

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAR MADDE İÇEREN SULARIN HETEROJEN
FOTOKATALİTİK ARITIMINDA ZEOLİT YAPILI
PLAKALARIN KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

FERİT EMRE ADAKLI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYAR MADDE İÇEREN SULARIN
HETEROJEN FOTOKATALİTİK
ARITIMINDA ZEOLİT YAPILI
PLAKALARIN KATALİZÖR OLARAK
KULLANILMASI

FERİT EMRE ADAKLI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE
2015

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


**HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC
TREATMENT of DYE SOLUTIONS USING
MODIFIED ZEOLITE PLATES as
CATALYSTS**

FERİT EMRE ADAKLI
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC.PROF. DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE

2015

	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
---	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/06/2015 tarih ve 2015/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/06/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ferit Emre ADAKLI'nın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ.DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ



ÜYE

: PROF.DR. NİHAL BEKTAŞ



ÜYE

: DOÇ.DR. KORAY ÖZTÜRK



ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada; doğal kayaç minerallerden olan zeolit, heterojen fotokatalizör olarak geliştirilmiş ve foto-Fenton prosesi ile boyar madde içeren çözeltilerin arıtımında kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmada, Balıkesir/Bigadiç yöresine ait zeolit kayaç mineralleri, öncelikle yaklaşık 3cm×3cm×0.5cm ebatlarında kesilerek uygun plaka haline getirilmiştir. Plakalar daha sonra saf asetonda çözülmüş FeCl₃/zeolit oranlarına göre hazırlanmış çözeltiler yardımıyla Fe⁺³ ile modifiye edilmiş ve heterojen katalizör haline getirilmişlerdir. Sonrasında UVA ışınları veren 6 lambanın bulunduğu Pyrex kolon fotoreaktör sisteminde Acid Orange 7 (AO7) boyar maddesi içeren çözeltilerin gideriminde heterojen foto-Fenton reaksiyonları ile, plakalar foto katalizör olarak test edilmiştir. AO7 boyar madde çözelti konsantrasyonları fotometrik absorbans verileri ölçülerek incelenmiş ve renk giderim verimleri belirlenmiştir.

Heterojen foto-Fenton proses parametreleri olarak; pH, sıcaklık, H₂O₂ yükü, boyar madde konsantrasyonu ve Fe⁺³/zeolit (mg/g) yükleme oranları çalışılmıştır. Bu çalışmalarda optimum koşullar; 35⁰C, pH 3 ve 20 mmol H₂O₂ olarak tespit edilmiştir. Ayrıca zeolit üzerine yüklenen farklı demir oranları olarak hazırlanan 1/10 ve 1/20 (g/g) FeCl₃/zeolit aseton çözeltileri ile yapılan yükleme çalışmaları sonucunda sırasıyla 18.9 mg ve 9.6 mg Fe⁺³/g zeolit yükleme oranları bulunmuştur. Renk giderimi yanında ayrıca toplam organik karbon giderimi, 18.9 mg Fe⁺³/g zeolit yükleme oranındaki plakalar kullanılarak denenmiş ve giderim veriminin %20.6 olduğu bulunmuştur.

Fe⁺³ çözeltisi ile modifiye edilmiş zeolit kayaç plakaların proste tekrar kullanım verimi incelenmiş ve aynı plakaların Fe⁺³ yükleme yapılmadan tekrar kullanımında renk giderim veriminin önemli ölçüde düştüğü gözlenmiş, yeniden Fe⁺³ yüklendikten sonra ise verimin ilk kullanıma göre daha da arttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Doğal zeolit, Fotokatalizör, Heterojen foto-Fenton, Acid Orange 7 (AO7).

SUMMARY

In this study, the natural zeolite rock minerals was developed as heterogeneous photocatalysts and was investigated for the treatment of dye solutions by using the photo-Fenton process.

In experimental studies, zeolite rock minerals originated from Balıkesir/Bigadiç region was primarily cut to about 3cm x 3cm x 0.5cm dimensional size and was transformed into the appropriate plate. Plates were then modified with Fe⁺³ containing solutions which were prepared in pure acetone according to the weight ratio of FeCl₃/Zeolite and became heterogeneous catalysts. Then, the rock plates were tested as a photocatalyst for the removal of Acid Orange 7 (AO7) containing dye solutions by heterogeneous photo-Fenton reaction process using a Pyrex column photoreactor system surrounded by the 6 UVA irradiating lamps assembly. Color removal efficiencies of AO7 dye solutions was examined by measuring the maximum absorbance values using a spectrophotometer and was determined as concentration percentage.

pH, temperature, H₂O₂ dosage, the dye concentration, and Fe⁺³/zeolite (mg/g) loading rates were performed and followed as Heterogeneous photo-Fenton process parameters. The optimum conditions were then determined as following; 35⁰C, pH 3 and 20 mmol H₂O₂. Iron loading studies were carried out in a shaker using 1/10 and 1/20 (g/g) FeCl₃/zeolite ratios in acetone and amount of iron loaded onto the zeolite was found as 18.9 and 9.6 mg/g Fe⁺³/zeolite, respectively. On the other hand for mineralization studies total organic carbon removal was performed using catalysts with 18.9 mg/g Fe⁺³/zeolite loading ratio and removal efficiency was found as %20.6.

Reuse efficiency of Zeolite rock plates modified with Fe⁺³ solutions was also examined in the process and the color removal efficiency was seen to drop off significantly on using same plates without Fe⁺³ loading. But the same plates were then remodified with Fe⁺³ solutions for 2nd and 3rd run and the color removal efficiencies were increased further compared to the first run.

Key Words: Natural Zeolite, Photocatalyst, Heterogenous photo-Fenton, Acid Orange 7 (AO7).

TEŞEKKÜR

BaŐta, y¼ksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiğbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu ęalıŐmanın oluŐmasının yolunu ağan danıŐmanım Doç. Dr. H.Cengiz YATMAZ'a,

Ve g¼stermiŐ olduğu desteklerinden dolayı sevgili eŐim Huri ADAKLI, annem Semiha ADAKLI ve babam Bedri Tahir ADAKLI'ya en iğten teŐekk¼rlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Tekstil Sektörü ve Atıksu Sorunu	3
2.1.1. Boyar Maddeler	5
2.1.1.1. Bazik Boyar Maddeler	5
2.1.1.2. Asit Boyar Maddeler	5
2.1.1.3. Direkt Boyar Maddeler	5
2.1.1.4. Dispers Boyar Maddeler	6
2.1.1.5. Reaktif Boyar Maddeler	6
2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri	6
2.2.1. Homojen Süreçler	8
2.2.1.1. Ozon	8
2.2.1.2. Ozon/UV	9
2.2.1.3. Ozon/Hidrojen Peroksit	10
2.2.1.4. Hidrojen Peroksit/UV	10
2.2.1.5. Hidrojen Peroksit/Fe ⁺² (Fenton)	11
2.2.1.6. Hidrojen Peroksit/Fe ⁺² /UV (Foto-Fenton)	13
2.2.1.7. Ultrases	13
2.2.2. Heterojen Süreçler	13
2.2.2.1. Yarı İletkenler	13

2.2.2.2. Kil Mineralleri	14
2.2.2.2.1. Zeolit	16
2.3. Arıtma Teknolojilerinde Doğal Minerallerin Kullanımı	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1. Deneysel Çalışma	23
3.2. Deneyselerde Kullanılan Materyaller	23
3.2.1. Katalizör	23
3.2.2. Zeolit Plakaların Fe ⁺³ Yükleme Çalışmaları	24
3.2.3. Foto Reaktör	26
3.2.4. Asit Boyar Madde	27
3.2.5. Diğer Kimyasallar	28
3.2.6. Kullanılan Laboratuvar Ekipmanları	28
3.3. Renk Giderim Analiz Yöntemi	29
3.4. Fe ⁺³ Analiz Yöntemleri	30
3.4.1. Potasyum Tiyosiyanat (KSCN) Analiz Yöntemi	30
3.4.2. Sülfö Salisilik Asit (SSA) Analiz Yöntemi	31
4. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME	32
4.1. pH Kıyas Çalışması	32
4.2. Sıcaklık Kıyas Çalışması	34
4.3. H ₂ O ₂ Yüğü Kıyas Çalışması	35
4.4. Boya Konsantrasyonu Kıyas Çalışması	36
4.5. Fe ⁺³ /Zeolit Oranı ve Tekrar Kullanım Kıyas Çalışması	37
4.6. Mineralizasyon Verimi	40
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	42
5.1. Öneriler	44
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	50

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
$Fe^{+3}-Fe^{+2}$: Demir elementinin iki farklı iyonu
$FeCl_3$: Demir Klorür
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
OH^{\bullet}	: Hidroksil Radikali
OH^-	: Hidroksil İyonu
SO_3H^-	: Sülfonik Asit Kökü
$COOH^-$: Organik Asit Kökü
O_3	: Ozon
ZnO	: Çinko Oksit
TiO_2	: Titanyum Dioksit
CO_2	: Karbon Dioksit
H_2O	: Su
O_2	: Oksijen
Fe_2O_3	: Demir III Oksit
WO_3	: Wolframmat
V_2O_5	: Vanadat
MoO_3	: Molibdat
MoS_2	: Molibden Sülfür
SiC	: Silisyum Karbür
Al	: Alüminyum
Mg	: Magnezyum
Si	: Silisyum
Na	: Sodyum
N	: Azot
S	: Kükürt
Ca	: Kalsiyum
Li	: Lityum
K	: Potasyum
Ba	: Baryum

Sr	:	Stronsiyum
NH ₄	:	Amonyum
NH ₂	:	Amin
HNO ₃	:	Nitrik Asit
μ	:	Mikro
⁰ C- ⁰ K	:	Sıcaklık Birimleri (Santigrat ve Kelvin)
T	:	Sıcaklık
pH	:	Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
hν	:	Yüksek Voltaj
mL	:	Mililitre
L	:	Litre
ppm	:	Litrede bulunan miligram hacim birimi
mm	:	Milimetre
nm	:	Nanometre
mmol	:	Milimol (Molaritenin Binde Biri)
M	:	Molarite
kHz	:	Kiloherz
mHz	:	Megahertz
g	:	Gram
W	:	Watt
C ₀ -C _t	:	Belirli Zaman Dilimindeki Konsantrasyon Değeri
λ	:	Lamda - Işık Dalga Boyu
R ²	:	Standart Sapma
SH	:	Merkaptan
AO7	:	Acid Orange 7 Boyası
Abs.	:	Absorbans
Alk.	:	Alkali
BOİ	:	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Conc.	:	Konsantrasyon
Dk.	:	Dakika
KOİ	:	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KSCN	:	Potasyum Tiyosiyanat
SSA	:	Sülfo Salisilik Asit

T.Alk.	:	Toprak Alkali
TOK	:	Toplam Organik Karbon
UVA	:	Dalga Boyu 315-400 arasında olan mor ötesi ışın kaynağı
UVC	:	Dalga Boyu 200-280 arasında olan mor ötesi ışın kaynağı
Z	:	Zeolit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Zeolitlerin Kafes Yapısı.	16
3.1: Ham ve Fe ⁺³ Yükleme Yapılmış Zeolitler.	25
3.2: Pyrex Kolon.	26
3.3: Pyrex Kolon ve UVA Lamba Düzeneği.	27
3.4: AO7 Boyasının Konsantrasyon Absorbans Grafiği.	29
3.5: KSCN Metodu İle Fe ⁺³ Analizi Konsantrasyon Absorbans Grafiği.	30
3.6: %10SSA Metodu İle Fe ⁺³ Analizi Konsantrasyon Absorbans Grafiği.	31
4.1: pH Kıyas Çalışması Renk Giderim Verim Grafiği.	33
4.2: Başlangıç pH'sı 10 Olan Reaksiyonun Zamanla pH Değişim Grafiği.	34
4.3: Sıcaklık Kıyas Çalışması Renk Giderim Verim Grafiği.	35
4.4: H ₂ O ₂ Yüğü Kıyas Çalışması Renk Giderim Verim Grafiği.	36
4.5: AO7 Boyası Konsantrasyonu Kıyas Çalışması Renk Giderim Verim Grafiği.	37
4.6: İki Farklı Fe ⁺³ Yüğülenmiş Katalizörlerin Renk Giderim Verim Kıyas Grafiği.	38
4.7: Zeolit Katalizörün Tekrar Kullanım Verim Grafiği.	39
4.8: AO7 Boya Çözeltisinin Zamana Göre Renk Değişimi.	41

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>TabloNo:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: İleri Oksidasyon Prosesleri.	7
2.2: Doğal Zeolitlerin Oluşumu.	18
3.1: Balıkesir/Bigadiç Zeoliti Kimyasal Analizi.	24
3.2: Fe ⁺³ Yükleme Miktarları.	25
3.3: AO7 Boyasının Kimyasal ve Moleküler Formülü.	28
4.1: Heterojen Foto-Fenton Reaksiyonu Sonrası TOK Giderim Verimleri.	40

1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artışla beraber yer küremizde silsile ile sorunlar oluşmuştur. Arz-talep dengesindeki düzensizlikler talebin karşılanmadığı coğrafyalardan karşılanabildiği coğrafyalara doğru bir nüfus göçü doğurmuştur. Dolayısıyla kentleşme ve arkasından kent sorunlarını gündeme getirmiştir. Doğal kaynaklar hızla tükenmiş sanayileşme ve enerji ihtiyacı ile birlikte çevresel sorunlar oluşmuştur. Atıkların niteliği ve oranı gittikçe tehlikeli bir boyuta ulaşmıştır.

Günümüzde teknoloji ilerledikçe atıkların içeriği, cinsi ve terkibi de tehlikeli bir boyuta ulaşmıştır. Bu tarz atıkların arıtılıp zararsız hale gelmesinden sonra alıcı ortama salınabilmesi için kullanılan konvansiyonel arıtma yöntemlerinin yetersiz kaldığı aşıkardır. Bu tarz tehlikeli atıkların zararsız hale getirilmesi amacıyla bazı ileri arıtma teknikleri kullanılmakla beraber bu tekniklerin bir çoğunun ya çok pahalı ya da sonrasında tekrardan uzaklaştırma problemi taşıyan başka bir cins atığa dönüştürme işleminden başka bir işlem olmadığı bilinmektedir.

Fakat bazı ileri arıtma yöntemleri, geniş kullanım alanlarına sahip olması ve yüksek verim sağlamaları dolayısıyla tercih edilmeye başlanmıştır. Bu ileri arıtma teknikleriyle, klorlu organik bileşikler, tüm kalıntı ilaç türleri, fenoller ve boyalar arıtılabilmektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyar kirleticiler, toksik etkileri dolayısıyla büyük tehlike arz etmektedirler. Bu nitelikte atıksular geleneksel yöntemlerle arıtılamamakla beraber bazı ileri arıtma teknikleri de boyar kirleticileri başka formlara dönüştürmektedir. Son zamanlarda kullanılan 'Fotokatalitik Oksidasyon' tekniği bu tarz kirleticilerin zararsız organik ürünlere dönüştürüldüğü ve boya türevlerinin çevrede oluşturduğu görsel kirliliğin bir çözümü olduğu bir ileri arıtma tekniği olarak literatüre geçmiştir.

Söz konusu fotokatalitik oksidasyon tekniklerinden olan Fenton tekniği, Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} iyonlarına silsile ile dönüşmesi ile oluşan hidroksil radikallerinin boyar kirleticiler üzerinde parçalayıcı etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte homojen Fenton proseslerinin reaksiyon ortamlarında demir tuzlarından

oluşan çamur oluşturma riskinden dolayı artık tercih edilmediği bu çamurların bertarafının sıkıntılı bir durum olduğu ve heterojen Fenton proseslerinin tercih edilmeye başlandığı söylenebilir.

