

**T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKSTİL BOYASININ SULU ÇÖZELTİDEN FOTOKATALİTİK
REAKTÖRLE GİDERİMİ VE FARKLI KATALİZÖRLERİN
VERİMİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

**Sefa Furkan SELÇUK
(201492101194)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ**

**SİVAS
MART 2017**

SEFA FURKAN SELÇUK'un hazırladığı ve “**Tekstil Boyasının Sulu Çözeltilerden Fotokatalitik Reaktörle Giderimi ve Farklı Katalizörlerin Veriminin İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Yrd. Doc. Dr. Ülker Aslı GÜLER
Cumhuriyet Üniversitesi

Yrd. Doc. Dr. Ömür GÖKKUŞ
Erciyes Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.





Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Sefa Furkan SELÇUK, 2017

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

31/03/2017

Sefa Furkan SELÇUK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini paylaşan, çalışmalarımı yakından takip eden ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin SEM analizlerinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ali ÖZER'e, BET analizlerinde yardımcı olan Prof. Dr. Ayten ATEŞ'e ve XRD analizlerinde yardımcı olan Prof. Dr. Hüseyin YALÇIN ve Uzman Fatma YALÇIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca hoşgörü ve özveriyle her zaman beni destekleyen babam Prof. Dr. Burhan SELÇUK ve annem Hayriye SELÇUK'a, tez çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan ve yardımlarını benden esirgemeyen eşim Araş. Gör. Burcu ÇİRCİ SELÇUK'a teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

TEKSTİL BOYASININ SULU ÇÖZELTİDEN FOTOKATALİTİK REAKTÖRLE GİDERİMİ VE FARKLI KATALİZÖRLERİN VERİMİNİN İNCELENMESİ

Sefa Furkan SELÇUK

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

2017, 68+xv sayfa

Tekstil endüstrisinde kullanılan Metilen Mavi boyarmaddesinin sulu çözeltisinden fotokatalitik rektörde gideriminde TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin verimleri ve bu katalizör verimlerine etki eden parametreler incelenmiştir. Yüksek verim elde edilen katalizörle yine tekstil endüstrisinde kullanılan Reaktif Kırmızı 4 boyarmaddesinin giderimi denenmiştir. Verime etki eden parametreler olarak ortam pH'ı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, katalizör konsantrasyonu ve lamba sayısı çalışılmıştır. UV ışık kaynağı olarak yapay UV-C lambalar kullanılmıştır. Renk giderim verimleri spektrofotometre ile absorbans değerleri ölçülerek hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda TiO_2 için pH 2,5 ve ZnO için pH 9,0 optimum pH değerleri olarak bulunmuştur. Boyarmadde konsantrasyon artışının her iki katalizörde yapılan çalışmalarda oksidasyon hızını düşürdüğü görülmüştür. 10 mg/L Metilen Mavi konsantrasyonunda her iki katalizörle yapılan çalışmada boyarmaddenin tamamen giderilebildiği görülmüştür. TiO_2 katalizörü ZnO 'ya göre %100 verime daha hızlı ulaşmıştır. Katalizör konsantrasyonunun artması verimi artırmıştır ancak konsantrasyon arttıkça verim artışı azalmıştır. Lamba sayısının artmasıyla ışık şiddeti arttığından oksidasyon hızı da artmıştır. Reaktif Kırmızı 4 boyarmaddesinin sulu çözeltiden giderimi için TiO_2 katalizörü denenmiş ve giderim Metilen Mavi boyarmaddesinde olduğu kadar yüksek olmamıştır. Metilen Mavi sulu çözeltisinde TiO_2 ile yapılan çalışmada KOI parametresine bakılmış, renkle birlikte KOI de %99'luk verimle giderilmiştir.

Anahtar kelimeler: : UV, Fotokatalitik, Tekstil Atıksuyu, Metilen Mavi, TiO_2 , ZnO .

