ag thin films. *Thin Solid Films*, 516 (8), 1743-1747.
- Chiang, K., Amal, R., & Tran, T. (2002). Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Advances in Environmental Research*, 6 (4), 471-485.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 53-229.
- Duran, A., Monteagudo, J. M., San-Martin, I., Garcia-Pena, F., & Coca, P. (2007). Photocatalytic degradation of pollutants from Elcogas IGCC power effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 132-139.

- Efendiler, H. (2006). *TiO₂ ince filmleri ile kaplanmış yüzeylerin staphylococcus aureus'a karşı fotokatalitik bakterisidal etkilerinin incelenmesi*. EGE üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir.
- Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93, 341-357.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, 45, 4683–4690.
- Hermann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (1), 115-129.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1), 69-96.
- Hsu, C. L., & Sheu, D. C., (2004). Disinfection ability of TiO₂-containing coating. *Thesis for Master of Science Department of Bioengineering*, Tatung University, Taipei, Taiwan.
- İpekoğlu, Ü. ve Mordoğan, H. (1993). Altın üretim tesislerindeki siyanürün türleri, toksik etkileri ve atık barajındaki davranışı. *Madencilik, TMMOB Maden Müh. Odası Yayın Organı, Mart*, 32 (1), 37-46, Ankara.
- Kabra, K., Chaudhary, R., & Sawhney, R. L. (2004). Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7683-7696.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Fernandez, P., Coceres, J., Trincade, P., Oliveira, J.C., & Vincent, M. (2002). New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results. *Chemosphere*, 47 (3), 235-240.

- Matthews, R. V. (1993). Photocatalysis in water purification. problem and prospects in photocatalytic purification and treatment of water and air. *Elsevier Science Publishers*, 121-138.
- Mert, A. (2006). *Akrilat esaslı UV ışınlarıyla sertleşebilen reçinelerin Sol-Jel tekniğiyle modifiye edilerek dış dolgu malzemesi olarak kullanılması*. Marmara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1), 1-35.
- Monteagudo, J. M., Duran, A., Guerra, J., Garcia-Pena, F., & Coca, P. (2008). Solar TiO₂-assisted photocatalytic degradation of IGCC power station effluents using a Fresnel lens. *Chemosphere*, 71 (1), 161-167.
- Norcross, R., & Steiner, N. (1995). Degussa's peroxide proces, Mining Environmental Management, 7-8.
- Özpolat, B., Çavuşoğlu, T., Yılmaz, S., Büyükoçak, Ü. ve Günaydın, S. (2010). Clinical and Laboratory Evaluation of Anti-Microbial Efficacy of Photocatalysts. *Journal of Clinical and Analytical Medicine*.
- Özyıldız,F, (2006). *TiO₂ ince filmleri ile kaplanmış yüzeylerin escherichia coli'ye karşı fotokatalitik bakterisidal etkilerinin incelenmesi*. Ege Üniversitesi Doktora Tezi, İzmir
- Pedraza-Avella, J. A., Acevedo-Pena, P., & Pediqza-Rovas, J. E. (2008). Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO₂: An electrochemical approach. *Catalysis Today*, 133-135, 611-618.
- Robbins, G. ve Devuyst, E. (1995). 'Inco's SO₂/ Air Process'. Mining Environmental Management, Haziran, 8-9.
- Saito, M. (1998). TiO₂ photocatalyst Materials. *Tecnical Reports*, 28-31

- Sayilkan, F. (2007). *Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi*. İnönü Üniversitesi, Doktora Tezi, Malatya.
- Sayilkan, F., Asiltürk, M., Erdemoğlu, S., Akarsu, M., Sayilkan, H., Erdemoğlu, M., ve Arpaç, E. (2006). Characterization and photocatalytic propertise of TiO₂-nanosols syntesized by hydrothermal process at low temperature. *Materials Letters*, 60 (2), 230-235.
- Sayilkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E. ve Sayilkan, H. (2007). Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of Malachite Gren dye under UV and VIS-irradiation. *Journal of Hazardous Material*, 148 (3), 735-744.
- Scott, J. S. (1989). An overview of gold mining effluent treatment. *Proceeding of "Gold Mining Effluent Treatment" Seminar Compte-Rendu*, 15-16 Şubat, Ontario, Kanada.
- Sichel, C., Cara, M., de Tello, J., Blanco, J., & Fernández-Ibáñez, P. (2007). Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: Fusarium species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (1-2), 152-160.
- Smith, A., & Mudder, T. (1991). The chemistry and treatment of cyanidation wastes. *Mining Journal Books*.
- Sparrow., G. J., & Woodcock, J. T., (1988). Cyanide concentration, degradation, and destruction in mineral processing plants and effluents; Division of mineral products, CSIRO, MPC/M-035, Australia.
- Staunton, W. (1991). 'Treatment of gold mine waste containing cyanide' 'Fate of cyanide in the environment near mine tailings'. Australian Mineral Industries Research Association Limited (AMIRA), Kasım, 227.
- Taoda, T. (2008). Development of TiO₂ photocatalysts suitable for practical use and their applications in environmental cleanup. *Res. Chem. Intermed.*, 34 (4), 417-426.

- Three Bond. Tecnical News, (2004). “Titanium-oxide photocatalyst”, Three Bond Co., Ltd., 62, 1-8.
- Tike, B. (2007). *Titanyum dioksit süspansiyon ve ince filmleri ile bakteriyel giderim*. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Bitirme Tezi, Sivas.
- Tomás, S.A., Luna-Resendis, A., Cortés-Cuautli L.C., & Jacinto, D. (2009). Optical and morphological characterization of photo cataltic TiO₂ thin films doped with silver. *Thin Solid Films*, 518 (4), 1337–1340.
- Trapalis, C. C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Szatvanyi, A., & Gartner, M. (2003). TiO₂(Fe₃+) nanostructured thin films with antibacterial properties. *Thin Solid Films*, 43 (1-2), 186-190.
- Wattthanaarun, J., Pavarajarn, V., & Supaphol, P. (2005). Titanium (IV) oxide nanofibers by combined sol–gel and electrospinning techniques: preliminary report on effects of preparation conditions and secondary metal dopant. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (3-4), 240–245.
- Yıldız, A.Y. (2004). *Antibakteriyel uygulamalar için Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bitirme Tezi, İzmir