Heterojen Fenton tekniklerinden en önemlisi, Zeolit kullanılarak uygulananıdır. Özellikle bu tezin deneysel kısmında Zeolit mineraliyle oluşturulan heterojen foto-Fenton proseslerinin ne kadar etkin olduğu anlatılacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil Sektörü ve Atıksu Sorunu

Genel olarak atıksular incelendiğinde, kirletici özellik bakımından en zararlı olanları boya kaynaklı olarak tekstil endüstrisinden oluşmaktadır [Vandevivere et al., 1998]. 1990'lı yıllarda atıksu deşarj kriterleri ile ilgili birçok ülkede çok ciddi bağlayıcı standartlar getirilmiştir. Geleneksel arıtma yöntemleri ile tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyar madde kaynaklı atıksuların arıtılması konusunda kısmen başarılı olabildiğinden arıtma teknolojilerinde ilave teknolojiler geliştirme konusunda çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir. Tekstil atıksularının arıtılmasında, boyar maddelerin yapısındaki çift bağların oksidasyon teknikleriyle parçalanması temel mantığı aranmaktadır [Aniş ve Eren, 1998].

Tekstil ürünlerinde boyama teknolojileri ürünün pazarlanması açısından önem arz etmektedir. Tekstil üretiminden pazarlama aşamasına gelen ürünlerin renklerinin dış ortam fiziksel şartlarına dayanımının yüksek olması tüketici açısından aranan bir özellik olsa da üreticilerin bu şartları sağlaması için ürettiği boyar maddelerin geleneksel arıtma yöntemleri ile arıtılamaz bir hale gelmesini sağlamıştır [O'Neill et al., 1999].

Son yıllarda artan çevresel duyarlılıklar sayesinde tüm ülkelerde oluşturulan standartlar gereği boyar maddelerin toksik etkilerinin yanında renkten kaynaklanan olumsuz görsel etkilerin de giderilmesi konusunda ortak bir kanaat oluşmuştur. [O'Neill et al., 1999]. Alıcı ortamlarda renkten kaynaklanan olumsuz durum ışık geçirgenliğini azalttığından dolayı ekosfer açısından riskli durumlar oluşturmaktadır [Aniş ve Eren, 1998].

Çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikte boyar madde çeşidi olduğundan bunların kirletici özellikleri de farklı olduğundan aynı oranda zararlı etki bırakmadıkları gibi alıcı ortamlarda kalıntı miktarları da o oranda farklılık arz etmektedir [Cooper , 1993].

Pamuklu tekstil ürünlerin boyanmasında reaktif boyar maddeler kullanılmakla beraber polyester ürünlerin boyanmasında dispers boyar maddeler kullanılmaktadır [Shore , 1998]. Tekstil endüstrisinden tüketicilerin talepleri açısından bakıldığında pamuklu ürünlerin üretiminin yüksek olması dolayısıyla kirletici olarak en çok

reaktif boyar maddelerden kaynaklanan atıksular oluşmaktadır [Vandevivere et al., 1998]. Dünyadaki tekstil ürünlerinin talebine bakarak üretimin ağırlıklı olarak pamuklu tekstil ürünleri olması dolayısıyla tüm boyar maddeler içerisinde diğer boyar maddelere kıyasla %60-70 oranında reaktif boyar madde kullanıldığını söyleyebiliriz [O'Neill et al., 1999].

Tüm dünyada 21 milyon ton pamuk için, 5 milyar m³ su kullanılmakta ve buna karşılık 120 bin ton reaktif boyar madde kullanılmaktadır. Bu boyar madde miktarı diğer boyar maddelerin %75'i kadardır [Web 1, 2015].

Tüm dünyada tekstil sektöründe boyama ve apreleme alanlarında meydana gelen bu gelişmeler sonucunda geleneksel yöntemlerle arıtılamayan nitelikte atıksular oluşmuştur. Bununla birlikte arıtma teknolojilerinde gerekli ek önlemler alınması elzem hale gelmiştir [Correia et al., 1994]. Boyama ünitesi, diğer tekstil proseslerine nazaran oldukça fazla miktarda atıksu kaynağı olan bir ünedir. Bu prosesten kaynaklanan atıksular özellikle ürünlerin yıkanması sonucu oluşan banyo kalıntı sularıdır. Dolayısıyla oluşan bu atıksular kesinlikle fikse olmamış boyar maddelerden oluşmaktadır [Grau , 1991].

Boyama prosesi esnasında boyarmaddelerle birlikte kullanılan çeşitli kimyasallar, çok tehlikeli karakterde atıksu oluşturmakta olup, bu atıksular geleneksel arıtma yöntemleri ile arıtılamamaktadırlar.

Son 20 yıldır gelişen sektörle beraber bir çok ileri arıtma yöntemi ile, oluşan tehlikeli ve toksik atıklar arıtılabilmektedir. İleri arıtma tekniklerinin avantajlı olanları olduğu kadar her birinin kendi içinde dezavantajlı yönleri bulunmaktadır. Özellikle genel itibariyle bu tekniklerin ekonomik olmaması sektörü olumsuz etkilemektedir. Her geçen gün arıtma teknolojilerinde yeni bilimsel çalışmalarla, ekonomik ileri arıtma teknikleri geliştirilmeye devam edilmektedir.

Özellikle heterojen foto-Fenton Oksidasyon tekniği, bu konuda umut vericidir. Çünkü heterojen süreçlerde kullanılan doğal mineraller hem ülkemizde hem dünyada bol miktarda bulunmaktadır.

2.1.1. Boyar Maddeler

Boyar maddeler prensip olarak içerdikleri kimyasal gruplara ve uygulama yerlerine göre gruplara ayrılırlar. Bazik, Asit, Direkt, Dispers ve Reaktif Boyalar olarak sınıflandırılabilir.

2.1.1.1. Bazik Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri yapısında olup katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Azot veya kükürt atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren elyaf lifleriyle bağlanırlar. Elyaf ve boyar madde ilişkisi iyoniktir. Boyar madde içerisinde yer alan katyon, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur [Başer ve İnanıcı, 1990].

2.1.1.2. Asit Boyar Maddeler

OH-, SO₃H-, COOH- gibi oksokrom grupları içerirler. Bu boyalar Na⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek ve derilerin boyanmasında kullanılırlar [Rys ve Zollinger, 1972]. Yıkama sonrası renk ve organik asit kirlilik parametresi oluşur.

2.1.1.3. Direkt Boyar Maddeler

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Suda çözünebilen türde boyar maddeler olarak direkt boyar maddeler boyanacak ürünlere herhangi bir işlem yapılmaksızın doğrudan doğruya çekilirler. Boyanacak ürünlerin bünyesinde kesinlikle kimyasal bir etki oluşturmazlar. Kağıt, deri, yün, ipek, naylon ve elyafın boyanmasında kullanılırlar [Başer ve İnanıcı, 1990].

2.1.1.4. Dispers Boyar Maddeler

Suda eser miktarda çözünebildiklerinden dolayı elyafa sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Dispers boyar maddeler, boyama işlemi sırasında boyanacak ürün üzerine difüzyon yolu ile çekilirler. Boyama, boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar [Başer ve İnanıcı, 1990].

2.1.1.5. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler boyanacak elyaf ile kimyasal reaksiyona girmektedir. Bu boyar maddeler kovalent bağ özelliğine sahip tek çeşit boyar maddedir. Küçük partikül özelliğine sahiptir. Bu özellik sayesinde elyaf bünyesine hızlı bir şekilde geçmektedirler. Suda kolay çözünme özellikleri sayesinde selülozun –OH, poliamidin –NH₂, protein esaslı liflerin –NH₂, SH (merkaptan) grupları ile gerçek kovalent bağlar oluştururlar. Ağırlıklı olarak selülözik elyafın boyanmasında kullanılan bu boyar maddeler, yün, ipek, orlon gibi ürünlerin boyanmasında da kullanılırlar [Başer ve İnanıcı, 1990].

2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

Oksidasyon proseslerinde oluşan ara ürün olan hidroksil radikalleri organik maddelerin parçalanmasında en önemli reaktiflerdir. [Glaze et al., 1993]. Hidroksil radikalleri (OH[•]), atıksularda bulunan birçok kirletici nitelik taşıyan madde ile herhangi bir seçicilik göstermeksizin reaksiyona girerler [Sedlak ve Andren, 1991]. Hidroksil radikalleri bu nedenle, alıcı ortamlarda ve geleneksel arıtma yöntemleri ile arıtılmayan dayanıklı sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar [Zepp et al., 1987].

Hidroksil radikalleri doğal ortamlarda güneşin meydana getirmiş olduğu ısısal değişimlere bağlı olarak farklı oranlarda değişim göstermektedir. Doğal ortamlarda oluşan nitrat ve nitrit dengesi de özellikle deniz ortamlarında önemli radikal etki gösterir. Hidrojen peroksit (H₂O₂) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli hidroksil radikali

kaynağıdır. Suda bulunan doğal hümik maddeler oksijeni güneş ışınlarının etkisi ile indirgeyerek oluşan birtakım radikaller, H_2O_2 oluşumuna neden olmaktadır [Cooper ve Zika, 1983]

Hidroksil radikalleri, seçici özelliklerinin az olmasının avantajı ile oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirirken ozon, H_2O_2 ve UV ile kıyaslandığında daha kabiliyetlidirler. Hidroksil radikallerinin oluşumu için hidrojen peroksit ve UV etkilerinden faydalanılmakla beraber her ikisinin birlikte kullanıldığı ileri oksidasyon proseslerinin oksidasyon becerisi çok yüksektir [Topudurti et al., 1993]

Oksidan miktarı, pH, temas süresi ve ışık şartları ileri oksidasyon proseslerinin etkinliğini dolaylı olarak etkilemektedirler. Çok hızlı oksidasyon yeteneklerinin yanında, kirletici konsantrasyonlarının miktarı konusunda çok etkilenmemeleri avantaj teşkil etmekle beraber kullanılacak hidrojen peroksit ve ozon gibi reaktiflerin emniyet şartlarının tesis etme adına dezavantajlı yönleri bulunmaktadır. Söz konusu her iki reaktif madde için de tehlikeli ve kontrolü güç maddeler diyebiliriz [Kochany ve Bolton, 1992].

İleri oksidasyon proseslerine örnek olarak; ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, O_3 ile oksidasyon, Fenton ve Fenton-benzeri reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon, UV ışınının birlikte kullanımıyla oksidasyon verilebilir. Aşağıdaki tabloda ileri oksidasyon prosesleri gösterilmektedir [Parsons, 2004].

Tablo 2.1: İleri oksidasyon prosesleri.

Oksidasyon Prosesleri	Açıklama
Homojen Süreçler	
O_3	Ozon
O_3/UV	
O_3/ H_2O_2	
UV/ H_2O_2	
H_2O_2/Fe^{+2}	Fenton
$H_2O_2/Fe^{+2}/UV$	Foto-Fenton
Heterojen Süreçler	
Heterojen Süreçler/Yarı İletkenler (TiO_2 , ZnO)	Fotokataliz
Heterojen Süreçler/Killi Mineraller	Heterojen Foto-Fenton

İleri Oksidasyon Prosesleri tekstil sektöründe KOİ, TOK ve renk gideriminde kullanılmaktadır.

İleri oksidasyon proseslerinden biri olan fotokatalitik oksidasyon prosesi; doğal güneş ışığından ya da bir UV lambasından sağlanan UV ışınları ile oksijen ve fotokatalizörden oluşan sistemin kimyasal reaksiyon sonucunda organik ve inorganiklerin parçalanıp yok edilmesi işlemidir.

Fenton reaksiyonlarında Fe^{+2} iyonları, Fenton-benzeri reaksiyonlarında var olan Fe^{+3} iyonlarına göre H_2O_2 'e ilgisi daha yüksek olduğundan reaksiyon daha hızlı gerçekleşir. Bununla beraber UV ışınının kullanılması ile organik maddenin tam mineralizasyonu sağlanır [Parsons, 2004]. UV ışın kaynağının etkili olmasında ana neden OH^{\bullet} radikallerinin oluşmasını arttırarak yükseltgenen Fe^{+3} iyonlarının tekrar Fe^{+2} iyonlarına dönüşmesini sağlamasıdır [MingChun et al., 2004].

Hidrojen peroksit ve ozon gibi reaktiflerin kararsız oluşları dolayısıyla hem yüksek işletme maliyeti oluşturmaları, hem de güvenlik zafiyeti oluşturabilme riskinden dolayı arıtma teknolojileri arasında dezavantajlı sayılabilir.

İleri oksidasyon prosesleri olan heterojen süreçler de, bir yardımcı katalizör (Yarı iletken veya Killi Mineraller) vasıtasıyla bozunumun hızlandırılması amaçlanır. Fotokatalitik heterojen süreçler ekonomik olmaları dolayısıyla en çok tercih edileni ve en cazip olanıdır.

2.2.1. Homojen Süreçler

2.2.1.1. Ozon

Atıksularda renk olarak olumsuz etki gösteren kirleticilerin arıtılabilmesinde etken olan ozon, direkt olarak proses çıkış suyuna dozlama yapılabilmesine olanak sağladığı gibi biyolojik arıtma çıkışına da dozlanabilmektedir. Ozon, kararsız hale getirilen oksijen atomlarının oksijen molekülü ile reaksiyona sokularak üretildiği gibi kuru hava veya saf oksijenden UV ışına veya corona - discharge gibi metotlar ile üretilmekle beraber, pahalı olmasına rağmen, üretimin kolay olmasından dolayı oksijenden ozon üretimi daha fazladır.

Ozon, boyar madde içeren atıksuların nötr pH değerlerinin altındaki pH değerlerinde boyar madde moleküllerinin yapısındaki çift bağlarla seçici olarak reaksiyona girmektedirler. Yapılan çalışmalarda pH değerinin 8 ve üzeri olması bu dezavantajı ortadan kaldırmaktadır. Hidroksil radikallerinin bu pH değerlerinde

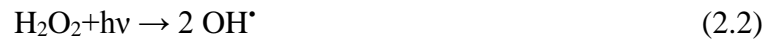
oluşma miktarının arttığı tespit edilmiştir. Bu pH değerlerinde seçici olmadan organik madde ile reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu durum pH değerlerinin önemini ortaya koyar. Farklı kirletici türleri ile yapılan çalışmalarda hidroksil radikallerinin farklı ve geniş aralıklı pH değerlerinde oksidasyon kapasitelerinin olduğu tespit edilmiştir [İnce et al., 2001].

Atıksu bünyesinde bulunan yüzey aktif maddeler ozon tüketimini ve de renk giderim hızını olumlu olarak etkilemektedir. Gaz-sıvı faz ayrımı kolay olan bazı kirletici boyar maddeler üzerinde bu yüzden ozonun giderim kapasitesi yüksektir. 35°C'nin üzerindeki atıksu sıcaklığı ozonun oksijene ayrışma hızını arttırdığının bilinmesinden dolayı 35°C sıcaklığın altındaki sıcaklık değerlerinde ozonlama ile renk giderimi daha etkili olacaktır [İnce et al., 2001].

Ozon kirletici boyar madde ile gaz-sıvı faz ara yüzeyinde reaksiyona girdiğinden faz ayrımı kolay olan boyalar için giderim performansında etkilidir. Bu sebeple, kimyasal yapıları çok basit de olsa dispers boyaların suda çözünmesi zor olmasından dolayı ozonla renk giderim oksidasyonu çok yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Asit, direkt ve reaktif boyar maddeler suda kolay çözümlerinden ozonla renk giderimi gerçekleştirilmektedir [İnce et al., 2001].

2.2.1.2. Ozon/UV

Ozonla birlikte UV radyasyonuna maruz bırakılan atıksuların oksidasyonu daha yüksek olmaktadır. Ortamda öncelikle hidrojen peroksit oluşmaktadır. Daha sonra hidrojen peroksitin fotolizi sonucu ortamda hidroksil radikali oluşmaktadır. Bu durum UV radyasyonunun etkisi ile daha hızlı gerçekleşir.



Oluşan hidroksil radikallerin sayesinde renk giderimi maksimum olacaktır. Ozon ve UV radyasyonunun birlikte kullanıldığı hazır ticari prosesleri tedarik etmek mümkündür. [Arslan ve Balcıoğlu, 2000].

2.2.1.3. Ozon/Hidrojen Peroksit

Hidrojen peroksit ozonla birlikte kullanıldığında hidroksil radikallerinin oluşumunu olumlu etkilemektedir. Fakat yüksek dozda kullanılan hidrojen peroksit bu radikallerin oluşumunu bozucu etki göstermektedir. Ozon ve hidrojen peroksit uygulamalarının yapıldığı, hidrojen peroksit konsantrasyon miktarının sonucu etkilemediği durumlarda söz konusudur. Özellikle büyük ölçekli atıksu arıtma tesisleri buna örnek olarak verilebilir [Arslan ve Balcıoğlu, 2000].

2.2.1.4. Hidrojen Peroksit/UV

Hidrojen peroksit veya UV radyasyonu tek başına boyar madde renk giderimi üzerinde etkili değildir. Renk gideriminde temel şart hidroksil radikali oluşumu olduğundan hidrojen peroksitin UV radyasyonu ile birlikte kullanılması daha etkili radikal oluşumunu tetikler. Organik maddeler UV radyasyonu ile parçalansa da kompleks atıksular da, UV radyasyonu tek başına yeterli gelmemektedir. Dolayısıyla her ikisinin birlikte kullanıldığı ve hidroksil radikallerinin oluştuğu prosesler boyar madde kirletici özelliklerinin oksidasyonunda etkili olmaktadır. Endüstrilerde bununla ilgili kesikli veya kesiksiz prosesler geniş kullanım alanı bulmaktadır [Arslan ve Balcıoğlu, 2000].

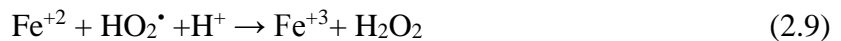
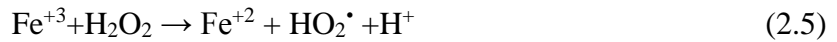


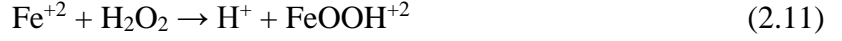
Direkt, asit, bazik ve reaktif boyar maddelerin H₂O₂/UV tekniği ile yüksek hızla giderildiği, dispers boyar maddelerin suda çözünme zorluğundan dolayı ve pigmentlerin ise etkili bir şekilde bu yöntemle giderilemediği bilinmektedir. Fakat düşük pH ve yüksek sıcaklık proses parametrelerinde bu olumsuz durumun giderilebildiği tespit edilmiştir. Bu proses şartlarında hidrojen peroksit dozlama tekniğinin zorluğu ile birleştirildiğinde bu başlık altında anlatılan oksidasyon tekniği pahalı bir teknik olmaktan öteye gitmemektedir [Arslan ve Balcıoğlu, 2000].

2.2.1.5. Hidrojen Peroksit/Fe⁺² (Fenton)

Atıksu arıtımında ekonomik olması nedeniyle biyolojik prosesler tercih edilmesine karşın giderilmesi geleneksel yöntemlerle mümkün olmayan toksik ve kalıcı özellikte organik atıksular BOİ parametresinin düşük olması nedeniyle biyolojik proses görevini ifa edememektedir. Bu atıksular için koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorbsiyonu, hava ile sıyırma gibi fiziko-kimyasal arıtma teknikleri etkili olsa da söz konusu arıtılması zor organik atıkların başka tür atıklara dönüşmesi ve taşıma problemleri dolayısıyla yine uygun teknikler olarak kullanılmamaktadırlar. Bu sebeple biyolojik arıtma öncesi ileri arıtma tekniklerinin uygulanması elzem hale gelmektedir. Organik yük ve toksisiteyi azaltma noktasında ileri oksidasyon teknikleri, elektro-kimyasal oksidasyon potansiyeline sahip radikal oluşumuna elverişli olduğundan kullanıla gelmişlerdir. Hidroksil radikalleri seçici olmadıklarından tüm organik ve toksik organik atıklarla reaksiyona girerek son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluştururlar [Martinez et al., 2003].

Fenton bir ileri oksidasyon prosesi tekniği olmakla beraber, 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından keşfedilen bu proses, 1960'lardan sonra bir oksidasyon prosesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Fenton prosesi, Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Reaksiyon asidik şartlar altında gerçekleşir. Bu muhteşem reaksiyon sonucu yine hidroksil radikalleri oluşmaktadır [Garrido-Ramirez et al., 2010], [Gallard ve De Laat, 2001], [Walling, 1975].





3 Demir iyonu, hidrojen peroksiti kataliz ederek hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlar. Bu radikaller çok kompleks bir reaksiyon zinciri şeklinde gerçekleşir. Yukarıda yer alan reaksiyonlar bu durumu anlatmaktadır.

Fenton proseslerinde pH kirleticilerin degradasyon ve oksidasyonu konusunda çok etkili bir parametredir. Birçok çalışmada, çoğunlukla optimum pH olarak 3 bulunmuştur [Neyens ve Baeyens, 2003]. Yüksek pH konsantrasyonlarında Fenton prosesinin etkisi zayıflamaya başlar.

Kullanılan Fe^{+2} iyonu konsantrasyonu Fenton reaksiyonunun gerçekleşmesinde çok önemli faktörlerdendir. Yüksek Fe^{+2} iyonu konsantrasyonu Fenton reaksiyonunu olumsuz etkilediği bilinmektedir. Ve reaksiyon sonrası çözülmüş demir iyonları ve demir tuzları oluşumu risk teşkil eder [Garrido-Ramirez et al., 2010], [Gallard ve De Laat, 2001], [Walling, 1975].

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla oluşan hidroksil radikaller ile birlikte kirleticilerin parçalanma hızı artar. Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu hem hidroksil radikalleri ile ters reaksiyon doğurur hem de reaksiyon sonrası kalan kalıntı suyun KOİ parametresinin yükselmesine neden olmaktadır [Kang et al., 2000].

Fenton prosesinde sıcaklık parametresi için optimum sıcaklığın 35°C olduğu yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir [Tekbaş et al., 2008].

Fenton prosesi bir çok alanda kullanılmaktadır. Buna örnek olarak, fenol ve türevlerinin gideriminde [Çokay ve Şengül, 2006], patlayıcılardan arta kalan toksik kirleticilerin gideriminde [Liou et al., 2003], anilin ve türevlerinin gideriminde [Anotai et al., 2006], karbon tetrakloridin gideriminde [Teel ve Watts, 2002], metil tert-bütül eter gideriminde (Oktan arttırıcı) [Xu et al., 2004] gibi örnekler verilebilir. Bununla birlikte bir çok sektörde kirleticilerin gideriminde Fenton prosesi kullanılmaktadır (Tekstil, Kağıt ve Yağ Sanayi).

2.2.1.6. Hidrojen Peroksit/Fe⁺²/UV (Foto-Fenton)

Fenton reaksiyonu, Fe⁺² iyonları H₂O₂ ile bozunarak hidroksil radikallerinin oluşması prensibine dayanır. Fe⁺²'nin Fe⁺³'e tam dönüşmesinden sonra karanlık ortamda radikal üretimi yavaşlar fakat UV varlığında ise, Fe⁺³ yükseltgenerek yeniden Fe⁺² iyonlarını oluşturur. Bu şartlar altında zincirleme hidroksil radikali oluşturmak mümkündür. Bu zincirleme reaksiyon foto-Fenton olarak zikredilir [Tekbaş et al.,2008].

2.2.1.7. Ultrases

Kavitasyon temeline göre çalışan bir prosestir. Akustik, hidrodinamik, optik ve partikül kavitasyon olmak üzere dört çeşit kavitasyon bulunmakadır. Hidrodinamik ve akustik kavitasyon, kimyasal reaksiyonlar üzerinde etkilidir. Hidrodinamik kavitasyon çeşidi, bir sıvının hidrolik ekipmanların içerisinde geçirilmesi ile oluşturulur. Akustik kavitasyon ise ultrasesin temelini teşkil eder. 16 kHz ile 100 MHz arasında ses dalgalarının su ortamında oluşturduğu kavitasyon şeklindedir. Oluşturulan ses dalgalarının sebep olduğu mikro kabarcıklar, çok küçük zaman aralıklarında çok büyük miktarda enerji açığa çıkartarak su molekülünün herhangi bir kimyasal madde veya ışık şiddetine gerek kalmadan parçalanarak oksidasyon radikallerinin oluşması ve bu radikaller vasıtası ile giderim mekanizması temeline dayanır. Oluşan radikallerin başında yine hidroksil radikalleri gelir. Reaksiyon sonrası kalıntı ve çökelti kalmaz [İnce et al., 2001].

2.2.2. Heterojen Süreçler

2.2.2.1. Yarı İletkenler

Yarı iletken partiküllerin UV radyasyonu vasıtası kirleticilerin fotokatalitik olarak bozunmasında önemli bir prosestir. Bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında yaygınca kullanılır. Fotokatalitik sistem, süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır [Bahnemann et al., 1991].

Birçok metal oksid yarı iletken olarak bilinir. Fotokatalitik bozunma prosesi için TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 ve SiC gibi çok sayıda madde; giderimi ve oksidasyonu çok zor olan bir çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında katalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içerisinde bu proseslerde kullanılan en uygun yarı iletkenin, TiO_2 olduğu tespit edilmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kapasiteye sahiptir [Mehos ve Turchi, 1993].

UV radyasyonu etkisiyle yarı iletkende elektron boşlukları oluşur. Hidroksit iyonları ile su molekülleri oluşan bu elektron boşlukları vasıtasıyla, TiO_2 yüzeyine adsorblanırlar. Çok geniş pH aralıklarında, TiO_2 'in elektron boşluklarına adsorplanan hidroksit iyonları OH^* radikalleri oluşturmak üzere oksidasyon kapasitesini artırır [Turchi ve Ollis, 1990].

TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır; Sulu ortamda süspansiyon halinde veya kuvars kum, cam, aktif karbon vb. gibi destek materyallerde birleşik şekilde olmak üzere. Desteklenmiş birleşik TiO_2 kullanımının etkinliği, süspansiyon TiO_2 tekniğine göre daha düşük oksidasyon özelliği taşıdığı bilinse de süspansiyon TiO_2 'in reaksiyon ortamından geri kazanılması için ilave ekipman ve enerji gereksinimi dolayısıyla immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspansiyon halinde TiO_2 kullanımına göre daha uygundur. [Haarstrick et al., 1996].

Buna ilave olarak hem immobilize TiO_2 , hem de Fenton süreçleri de her iki proses de denenmiştir. Buna örnek olarak Jihyun ve arkadaşlarının yaptığı çalışma örnek olarak gösterilebilir. Çalışmada TiO_2 destekli karbon nano tüp kullanılarak Fenton prosesi oluşturulmuş ve Metilen Mavisi giderimi denenmiştir [Jihyun ve Eunsung, 2014]. Yine Ruales ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada TiO_2 desteği ile bir foto-Fenton süreci oluşturulmuş ve kent atıksularında bulunan E.Coli bakterisi için bir giderim çalışması yapılmıştır [Ruales et al., 2014]. Her iki çalışmada da giderim verimleri kayda değerdir.

2.2.2.2. Kil Mineralleri

Doğada bulunan killer, fiziksel ve kimyasal yapılarının benzersiz oluşu dolayısıyla bir çok alan ve sektörde kullanılmaktadırlar. Özellikle arıtılması güç, toksik karakter taşıyan ve biyolojik bozunma güçlüğü olan kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılması ve tamamen parçalanması alanlarında bu minerallerin kullanılması

Çevre Mühendisliği ana bilim dalı olarak ilgi çekicidir. Özellikle Tekstil ve İlaç Sanayi olarak oluşan atıksuların karakterizasyonu incelendiğinde, kirletici tipi olarak bu sektörlerdeki atıklar bu duruma örnek olarak verilebilir.

Özellikle Bentonit ve Zeolit mineralleri yaygın olarak kullanılan minerallerdendir. Ülkemiz de bu minerallerin önemli bir kaynağı sayılabilir.

Kil mineralleri çok farklı karakterizasyon sergiledikleri için kendi içinde sınıflandırmaya tabi tutulmuşlardır. Kil mineralleri karmaşık bir mineral dizisine sahip olmaları ve içeriklerindeki katyonların varlığı, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı birçok şekilde sınıflandırılmışlardır. Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, buldukları ortamlarına göre muhtelif yazarlar tarafından sınıflandırılmıştır. R.E. Grim'in "Applied Clay Mineralogy" isimli kitabında çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapılmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıda verilmiştir:

i) Amorf olanlar: Allofon grubu

ii) Kristalin olanlar:

- İki tabakalı tipler (levhavi yapılar bir adet silis tetraederi tabakası ile bir adet alüminyum oktaederi tabakasından ibarettir).
 - Eşboyutlu olanlar : Kaolin grubu kaolinit, dikit, nakrit.
 - Uzamış olanlar: Halloysit grubu
- Üç tabakalı tipler
 - Genişleyen şebeke yapılı olanlar:
 - Eşboyutlu olanlar: Montmorillonit grubu: montmorillonit, sasonit.
 - Uzamış olanlar: Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.
 - Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar: İllit grubu, Mika grubu (Zeolit).
- Düzenli karışık tabakalı tipler (farklı tiplerin münavebeli tabakalarının düzenli istifleri): Klorit grubu
- Zincir yapılı tipler: Atapuljit, sepiolit, paligorsikit [Grim, 1962].

Malayoğlu'nun sınıflandırması da aşağıdaki gibidir:

- Kaolin Grubu
- Smektit (Montmorillonit, Bentonit) Grubu
- Mika Grubu (Zeolit)

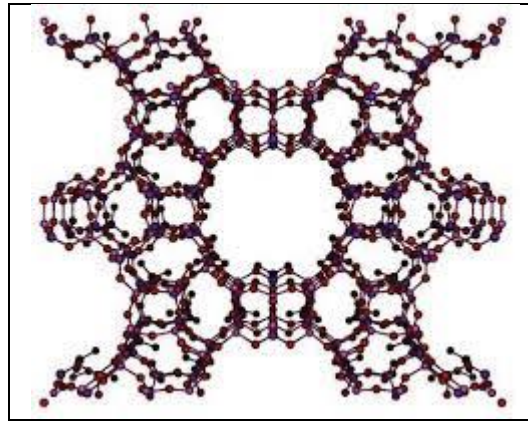
- Klorit Grubu
- İllit Grubu [Malayoğlu, 1992].

2.2.2.2.1. Zeolit

Zeolitler, çok yaygın kullanım alanlarının olması ve pazar potansiyellerinin varlığına karşın birçok alanda daha yeni kabul görmeye başlamış bir mineraldir. Zeolitler, doğada büyük rezervler halinde bulunması, çıkarılıp işletilmesi ve nakliyesi diğer mineral ve kayalara göre daha kolay ve ucuzdur. Buna rağmen doğal zeolitlerin istenilen yapıda ve kimyasal özellikte olmamaları dolayısıyla dünya pazarında tam yerini alamamıştır. Sonuçta bu durumdan dolayı yapay zeolitlerin kullanım alanı, saflık derecelerinden dolayı daha geniştir.

Türkiye büyük rezervlere sahip olmasına rağmen, tesbit edilen bölgelerin rezervleri, teknolojik özellikleri tam olarak araştırılmamıştır.

Zeolitler genel kafes yapılarında alüminyum, silisyum ve oksijen, gözenek yapılarında ise birkaç çeşit katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silisyum ve alüminyum atomları bir oksijen atomu ile birbirlerine bağlanmışlardır. Bu durum zeolitın kafes yapısını oluşturur [Web 2, 2015]. Şekil 2.1'de zeolitın kafes yapısı görülmektedir [Web 3, 2015].



Şekil 2.1: Zeolit'in kafes yapısı.

Zeolitın kelime manası "kaynayan taş" demektir. Isıl işleme patlaması ve değilması nedeniyle bu isim verilmiştir. Hem alkali ve hem de toprak alkali metallerin oluşturduğu silikatlardandır. Mineral olarak 18.yy.'dan bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, bir çok laboratuar tekniklerinin geliştirilmesi sayesinde ancak

1930'larda çözümlenebilmiştir. Kafes yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki farklılıklara göre;



genel formülü ile ifade edilirler. Burada M^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} ve Sr^{+2} olur [DPT, 1996].

- Zeolit'lerin Oluşumu

Doğal zeolit yataklarının oluşumu, ortamlarına göre altı grupta toplanmıştır:

- i) Suyu tuzlu kapalı göllerin volkanik malzeme ile reaksiyonu sonucu oluşan zeolit yatakları,
- ii) Tatlı veya tuzlu açık göllerin volkanik malzeme ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan zeolit yatakları,
- iii) Kıyıda veya derin deniz ortamlarında denizin volkanik malzeme ile reaksiyonu sonucu oluşan zeolit yatakları,
- iv) Düşük ısılı gömülme metamorfizması sonucunda, alüminyum ve silisyum içeren sedimentasyon tabakaları ile ya da volkanik malzeme ile oluşan zeolit yatakları,
- v) Hidrotermal suların alüminyum ve silisyum içeren sedimentasyon tabakalarına etkisi sonucu, bu malzemenin bozulması sonucu oluşan yataklar,
- vi) Genellikle 2. zaman tortulları arasında görülen ve kökenlerinin volkanik olup olmadığının belirlenemediği, deniz veya göl ortamında oluşan zeolit yatakları [Köktürk, 1995].

Tablo 2.2: Doğal zeolitlerin oluşumu.

Oluşum Tipi	Sıcaklık (°C)	Cinsi
Derin Deniz Çökeltileri	4-50	Filipsit, Klinoptilolit, Analsim
Bozunma		Filipsit, Klinoptilolit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve Tuzlu Göller	20-50	Gismodin Fojasit, Gonaidit, Natrolit, Analsim
Süzülen Yeraltı Suları (Bazik Tefra)		Holandit
Süzülen Yeraltı Suları (Asidik Tefra)		Filipsit, Şabazit, Erionit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Sığ Gömülme Diyajenezi (Düşük Isılı Hidrotermal)	25-100	Skolesit, Holandit, Stilbit
Derin Gömülme Diyajenezi (Orta Isılı Hidrotermal)	100	Lamonit, Analsim
Düşük Metamorfizma	200	Warakit, Yugovaratit, Analsim
Primer Magmatik		Analsim

- Doğal Zeolit'lerin Potansiyeli

Dünya zeolit üretiminin yaklaşık % 60'ı Küba tarafından yapılmaktadır. Diğer ülkeler; Japonya, ABD, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Dünya zeolit tüketimi yılda 750.000 ton olup, bu tüketimin % 70'i deterjanlarda, % 10'u katalizör ve adsorban üretiminde, % 8'i desikant (nem çekici) üretiminde, % 12'de diğer alanlardadır [Köktürk, 1995]. Türkiye'de Balıkesir-Bigadiç, Manisa-Gördes, Kütahya, İzmir, Bolu, Nevşehir-Kapadokya gibi yörelerde zengin zeolit yatakları vardır [Çetinel, 1993].

- Zeolit'lerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarını sağlamıştır. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özellikleri sayesinde kullanım alanları, kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir [DPT, 2001].

- i) Kirlilik Kontrolü

İyon değiştirme, geniş gözenek yapısı ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde kullanım önem arz etmektedir. Bu amaçla sudaki radyoaktif atıkların tutulmasında, atık sulardaki metal iyonlarının, boyar kirleticilerin ve azot bileşiklerinin tutulmasında, baca gazlarının adsorplanmasında, petrol sızıntılarının temizlenmesinde, çöp depolamada ve oksijen üretiminde zeolitler kullanılmaktadır [DPT, 2001].

- ii) Enerji

Enerji ihtiyacının artması nedeniyle günümüzde nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya başlanmıştır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır. Enerji sektöründe zeolitler kömür gazlaştırma azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gaz saflaştırma, karbondioksitin uzaklaştırılmasında, güneş enerjisi üretiminde ısı

değiştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır [DPT, 2001].

iii) Tarım ve Hayvancılık

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek, içeriğini kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Doğal zeolitler gübreleme ve toprak hazırlanmasında gübre taşıyıcısı olarak, tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcısı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [DPT, 2001].

iv) Madencilik ve Metalürji

Zeolitler madencilikte, maden yataklarının aranmasında ve metalurjide bazı ağır metallerin tutulmasında kullanılmaktadır [DPT, 2001].

v) Diğer Kullanım Alanları

Kağıt sektörü, inşaat sektörü, sağlık sektörü, deterjan sektörü gibi pek çok alanda kullanımı söz konusudur. Zeolitler kağıt üretiminde katkı maddesi olarak, inşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektöründe ise fosfatların yerine kullanılmaktadır [DPT, 2001].

2.3. Arıtma Teknolojilerinde Doğal Minerallerin Kullanımı

Heterojen süreçlerde bentonit minerali ile yapılmış çalışmaları zikretmek gerekirse, Xu T. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, bentonit Demir ve Alüminyum ile yüklenerek sentezlenmiş foto-Fenton prosesi oluşturularak Azokarmin B boyası giderimi denenmiştir. UV işletme maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle bu çalışmada güneş ışığı ile reaksiyon oluşturulmuş olmasına karşın, 0.6 g/l katalizör, 80 mg/l boya konsantrasyonu ve 20 mmol H₂O₂ desteği ile %99.3 renk ve %73.9 TOK giderimi gerçekleştirilmiştir [Xu et al., 2014].

Yine, Kun-hong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, MoS₂ yarı iletkeni ile sentezlenen bentonitle yapılan çalışmada, Metil Turuncu boyasının giderimi üzerine

heterojen proses oluşturulmuştur. Asidik ortamda 450⁰C'de sentezlenen katalizör 4:1/MoS₂:Bentonit oranı ile oluşturulan proseste, 0.1 g katalizör, 20 mg/L boya konsantrasyonunu %88 oranında gidermiştir. Optimum koşulların 20⁰C ve pH 2 olduğu tespit edilmiştir [Kun-hong et al., 2012].

Gao ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise, demir ile yükleme yapılmış bentonit minerali ile Rhodamin B boyası üzerinde yapmış oldukları giderim çalışmasında bentonitin arıtma teknolojilerinde ekonomik değer taşıdığını tespit etmişlerdir. Görünür ışık kaynağı olarak LED ile oluşturulan proseste klasik foto-Fenton süreci ile yüksek absorpsiyon verimi elde etmişlerdir [Gao et al.,2014].

Yine Barreca ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, demir ve bentonit yüklemesi yapılarak sentezlenen jel boncuklarla yapılan çalışmada oluşturulmuş foto-Fenton prosesleri ile, atıksularda bulunan E.Coli Bakterisi giderimi denenmiş, %100 dezenfeksiyon sağlanmıştır. Sentezlenen jel boncuklarının reaksiyon sonrası tekrar Fenton prosesi verimi verdiği tespit edilmiştir [Barreca et al.,2014].

Heterojen süreçlerde zeolit minerali ile yapılmış birçok spesifik çalışma mevcuttur. Bunlardan bahsetmek gerekirse, Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, alkali ortamda deneyler yapılmış olup, TiO₂ heterojen foto katalizörü yardımıyla kullanılan TiO₂ konsantrasyonunun yüksek olduğu, fotokatalitik reaksiyonlarda bu yarı iletkenin yetersiz kaldığı koşullar olabildiği tespit edilmiştir. TiO₂ katalizörünün kapasitesini arttırmak amacıyla Na-Zeolit partikülleri reaksiyonda kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada optimum koşulların Bazik Mor 10 boyasının giderilmesi için, verimin yüksek olduğu bulunmuş ve optimum koşulların %20 TiO₂, 600⁰C, pH 9-10 ve 5333 mg/L Na-Zeolit olduğu tespit edilmiştir [Wang, et al., 2008].

MacDonald ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da, laboratuvar ortamında sentezlenen Amonyum-Zeolit, Sodyum-Zeolit ve Hidrojen-Zeolit formlarıyla yapılan foto-Fenton oksidasyonu bazik ortamda formaldehit giderimi üzerinde deneyler yapılmış ve Hidrojen-Zeolit foto oksidasyonunun giderim veriminin yüksek olduğu bulunmuştur [MacDonald et al., 2014].

Kasiri ve arkadaşlarının yaptığı foto-Fenton çalışmasında, Asit Mavi 74 boyasıyla giderim çalışması yapılmış optimum koşulların pH 5, 21.4 mmol H₂O₂ ve 0.5 g/l Zeolit olduğu bulunmuştur. Boya üzerinde giderim veriminin yüksek olduğu ve tekrar ardışık çalışmalarda Fenton veriminin yükselmesi için ne gibi parametrelerden yararlanmak konusunda sonuçlar alınmıştır. Her ardışık çalışma için

reaksiyon ortamına eser miktarda Fe^{+3} iyonu geçtiği belirlenmiştir [Kasiri et al., 2008].

G.Olmos ve arkadaşları, foto-Fenton oksidasyon süreçlerinde kullanılan UVA ve UVC ışın kaynakları ile güneş ışığı kaynağının kıyas çalışmalarını yapmış, nötr pH ortamında güneş ışığı kaynağı ile oluşturulan foto-Fenton proseslerinin Zeolit minerali ile veriminin yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla beraber reaksiyon ortamına önemsiz miktarlarda Fe^{+3} iyonu geçtiğini belirlemişlerdir [G.Olmos et al., 2012].

Cihanoğlu ve arkadaşları, Asetik Asit giderimi için, X ışını analizi kullanarak kimyasal olarak ne tür bir zeolit kullanmaları gerektiği konusunda bir çalışma ortaya koymuş, Si/Al oranı 42, %8.5 Fe^{+3} içeriği olan zeolitin en iyi zeolit olduğunu bulmuşlardır. Ortaya koydukları çalışmada Asetik Asit için optimum koşulların, 0.2 g Katalizör, 333⁰K sıcaklık, 8.35 mmol H_2O_2 , pH 4 ve 0.1 g/dm³ Asetik Asit olduğunu bulmuşlardır. Giderim veriminin %50.5 olduğu ortaya çıkmıştır [Cihanoğlu et al., 2015].

Aleksic ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da, homojen ve heterojen süreçler arasındaki fark ortaya konmuş ve bir organik boya olan Reaktif Mavi 137 boyasının giderim verimi üzerine sonuçlar almışlardır. Homojen Fenton süreçlerinde reaksiyon ortamında kalıntı demir çamurları ve demir tuzları oluşmakta heterojen süreçlerde bu tarz sıkıntıların olmadığını görmüşlerdir. Heterojen süreçlerde iyon takviyesi de minimize edilmektedir. Her iki süreç için de UV ışını etkisinin reaksiyonu olumlu etkilediği konusunda sonuçlar almışlardır [Aleksic et al., 2010].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneysel Çalışma

Geleneksel arıtma metotları ile arıtılması güç ve pahalı olan tehlikeli ve toksik nitelikte atıklardan olan tekstil sektörü atıksuları için, ileri oksidasyon proseslerinden olan heterojen foto-Fenton prosesi, temel proses olarak kullanılmıştır.

Heterojen proseste fotokatalizör olarak Bigadiç/Balıkesir yöresinden elde edilen zeolit minerali modifiye edilerek kayaç plakalar halinde kullanılmıştır. Zeolit mineralinin plaka olarak fotoreaktörde kullanılması ve tekrardan kullanıma hazır hale getirilmesi kolay bir mineraldir.

3.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

3.2.1. Katalizör

Çalışmamızda, ülkemiz Balıkesir ili, Bigadiç ilçe yöresinde çıkartılan zeolit minerali ile çalışılmıştır. Bigadiç zeoliti, Klinoptilolit türü zeolittir. Krem-Gri-Beyaz renkte olan zeolit, kırılğan olup milimetrik olarak kesilmesi zor olsa da belirli bir forma sokulabilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, Balıkesir/Bigadiç zeolitinin kimyasal analizi Tablo 3.1'de verilmiştir [Kara et al., 2004].

Tablo 3.1: Balıkesir/Bigadiç zeoliti kimyasal analizi.

Oksitler (Ağırlık %)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Alk./T.Alk.
73.68	11.52	1.88	5.69	1.70	4.0	1.26	0.88
Katyonlar (Ağırlık %)							
Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	
29.34	5.41	0.26	2.43	1.01	2.03	0.97	

Belli bir forma sokulması, kırılğan olması dolayısıyla zor olan Bigadiç zeolitiyle yapılan çalışmada, mermer kesme testeresi ile belirli ebatlarda plakalar hazırlanmıştır.

3.2.2. Zeolit Plakaların Fe⁺³ Yükleme Çalışmaları

Doğal kaynağından kayaç yapılar olarak elde edilen zeolit mineralleri, yaklaşık 30×30×5 mm boyutlarında bir seri olarak mermer testeresi ile kestirilip Fe⁺³ yükleme işlemi için yıkanarak hazır hale getirilmiştir. Ortalama ağırlıkları belirlenen zeolit plakalar FeCl₃ ile yükleme işlemi için literatürde yer alan yöntemler ile modifiye edilmiştir [Komlosi et al., 2007], [Li et al., 1998].

Fe⁺³ yükleme işlemi için 1/20 ve 1/10 FeCl₃/zeolit oranlarında 400 mL'lik beherde 100 mL'lik aseton çözeltisinde FeCl₃.6H₂O kimyasal stok maddesinden tartılarak Fe⁺³ yükleme çözeltisi hazırlanmıştır. Her bir yüklemede 3 adet zeolit plaka bu çözelti ortamına konularak çalkalayıcıda 1 saat çalkalanmış ve 120⁰C'de 1 saat kurutulmuştur. Bu işlem ardarda 3 kez tekrarlanarak, kurutma sonrası zeolitler alüminyum folyoya sarılarak dondurucuda kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonunda zeolitler foto-Fenton reaksiyonu için hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan zeolit plaka katalizörler üzerine çeşitli oranlarda yapılan Fe⁺³ yükleme sonuçları Tablo 3.2'de verilmiştir. Görüldüğü üzere 1/10 oranında zeolit plakalar üzerine daha yüksek Fe⁺³ yüklemesi yapılmıştır.

Tablo 3.2: Fe⁺³ Yükleme Miktarları.

FeCl ₃ /Z (g/g)	Fe ⁺³ /Z (mg/g)
1/20	9.6
1/10	18.9

Çalışmanın ön parametre deneylerinde yalnızca 1/20 oranında Fe⁺³ yükleme yapılmış 3 adet zeolit plaka kullanılmıştır.

1/10 ve 1/20 oranları ile yüklenmiş zeolit katalizörlerin heterojen foto-Fenton renk giderim verimleri karşılaştırılmış ve Fe⁺³ miktarının ağırlıkça fazla olduğu 1/10 yükleme oranı ile TOK giderim verimi incelenmiştir. Sadece bu çalışma öncesinde, zeolit bünyesine adsorplanan asetonun uçurulması amacıyla zeolitler etüvde 36 saat 120⁰C'de kurutulmuştur. Akabinde dondurarak kurutma işlemi tekrarlanmıştır.

Ham ve Fe⁺³ yükleme yapılmış zeolitler Şekil 3.1 'de görülmektedir.



Şekil 3.1: Ham ve Fe⁺³ Yükleme Yapılmış Zeolitler.

3.2.3. Foto Reaktör

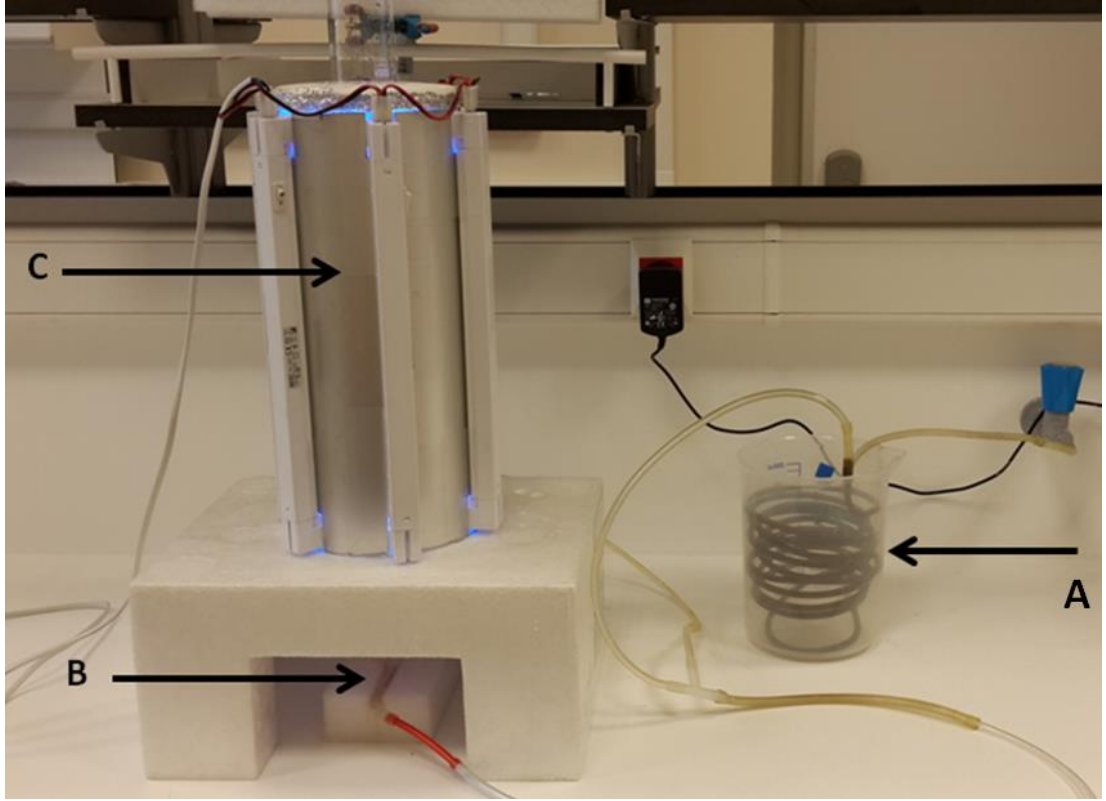
Soğutma amaçlı hava girişi olan Pyrex cam kolon kullanılan fotoreaktör, içine hegzagonal biçimde 6 adet UVA lamba bulunan silindir bir haznenin ortasına yerleştirilmiştir. Kolon ve UVA lambaları arasında da soğutma amaçlı hava girişleri bulunmaktadır.

Şekil 3.2'de görüldüğü üzere, Pyrex cam kolon içerisinde teflon ile bağlanmış Fe^{+3} ile yüklenmiş zeolit plakalar görülmektedir.



Şekil 3.2: Pyrex Kolon.

Şekil 3.3'de ise kolon reaktörün, içinde UVA lambaları bulunan silindir içine yerleştirilmiş şekli görünmektedir (C). Kullanılan UVA lambalar Philips TL Pro 8W-840 tipindedir. A'da kolon içerisine giren havayı soğutmaya yarayan bakır düzenek yer almaktadır. B'de ise soğuyan havanın kolon yapı içerisine giriş yaptığı kısım görülmektedir.



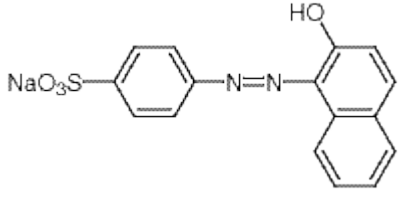
Şekil 3.3: Pyrex Kolon ve UVA Lamba Düzeneği.

3.2.4. Asit Boyar Madde

Deneylerde kullanılan Acid Orange 7 (AO7) boyar maddesi, Tokyo Chemical Ind.Co.Ltd. şirketince üretilmiş, CI-15510 seri numaralı tekstil boyasıdır. Asit boyalar atıksu niteliği olarak renk ve organik asit türevi kirletici özellik taşırlar.

AO7 boyasının kimyasal ve moleküler formülü Tablo 3.3'de verilmiştir [Web 4, 2015].

Tablo 3.3: AO7 boyasının kimyasal ve moleküler formülü.

Kimyasal Formül	Moleküler Formül
$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ (M.W. 350.32)	

3.2.5. Diğer Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda aşağıda listesi yer alan diğer kimyasallar kullanılmıştır;

- Iron III Chloride Hexahydrate / Riedel De Haen
- Acetone / JT Baker
- Sülfirik Asit / %97 / Riedel De Haen
- Sodyum Hidroksit / Riedel De Haen
- Hidrojen Peroksit / Fluka
- KSCN / Fluka
- SSA / Merck

3.2.6. Kullanılan Laboratuvar Ekipmanları

Deneyisel çalışmalarda aşağıda listesi yazılı laboratuvar ekipmanları da kullanılmıştır;

- Deiyonize Su Cihazı (Millipore)
- pH Metre (Orion Star A211)
- Etüv (Mikrotest TT104)
- Karıştırıcı-Isıtıcı (Velp)
- Spektrofotometre (Hach Lange DR2800) TOK Analizörü (Hach Lange IL550)
- Hassas Terazı (Kern ABJ / 220-4M)
- Çalkalayıcı (Heidolph Unimax 1010)

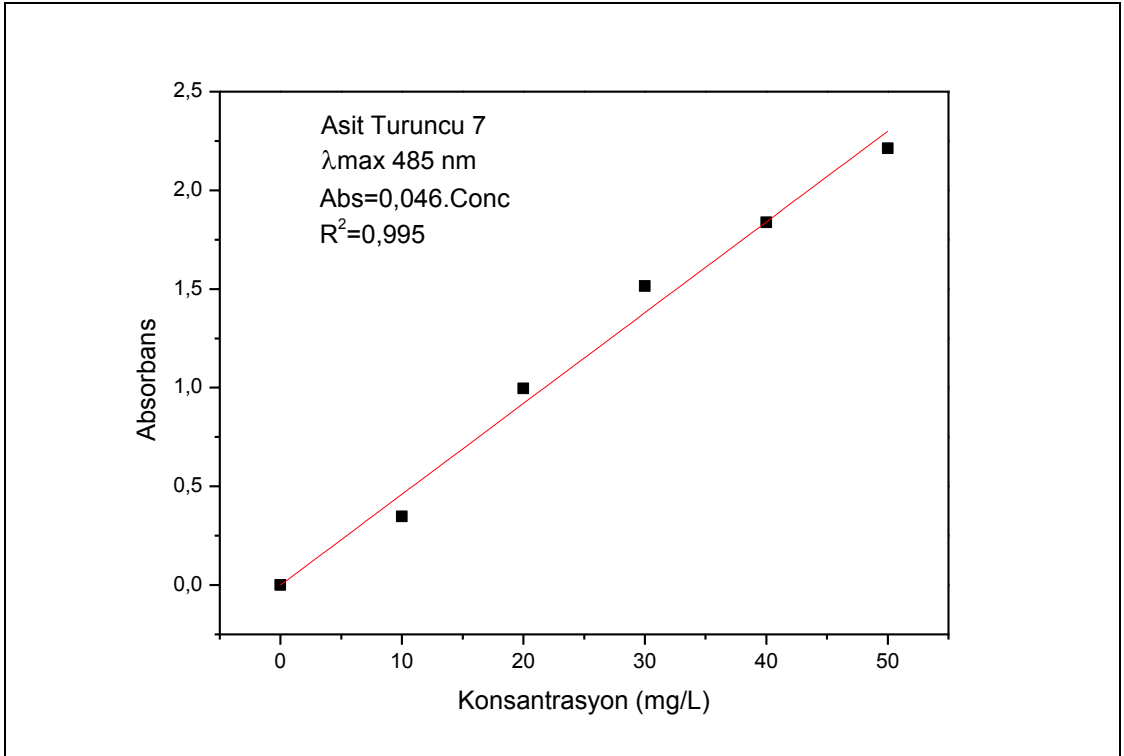
3.3. Renk Giderim Analiz Yöntemi

AO7 boyasının istenilen konsantrasyonlarda hazırlama işlemi daha önceden hazırlanan 1000 mg/L ana stok çözeltilerden ayarlanarak yapılmıştır.

AO7 boyasının sırasıyla, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/l çözeltiler konsantrasyonları kullanılarak en yüksek absorban dalga boyu olan 485 nm'de kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Deneysel ortamda yapılan tüm heterojen fotokatalitik oksidasyon proseslerde deney süresi boyunca her 15 dakikada bir örnek alıp spektrofotometrede absorban ölçümü yapılmıştır. Alınan bu örnekler için aynı zamanda hem pH, hem de sıcaklık değerleri not edilmiştir.

Reaksiyonlarda ölçülen absorban değerlerine göre renk giderim verimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$Verim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$



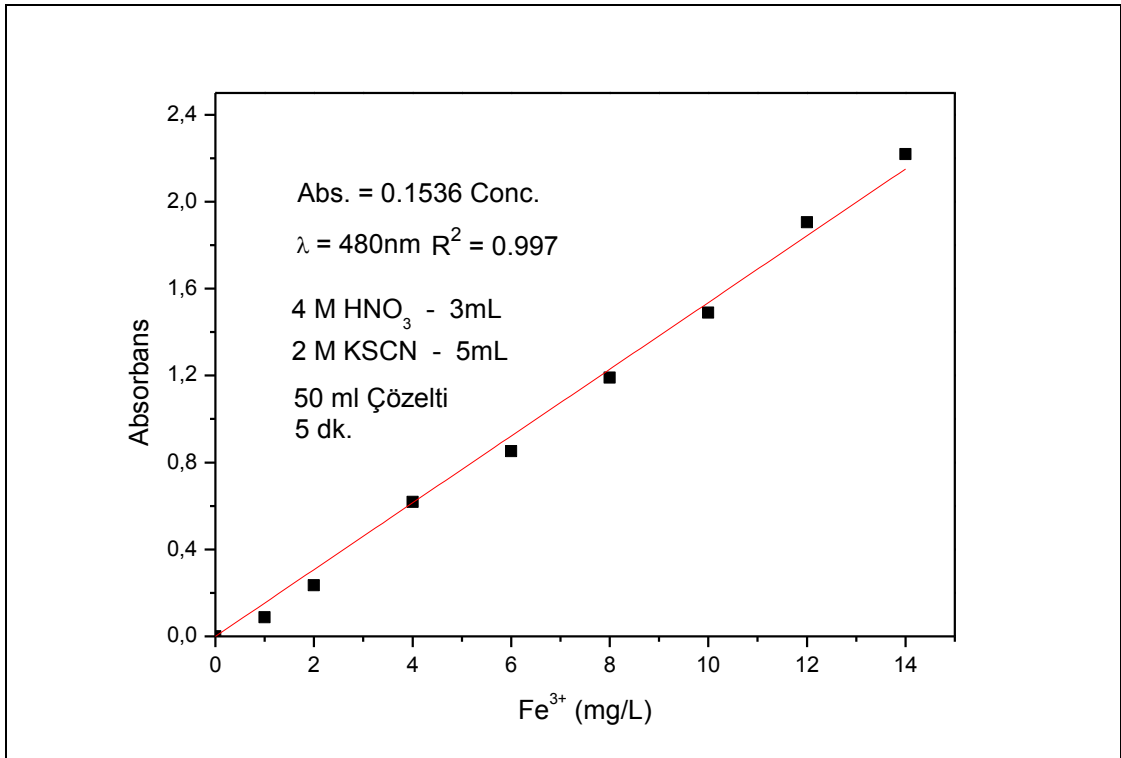
Şekil 3.4: AO7 boyasının konsantrasyon absorban grafiği.

3.4. Fe³⁺ Analiz Yöntemleri

Zeolit üzerine yüklenen Fe³⁺ miktarları iki farklı yöntemle analiz edilmiştir. Düşük konsantrasyonlar için Potasyum Tiyosiyanat (KSCN) ve daha yüksek konsantrasyonlar için Sülfö Salisilik Asit (SSA) yöntemi kullanılmıştır.

3.4.1. Potasyum Tiyosiyanat (KSCN) Analiz Yöntemi

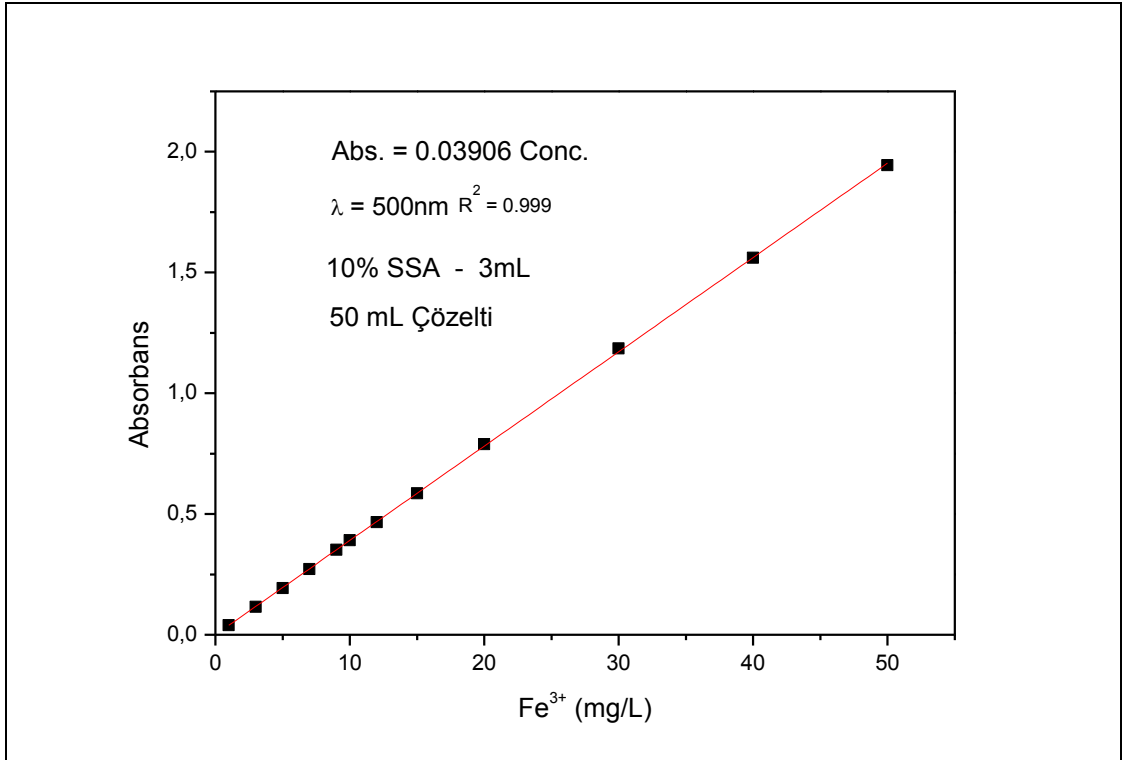
Bu analiz yöntemi Fe³⁺ iyonunun Potasyum Tiyosiyanat ile verdiği reaksiyon prensibine dayanmaktadır ve reaksiyonun gelişimi fotometrik prensip ile izlenmiştir. Reaksiyonda 4M HNO₃ (Nitrik Asit) çözeltisi (3 mL) ve 2M KSCN çözeltisi (5 mL) kullanılarak 50 mL'lik hacimlerde çalışılmıştır. Oluşan renk yoğunluğu spektrofotometrede 480 nm dalga boyunda ölçülmüştür. 5 dakika içerisinde ölçülen absorbans değerleri ile oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5: KSCN Yöntemi ile Fe³⁺ analizi konsantrasyon absorbans grafiği.

3.4.2. Sülfo Salisilik Asit (SSA) Analiz Yöntemi

Bu analiz yöntemi Fe^{+3} iyonunun Sülfo Salisilik Asit (SSA) ile verdiği reaksiyon prensibine dayanmaktadır ve reaksiyonun gelişimi fotometrik prensip ile izlenmiştir. Reaksiyonda 3 mL %10 SSA kullanılarak 50 mL'lik hacimlerde çalışılmıştır. Oluşan renk yoğunluğu spektrofotometrede 500 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri ile oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6: SSA yöntemi ile Fe^{+3} analizi konsantrasyon absorbans grafiği.

4. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada, Fe^{+3} yüklü zeolitin katalizör olarak kullanılması ve heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile AO7 boya çözeltisinin renk ve TOK giderim verimi incelenmiştir. Sırasıyla, pH, sıcaklık, H_2O_2 yükü ve değişen boya konsantrasyonu parametreleri çalışılmıştır. Ayrıca farklı Fe^{+3}/Z yükleme oranları ve katalizörün tekrar kullanım verim çalışmaları yapılmıştır. Her bir parametre çalışması için ilk defa demir yüklenmiş zeolit katalizörleri kullanılmıştır.

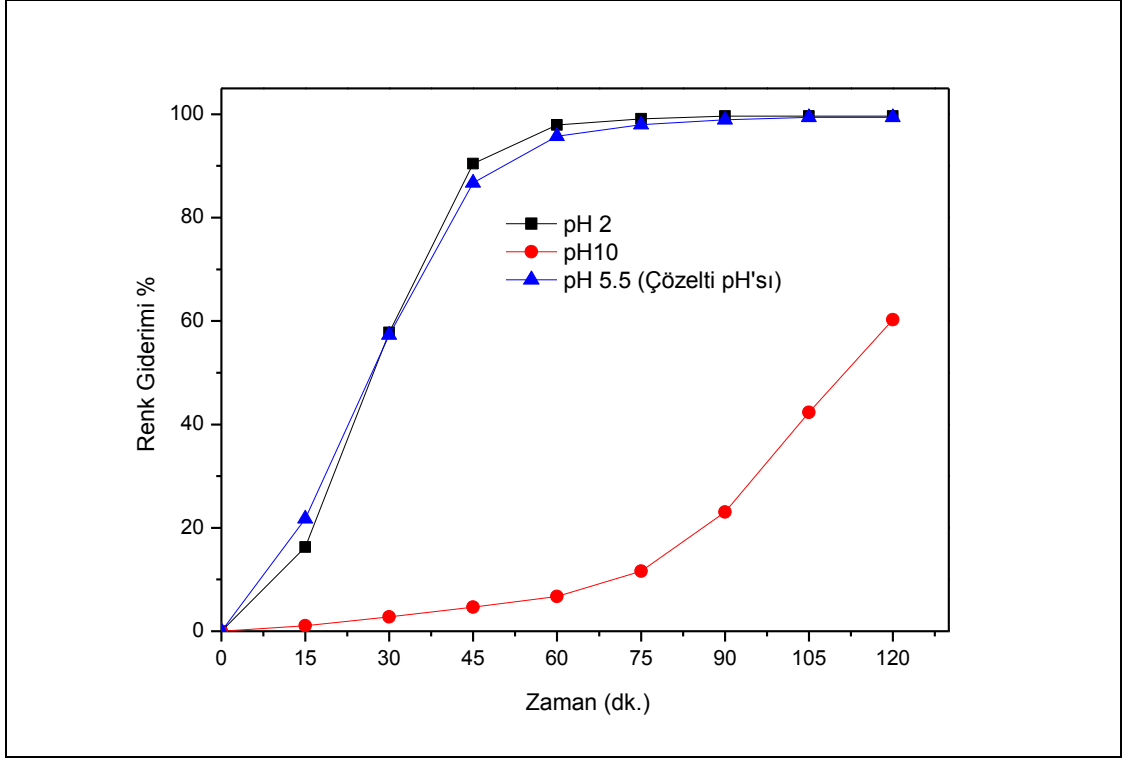
Çalışmanın son aşamasında mineralizasyon verimi TOK analizi ile izlenmiştir. Çalışmalar kendi parametreleri dışında çözelti pH'sı, $35^{\circ}C$, 15 mmol H_2O_2 yükü ve 50 mg/L AO7 boya çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1. pH Kıyas Çalışması

Bu deneysel çalışmada 9.6 mg/g Fe^{+3}/Z oranı ile yüklenmiş katalizörler kullanılmıştır. Üç farklı pH değeri; pH 2, pH 10 ve pH 5.5 (çözelti pH'sı) çalışılmıştır. pH ayarlamaları için 0.1M Sülfirik Asit ve 0.1M NaOH kullanılmıştır. Diğer değerler $35^{\circ}C$, 15 mmol H_2O_2 yükü ve çözelti AO7 konsantrasyonu 50 mg/L olarak alınmıştır. Her pH çalışmasından sonra kullanılan zeolit katalizörleri tekrar demir yükleme çalışmasına tabi tutulmuştur. Şekil 4.1'de renk giderim grafiği görülmektedir.

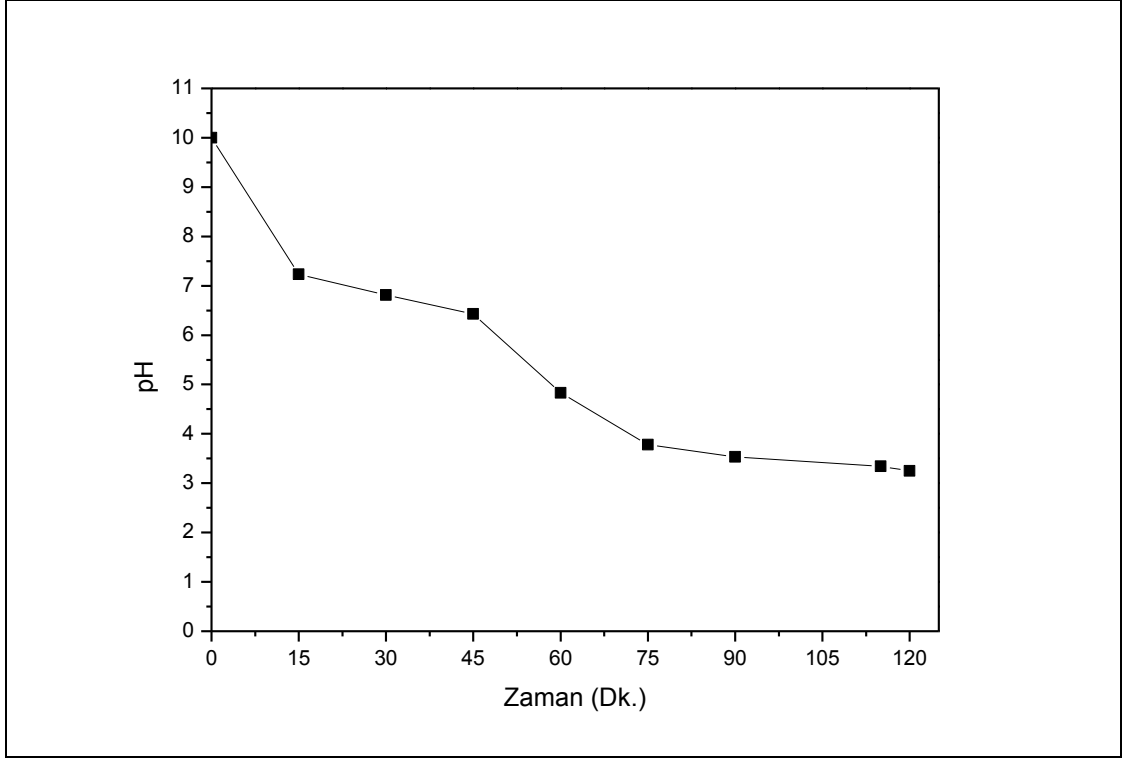
Şekilden görüldüğü üzere, farklı pH'lar heterojen foto-Fenton reaksiyonunu önemli ölçüde etkilemektedir [Neamlu et al.,2004]. Reaksiyonun düşük pH değerlerinde (pH 2) daha yüksek renk giderim verimi vermektedir. pH 10'da ise verim oldukça düşmüştür fakat başlangıçta 10 olan pH değeri reaksiyon süresince 3.3'e kadar düşmüştür. Dolayısıyla reaksiyonun sonuna doğru verim yükselmeye başlamıştır.

Reaksiyonlar sonunda zeolit katalizörler üzerinde yüklü demir miktarından çözeltiye ne kadar geçtiği tespit edilmiş ve yaklaşık 0.6-3.0 mg/L olarak bulunmuştur. Bu sonuç çözelti ortamına eser miktarda demir geçtiğini göstermektedir, dolayısıyla reaksiyon büyük oranda katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.1: pH kıyas çalışması renk giderimi verim grafiği (35⁰C, 15 mmol H₂O₂ ve 50 mg/L AO7).

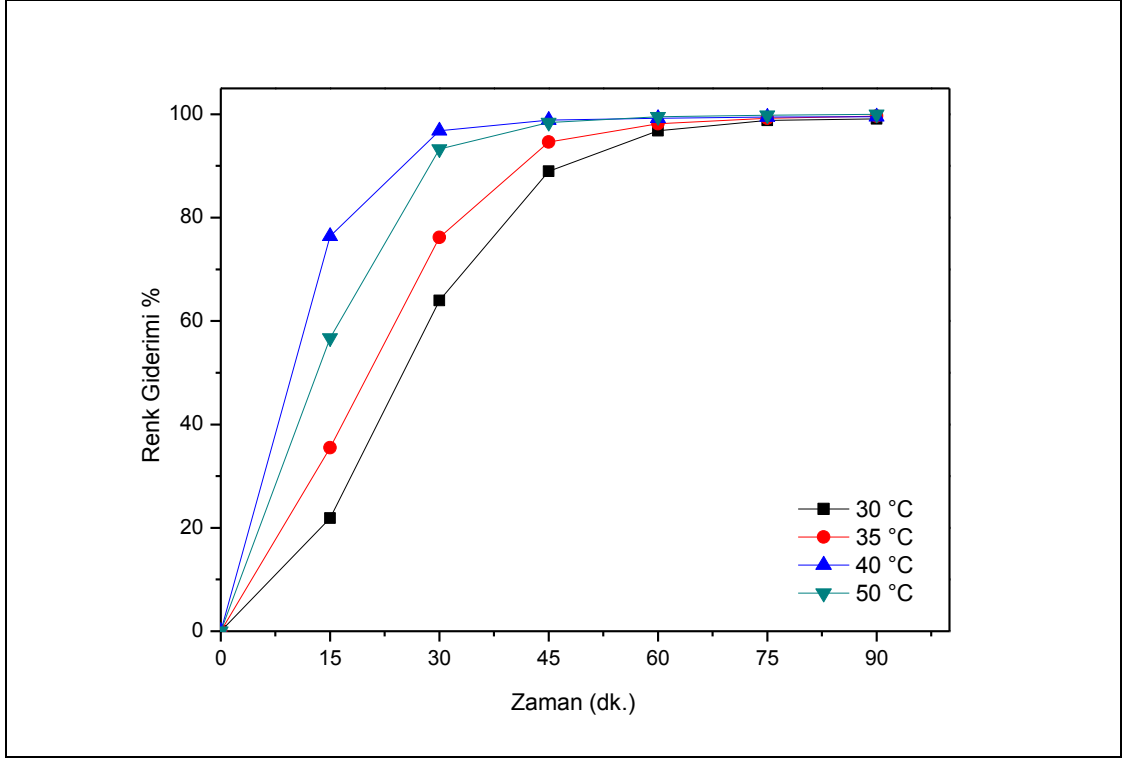
Şekil 4.2'de başlangıç pH'sı 10 olan reaksiyonun zamanla pH değişim grafiği gösterilmiştir. Değerler reaksiyon sırasında her 15 dakikada bir pH ölçümü yapılarak elde edilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere reaksiyon sırasında pH düşme eğilimi göstermekte ve dolayısıyla zamanla verim artmaktadır. Bu da Fenton reaksiyonunun düşük pH'larda daha iyi gerçekleştiğinin bir göstergesidir [Garrido-Ramirez et al., 2010], [Gallard et al., 2001], [Walling, 1975].



Şekil 4.2: Başlangıç pH'sı 10 olan reaksiyonun zamanla pH değişim grafiği.

4.2. Sıcaklık Kıyas Çalışması

Bu deneysel çalışmada da 9.6 mg/g Fe^{+3}/Z oranı ile yüklenmiş katalizörler kullanılmıştır. Optimum koşullar, 15 mmol H_2O_2 , pH 5.5 (çözelti pH'sı), 50 mg/L AO7 boya konsantrasyonu seçilerek sırasıyla 30, 35, 40 ve 50°C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Her çalışma için ayrı Fe^{+3} yüklemesi yapılmıştır. Şekil 4.3'de sıcaklık kıyas çalışmasının renk giderim verim grafiği görülmektedir.

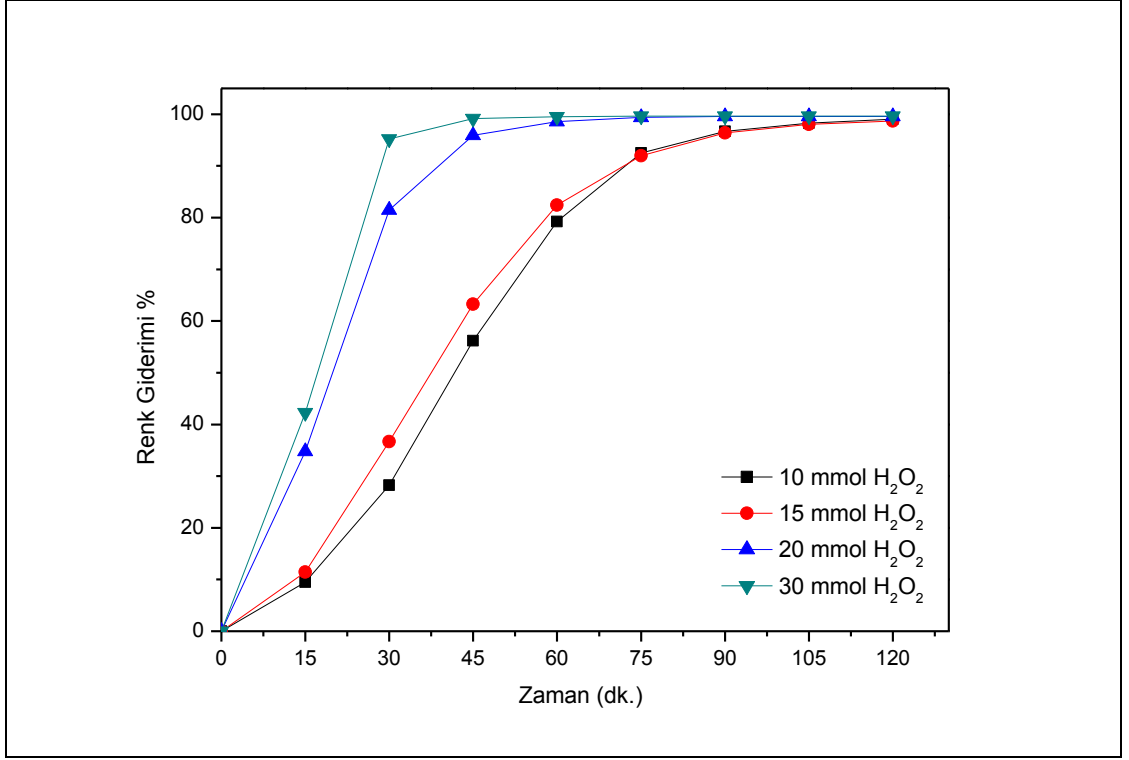


Şekil 4.3: Sıcaklık kıyas çalışması renk giderim verim grafiği (pH 5.5 (Çözelti pH'sı), 15 mmol H₂O₂ ve 50 mg/L AO7).

Şekil 4.3'de görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça verim artmış ve 40°C'de optimum olarak gerçekleşmiştir [Catrinescu et al., 2003].

4.3. H₂O₂ Yükü Kıyas Çalışması

Bu deneysel çalışmada da 9.6 mg/g Fe⁺³/Z oranı ile yüklenmiş katalizörler kullanılmıştır. Optimum koşullar, 35°C, pH 5.5 (çözelti pH'sı), 50 mg/L AO7 boya konsantrasyonu seçilerek sırasıyla 10, 15, 20 ve 30 mmol H₂O₂ yükü ile yapılan 4 ardışık çalışma yapılmıştır. Her çalışma için ayrı Fe⁺³ yüklemesi yapılmıştır. Şekil 4.4'de hidrojen peroksit yükünün Fenton prosesini etkilediği görülmektedir [Muruganandham ve Swaminathan, 2004].



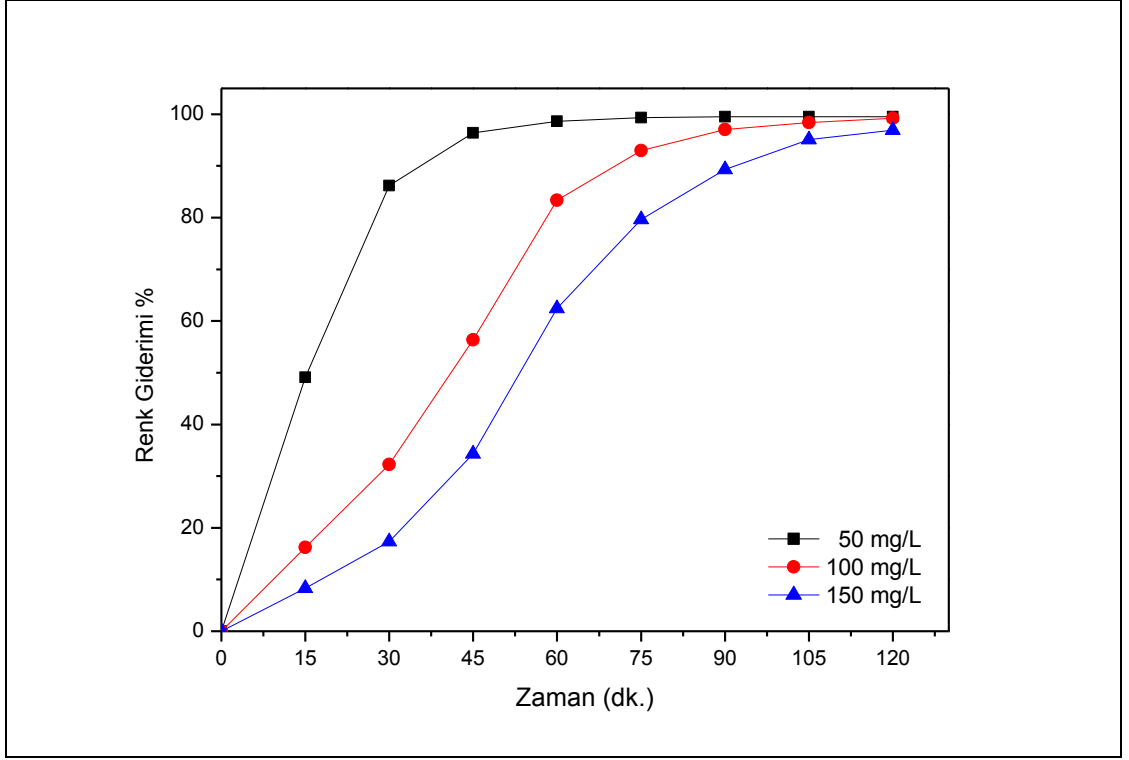
Şekil 4.4: H₂O₂ konsantrasyonu kıyas çalışması renk giderim verim grafiği (pH 5.5 (Çözelti pH'sı), 35⁰C ve 50 mg/L AO7).

Şekil 4.4'de görüldüğü üzere, H₂O₂ yükü arttıkça renk giderim verimi de artmaktadır.

Çözeltiye geçen demir miktarı tespit edildiğinde yine 0.6-3.0 mg/L Fe⁺³ aralığında olduğu bulunmuştur.

4.4. Boya Konsantrasyonu Kıyas Çalışması

Bu deneysel çalışmada da 9.6 mg/g Fe⁺³/Z oranı ile yüklenmiş katalizörler kullanılmıştır. Optimum koşullar, 35⁰C, pH 5.5 (çözelti pH'sı) ve 15 mmol H₂O₂ seçilerek sırasıyla 50, 100 ve 150 mg/L AO7 boya konsantrasyonlarında 3 ardışık deney gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışma için ayrı Fe⁺³ yüklemesi yapılmıştır. Şekil 4.5'de konsantrasyon kıyas renk giderim verim grafiği görülmektedir.



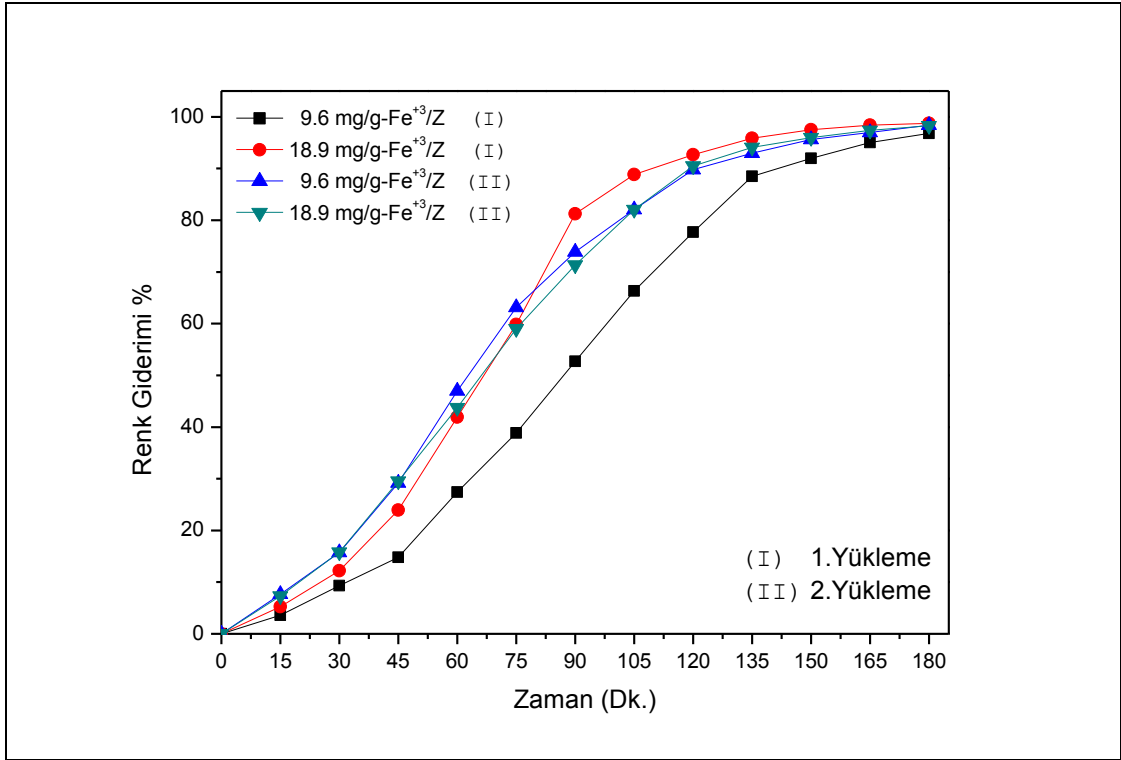
Şekil 4.5: AO7 boyası konsantrasyon kıyas renk giderim verim grafiği (pH 5.5 (Çözelti pH'sı), 35⁰C ve 15 mmol H₂O₂).

Şekil 4.5'de görüldüğü üzere konsantrasyon arttıkça verimin de düştüğü görülmektedir. Ortamda bulunan boya moleküllerinin sayısı arttıkça reaksiyon için rekabet artmakta ve dolayısıyla verim düşmektedir [Tekbaş et al., 2008].

4.5. Fe⁺³/Zeolit Oranı ve Tekrar Kullanım Verimi Kıyas Çalışması

Bu deneysel çalışmada, ağırlıkça 1/10 ve 1/20 FeCl₃/Z oranı kullanılarak yapılan yükleme oranları ile (sırasıyla 18.9 ve 9.6 mg/g Fe⁺³/Z) optimum koşullar kullanılarak (35⁰C, pH 5.5, 15 mmol H₂O₂ yükü ve 50 mg/L AO7 boya konsantrasyonu) deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

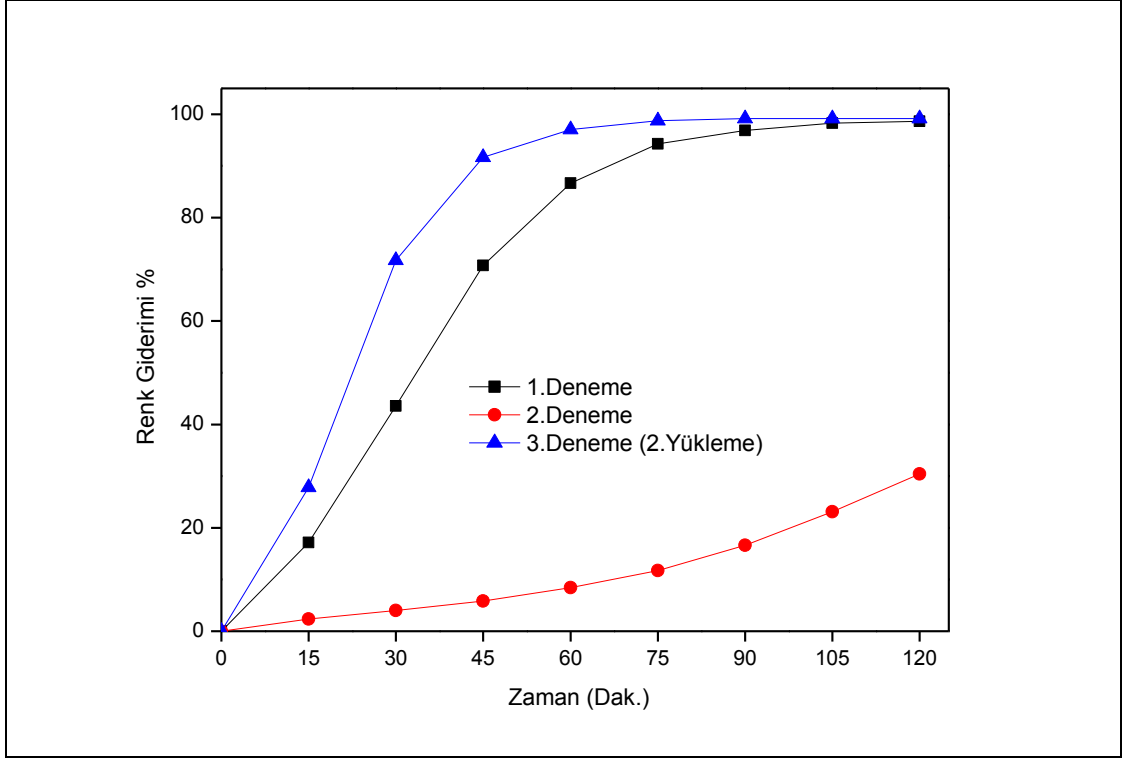
Çalışmalarda kullanılan zeolit katalizörleri her bir çalışmadan sonra demir yükleme işlemi yapılarak denenmiştir. Yükleme arasında zeolit grupları etüvde, önceki yüklemelerden farklı olarak 120⁰C'de 36 saat kurutulmuştur. Zeolit kayaç yapıları üzerindeki porlarda kalan eser miktardaki asetonun daha iyi uzaklaşmasını sağlamak için kurutma süresi daha uzun tutulmuştur. Bu aşamada deney süresi olarak 180 dakika kullanılmıştır.



Şekil 4.6: İki farklı Fe³⁺ yüklenmiş katalizörlerin renk giderim verim kıyas grafiği (pH 5.5 (Çözelti pH'sı), 35⁰C, 15 mmol H₂O₂ ve 50 mg/L AO7).

Her bir çalışma sonrası çözelti ortamına geçen Fe³⁺ miktarlarının 0.6-3.0 mg/L arasında değiştiği görülmüştür. Bu da reaksiyonun büyük oranda katalizör üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere, farklı Fe³⁺ yüklü zeolit katalizörlerinin verimleri kıyaslandığı zaman renk giderim veriminin değişmediği görülmektedir. Bu da zeolit katalizörü üzerindeki Fe³⁺ miktarının mevcut boya konsantrasyonu gideriminde stokiyometrik oranı karşıladığını göstermektedir. 9.6 ve 18.9 mg/g oranları ile ilk yüklemelerde sürdürülen reaksiyonlar arasında 18.9 mg/g oranında daha iyi verim elde edilmiştir. Ancak 2.yüklemelerden sonra zeolit katalizörler yüzeyindeki Fe³⁺ konsantrasyonu optimuma ulaşmış ve yükleme oranları arasında fark kalmamıştır. Dolayısıyla 2.yüklemelerden sonra 1/20 FeCl₃/Z oranı optimum olarak seçilebilir.



Şekil 4.7: Zeolit katalizörün tekrar kullanım verim grafiği (pH 5.5 (Çözelti pH'sı), 35⁰C, 15 mmol H₂O₂, 50 mg/L AO7).

Ayrıca zeolit katalizörlerin ardışık renk giderim verim çalışmaları arasında Fe⁺³ yükleme yapılmadan tekrar kullanım verimleri de kıyaslanmış ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Optimum koşullar olarak sırasıyla, 9.6 mg/g Fe⁺³/Z katalizör, 35⁰C, pH 5.5 (çözelti pH'sı), 15 mmol H₂O₂ ve 50 mg/L AO7 boya konsantrasyonu kullanılmış ve 120 dk. çalışılmıştır. 1.çalışma sonrası yükleme işlemi yapılmadan 2.çalışma gerçekleştirilmiş ve 3.çalışma için ikinci Fe⁺³ yüklemesi yapılmıştır.

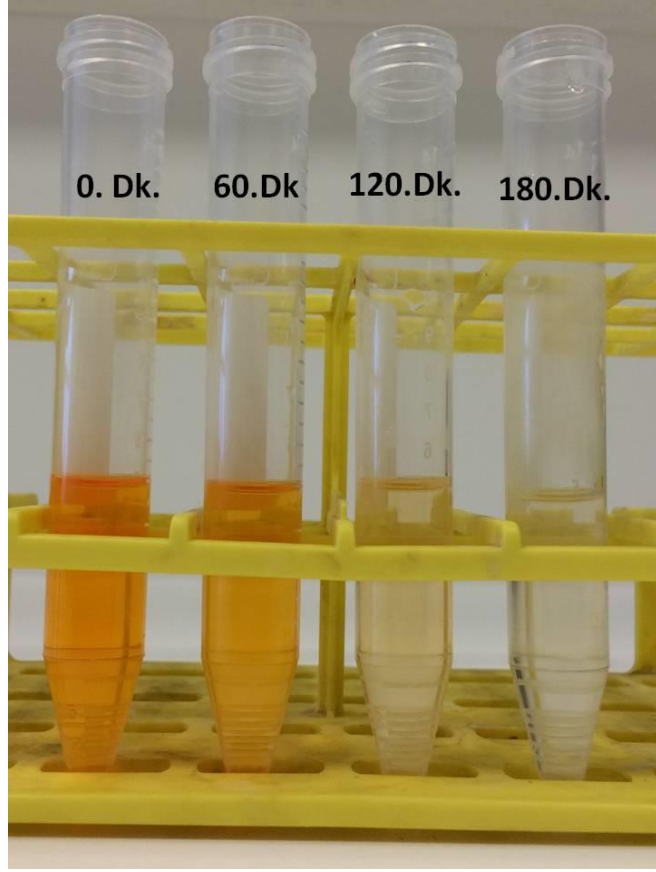
1.yükleme ile yapılan deneysel çalışmada renk giderimi %98.6 olarak bulunmuştur. Yükleme yapmadan gerçekleştirilen 2. deneysel çalışmada renk giderim verimi %30.4'e düşmüştür ve tekrar yükleme sonrası gerçekleştirilen çalışmada ilk çalışmaya kıyasla reaksiyonun başlangıç aşamalarında daha iyi renk giderim verimi görülmektedir. Daha iyi renk giderim veriminin görülmesinin nedeni, zeolit katalizörü yüzeyindeki Fe⁺³ miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.

4.6. Mineralizasyon Verimi

18.9 mg/g (Fe^{+3}/Z) yüklenmiş zeolit katalizörleriyle optimum koşullar olarak sırasıyla 35⁰C, pH 5.5 (çözelti pH'sı), 15 mmol H₂O₂ ve 50 mg/L AO7 boya konsantrasyonu kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada mineralizasyon verim çalışması yapılmıştır. Renk giderim verimi yanında toplam organik giderim verimi TOK analizörü kullanılarak izlenmiştir. Tablo 4.1'de zamana göre TOK giderim verimleri verilmiştir. Sadece zeolit yüzeyinde adsorplanmış asetondan kaynaklanan TOK miktarını bulmak amacıyla zeolit katalizörler saf su içerisinde 3 saatlik fotokatalitik reaksiyona tabi tutulmuş ve TOK analizi yapılmıştır. 60, 120 ve 180. dakikalarda bulunan asetondan kaynaklanan TOK değerleri yaklaşık 1.5 mg/L olarak değişmektedir. Mevcut TOK analiz değerlerinden girişim yapan bu değerler çıkarılarak toplam giderim verimi hesaplanmıştır.

Tablo 4.1: Heterojen Foto-Fenton Reaksiyonu Sonrası TOK Giderim Verimleri.

Zaman (dk.)	TOK(mg/L)	Giderim Verimi (%)
0	24.4	0
60	23.8	9.6
120	22.0	16.3
180	20.9	20.6



Şekil 4.8: AO7 Boya Çözeltisinin Zamana Göre Renk Değişimi.

Şekil 4.8'de ise AO7 boya çözeltisinin zamana göre renk değişimi görülmektedir.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

- pH kıyas çalışmasında, farklı pH değerlerinin heterojen foto-Fenton reaksiyonunu önemli ölçüde etkilediği görülmüş ve düşük pH (pH 2) değerlerinde daha iyi renk giderim verimi elde edilmiştir.
- Sıcaklık parametresi çalışmasında, sıcaklık arttıkça verim artmış ve 40°C'de optimum olarak gerçekleşmiştir.
- H₂O₂ yükü çalışmasında, H₂O₂ yükü arttıkça renk giderim veriminin de arttığı sonucu elde edilmiştir.
- Farklı boya konsantrasyonu çalışmasında ise, boya çözelti konsantrasyonu arttıkça verimin de düştüğü görülmektedir. Ortamda bulunan boya moleküllerinin sayısı arttıkça reaksiyon için rekabet artmış ve dolayısıyla verimin düştüğü sonucu elde edilmiştir.
- İki farklı Fe⁺³ yükleme miktarına göre yapılmış çalışmada, farklı miktarlarda Fe⁺³ yüklenmiş katalizörlerin 2 ve daha fazla tekrar yükleme çalışmalarında daha iyi verim elde edilmiştir. 2. ve 3. yükleme çalışmaları arasında fazla verim farkı bulunmamaktadır.
- Tekrar kullanım verimlerinin kıyaslandığı çalışmada ise, yükleme yapmadan gerçekleştirilen 2. deneysel çalışmada renk giderim veriminin düştüğü ve tekrar yükleme sonrası gerçekleştirilen çalışmada ilk çalışmaya kıyasla reaksiyonun başlangıç aşamalarında daha iyi renk giderim verimi tespit edilmiştir. Daha iyi renk giderim veriminin görülmesinin nedeni, zeolit katalizörü yüzeyindeki Fe⁺³ miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.
- 18.9 mg/g Fe⁺³/Z yüklenmiş zeolit katalizörleriyle yapılmış mineralizasyon çalışmasında TOK giderim verimi %20.6 olarak bulunmuştur.
- Optimum koşullar olarak kullanılan; 35°C, 15 mmol H₂O₂ ve pH 5.5 (çözelti pH'sı) ve 50 mg/L AO7 boya konsantrasyonunun kullanılması hem proses verimi açısından, hem de ilave kimyasal dozlamasının önüne geçilmesi ve ekonomik olması dolayısıyla seçilmesi uygun olmuştur.
- Yükleme oranlarına göre (1/10 ve 1/20 FeCl₃/Z) elde edilen sırasıyla 9.6 ve 18.9 mg/g Fe⁺³/Z yüklü zeolit katalizörlerinin kullanım renk giderim verim kıyaslaması yapıldığında renk giderim verimlerinin hemen hemen aynı olduğu bulunmuştur.

Dolayısıyla 9.6 mg/g Fe⁺³/Z yüklü zeolit katalizörlerinin kullanımı reaksiyonun stokiyometrik oranı açısından yeterli görülmüştür.

- Zeolit kayaçları üzerine Fe⁺³ yüklemesi sırasında kullanılan aseton çözeltisinin zeolit plakaların porları üzerinde adsorplanma miktarının boya çözeltisi renk giderim verimi üzerine olan verim etkisi ayrıca incelenmiş ve saf su ile yapılan TOK analizi sonuçlarına göre etkinin az düzeyde kaldığı görülmüştür. Dolayısıyla yükleme sonrası zeolit plakalar 1 saat yerine 36 saat etüvde kurutmaya tabi tutulmuştur.

- Kayaç halinde zeolit plakaların kullanılması ve tekrar kullanım verimlerinin kıyaslanması sonucu partikül formunda zeolit yapıların kullanılmasına göre daha büyük avantaj teşkil ettiği görülmüştür. Böylece reaktör ortamında kullanılan zeolit mineralinin reaksiyon ortamından tekrar geri kazanılması ve yeni reaksiyonlar için hazırlanması pratik ve ekonomik hale gelmiştir.

- Tüm deneysel çalışmalar sonucunda saf zeolit plakaların tekrar tekrar Fe⁺³ yüklenerek kullanılmalarında artarak devam eden bir verim olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda zeolit kayaçların bünyesinde deformasyon görülmemiştir.

5.1. Öneriler

- Ülkemizde bulunan farklı zeolit kayaç minerallerinin kullanılması ve bunların farklı ağırlık ve geometrik yapılarda ardışık Fe^{+3} yükleme çalışmalarının yapılması,
- Aseton dışında başka bir çözücü ile Fe^{+3} yükleme çalışmalarının yapılması,
- Zeolit dışında benzeri kayaç minerallerin kullanılmasının araştırılması,
- Fe^{+3} dışında diğer Fenton benzeri katalizörlerin oluşturulması için Cu, Mn, Ce vs. iyonlar içeren çözeltilerin kullanılması,
- Çalışmada kullanılan yapay UVA ışığı yerine güneş enerjisinin kullanılması,
- Yapay UVA ışığı olarak daha ekonomik olan LED UVA kaynaklarının kullanılması,
- Yapay boya çözeltileri yerine gerçek nitelikli tekstil endüstrisi atıksuyu veya diğer endüstriyel kaynaklı atıksuların arıtma amaçlı kullanılması,

önerilmekte ve diğer çalışmalar için planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

Aleksic M., Kusic H., Koprivanac N., Leszczynska D., Bozic A. L., (2010), "Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs", *Desalination*, 257, 22-29.

Aniş P., Eren H. A., (1998), "Boyahane Atıksularından Rengin Uzaklaştırılmasında Uygun Teknolojilerin Gözden Geçirilmesi", *Tekstil Terbiye & Teknik*, 3 (31), 74-79.

Anotai J., Lu M. C., Chewpreecha P., (2006), "Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes", *Water Research*, 9, 1841-1847.

Arslan I., Balcioğlu I., (2000), "Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of vinylsulphone and aminochlorotriazine containing dyehouse effluents", *Desalination*, 130, 61-71.

Bahnemann D., Bockelman D., Goslich R., (1991), "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions", *Solar Energy Materials*, 24, 564-583.

Barreca S., Colmenares J. J. V., Pace A., Orecchio S., Pulgarin C. (2014), "Escherichia coli inactivation by neutral solar heterogeneous photo-Fenton (HPF) over hybrid iron/montmorillonite/alginate beads", *Elsevier, Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (1), 317-324.

Başer I., İnanıcı Y., (1990), "Boyar Madde Kimyası", *Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları*, 2, 35-37, 47-52, 90-187.

Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Miehle-Brendle J., Le Dred R., (2003), "Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol Over Fe-exchanged Pillared Beidellite", *Water Research*, 37 (5), 1154-1160.

Cihanoğlu A., Gündüz G., Dükkancı M. (2015), "Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites", *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 687-699.

Cooper P., (1993), "Removing Colour From Dyehouse Waste Waters—A Critical Review of Technology Available", *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 109 (3), 97-100.

Cooper W., Zika P. R., (1983), "Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight", *Science*, 200 (22), 711-712.

Correia V. M., Stephenson T, Judd S. J., (1994), "Characterization of textile wastewater a review", *Environmental Technology*, 15, 917-929.

Çetinel G., (1993), "Dünya'da ve Türkiye'de Zeolit", *MTA Hizmet İçi Eğitim Çalışması*, 31-37.

Çokay E., Şengül F. (2006), “Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı”, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 2, 1-9.

DPT, (1996), “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu”, Cilt 1, Devlet Planlama Teşkilatı.

DPT, (2001), “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu”, Devlet Planlama Teşkilatı.

Gao Y., Wang Y., Zhang H., (2014), “Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite asheterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation”, Elsevier, Applied Catalysis B. Environmental, 178, 29-36.

Gallard H., De Laat J., (2001), “Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/ H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III)”, Chemosphere, 42, 405–413.

Garrido-Ramírez E. G., Theng B. K. G, Mora M. L., (2010), “Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions”, Applied Clay Science, 47, 182–192.

Glaze W. H., Kenneke J. F., Ferry J. L., (1993), “Cholorinated Byproducts from the TiO₂- Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water”, Environmental Science Technology, 27, 177-184.

Grau P., (1991), “Textile industry wastewater treatment”, Water Science and Technology, 24, 97-103.

Grim R. E., (1962), “Applied Clay Mineralogy”, B004UWWRVY, McGraw Hill Book Company Inc.

G.Olmos R., Martin M. J., Georgi A., Kopinke F. D., Oller I., Malato S. (2012), “Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH”, Applied Catalysis B: Environmental, 125, 51-58.

Haarstrick A., Kut O.M., Heinzle E., (1996), “TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor”, Environmental Science Technology, 30 (3), 817-824.

İnce N. H., Tezcanli G., Belen R. K., Apikyan I. G., (2001), “Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications”, Applied Catalysis B: Environmental, 29 (3), 167-176.

Jihyun R. K., Eunsung K., (2014), “Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO₂ under visible light”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 644-652.

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

Kara S., Bektaş N., (2004), "Removal of Lead from Aqueous Solutions by Natural Clinoptilolite: Equilibrium and Kinetic Studies", *Separation and Purification Technology*, 39, 189–200.

Kasiri M. B., Aleboyeh H., Aleboyeh A. (2008), "Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 9-15.

Kochany J., Bolton J. R., (1992), "Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of OH[•] Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H₂O₂", *Environmental Science Technology*, 26, 262-265.

Komlosi A., Kuzman E., N.Nagy N., Homonnay Z., Kubuki S., Konya J., (2007), "Incorporation Of Fe In The Interlayer Of Na-Bentonite Via Treatment With FeCl₃ In Acetone", *Clays and Clay Minerals*, 5 (1), 91-97.

Köktürk U., (1995), "Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri", Köse ve Kail (eds), 293-301, İzmir, Türkiye, 21-22 Nisan.

Kun-hong H., Di-fang Z., Jun-sheng L., (2012), "Synthesis of nano-MoS₂/bentonite composite and its application for removal of organic dye", *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 22 (10), 2484-2490.

Li T. S., Zhang Z. H., Gao Y. J., (1998), "A Rapid Preparation of Acylals of Aldehydes Catalysed by Fe³⁺-Montmorillonite", *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, 28 (24), 4665-4671.

Liou M. J., Lu M. C., Chen J. N., (2003), "Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes", *Water Research*, 37 (13), 3172-3179.

MacDonald M. J., Wu Z., Ruzicka J. Y., Golovko V., Tsang D. C. W. , Yip A. C. K., (2014), "Catalytic consequences of charge-balancing cations in zeolite during photo-Fenton oxidation of formaldehyde in alkaline conditions", *Separation and Purification Technology*, 125, 269-274.

Malayoğlu U., (1992), "Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi", Köse ve Kail (eds), 125-132, İzmir, Türkiye, 21-22 Nisan.

Martinez N. S. S, Fernandez J. F., Segura X. F., Ferrer A. S., (2003), "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials*, B101, 315-322.

Mehos M. S., Turchi C. S., (1993), "Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199.

MingChun L., JongNan C., MingJer L., (2004), "Oxidation of TNT by photo-Fenton process", *Chemosphere*, 57 (9), 1107-1114.

Muruganandham M., Swaminathan M., (2004), "Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process" *Dyes Pigments*, 62 (3), 269-275.

Neamlu M., Zaharia C., Catrinescu C., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A., (2004), "Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL", *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, 287-294.

Neyens E., Baeyens J., (2003), "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", *Journal of Hazardous Materials*, B98, 33-50.

O'Neill C., Hawkes F. R., Hawkes D. L., Lourenço N. D., Pinheiro H. M., Dele W., (1999), "Colour in Textile Effluents-Sources, Measurement, Discharge Consents and Simulation", A Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1009-1018.

Parsons S., (2004), "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", 978-1843390176, IWA Publishing.

Ruales-Lonfata C., Benítez N., Sienkiewicz A., Pulgar C., (2014), "Deleterious effect of homogeneous and heterogeneous near-neutral photo-Fenton system on *Escherichia coli*. Comparison with photo-catalytic action of TiO₂ during cell envelope disruption", *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161, 286-297.

Rys P., Zollinger H., (1972), "Fundamentals of the chemistry and application of dyes, Wiley", London, 3 (21), 160-183.

Sedlak D. L., Andren A. W., (1991), "Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals", *Environmental Science Technology*, 25, 1419-1427.

Shore J., (1998), "Blends Dyeing", 31924086638313, Other Cornell.

Teel A. M., Watts R., (2002), "Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials*, B94, 179-189.

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

Topudurti K. V., Lewis N. M., Hirs S. H., (1993), "The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12 (1), 54-60.

Turchi C. S., Ollis D. F., (1990), "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack", *Journal of Catalysis*, 122, 178-192.

Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstrete W., (1998), "Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet Processing Industry: Review of Emerging Technologies", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.

Zepp R. G., Hoigne J., Bader H., (1987), "Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water", *Environmental Science Technology*, 21, 443-450.

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

Wang C. C., Lee C. K., Lyu M. D., Juang L. C., (2008), "Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters", *Dyes and Pigments*, 76, 817-824.

Web 1, (2000), www.greenchemistrynetwork.org/pdf/Dystar.pdf, (Erişim Tarihi: 05/01/2015).

Web 2, (2015), <http://zeolyst.com/faqs.aspx>, (Erişim Tarihi: 15/01/2015).

Web 3, (2015), http://www.isgtw.org/images/zeolite_1_large.jpg, (Erişim Tarihi: 15/01/2015).

Web 4, (2015), <http://www.tcichemicals.com/eshop/en/kr/commodity/G0158/>, (Erişim Tarihi: 15/01/2015).

Xu T., Liu Y., Ge F., Ouyang Y., (2014), "Simulated solar light photooxidation of azocarmine B over hydroxyl iron–aluminum pillared bentonite using hydrogen peroxide", *Applied Clay Science*, 100, 35–42.

Xu X. R., Zhao Z. Y., Li X. Y., (2004), "Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent", *Chemosphere*, 55 (1), 73-79.

ÖZGEÇMİŞ

Ferit Emre ADAKLI 1975 yılında İzmit'te doğdu. 1994 yılında Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 1999 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ana bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2001 yılında eğitimine ara vermek zorunda kalmış ve 2014 yılında tekrar kaldığı yerden devam etmiştir. Halen Kocaeli Büyükşehir Belediyesi, İsu Genel Müdürlüğü'nde 1.sınıf mühendis kadrosunda çalışmaya devam etmektedir.