ABSTRACT

INVESTIGATING THE REMOVAL OF TEXTILE DYE FROM SOLUTION THROUGH PHOTOCATALYTIC REACTOR AND EFFICIENCIES OF VARIOUS CATALYSTS

Master Thesis

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

2017, page 68+xv

The efficiencies of TiO₂ and ZnO catalysts in removing Methylene Blue dyestuff, used in the textile industry, from solution with photocatalytic reactor; and the parameters affecting the efficiencies of these catalysts are investigated. The removal of the Reactive Red 4 dyestuff, which is also used in the textile industry, has been tried with high efficiency catalyst. The solution pH, the initial dyestuff concentration, the catalyst concentration and the number of lamps are studied as parameters affecting the efficiency. Artificial UV-C lamps are used as UV light source. Color removal efficiencies were calculated by measuring absorbance values with a spectrophotometer.

As a result of the studies made, pH 2,5 for TiO₂ and pH 9 for ZnO are found as optimum pH values. It has been observed that the increase in dyestuff concentration decreases the oxidation rate in both catalysts. At the end of the task carried out with both catalysts at 10 mg/L Methylene Blue concentration, it has been observed that dyestuff could be completely removed. TiO₂ catalyst reach %100 yield faster than ZnO. The increase in catalyst concentration increases the efficiency but the increase in the efficiency decreases as the concentration increases. As the number of lamps increases, the oxidation rate increases in parallel with the increase in the light intensity. The TiO₂ catalyst is tried for removal of the Reactive Red 4 dyestuff from the solution and the removal is not observed to be as high as in the Methylene Blue. COD parameter is analyzed, and COD is also removed with 99% efficiency together with color during the process conducted at Methylene Blue solution.

Key words: UV, Photocatalytic, Textile Wastewater, Methylene Blue, TiO₂, ZnO.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
SİMGELER DİZİNİ	xiv
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı, Kapsamı	2
2. TEKSTİL SANAYİ ATIKSULARI, TEKSTİL BOYARMADELERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ	3
2.1. Tekstil Sanayisi	3
2.2. Pamuklu Tekstil.....	3
2.2.1. Yünlü Tekstil.....	5
2.2.2. Sentetik Tekstil	6
2.3. Tekstil Atıksuyunun Karakteristiği	6
2.4. Boyama İşlemi Atıksularının Karakteristiği.....	9
2.5. Türkiye’de Tekstil Atıksuyu Deşarj Standartları	10
2.6. Rengin Çevresel Önemi ve Dünyada Renk Deşarj Standartları	13
2.7. Renk Nedir.....	16
2.8. Boyarmaddeler	17
2.8.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	17
2.8.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	18
2.8.2.1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler	18
2.8.2.2. Asit boyarmaddeler	18
2.8.2.3. Direkt boyarmaddeler	19
2.8.2.4. Mordan boyarmaddeler.....	19
2.8.2.5. Reaktif boyarmaddeler.....	19
2.8.2.6. Küpe boyarmaddeler	19
2.8.2.7. Dispers boyarmaddeler	20
2.8.2.8. Sülfür boyarmaddeler	20
2.8.2.9. Geliştirilmiş boyarmaddeler	20
2.8.2.10. Anilin siyahı	20
2.9. Atıksulardan Renk Giderim Teknolojileri.....	20
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	23
3.1. Homojen Prosesler.....	24
3.1.1. Fenton Prosesleri.....	25
3.1.2. Foto-Fenton Prosesleri	25
3.1.3. Ultrases Prosesleri.....	26
3.1.4. Ozon, Ozon+UV ve Ozon+H ₂ O ₂ Prosesleri.....	26
3.1.5. UV+H ₂ O ₂ Prosesleri.....	27
3.2. Heterojen Prosesler.....	27
3.3. Yarı iletken Fotokatalizörler.....	29
3.4. UV Nedir	30
3.4.1. UV-A ışını.....	31

3.4.2. UV-B ışını	31
3.4.3. UV-C ışını	31
4. MATERYAL VE METOD	32
4.1. Deneysel Çalışma	32
4.2. Deneysel Kullanılan Materyaller	32
4.2.1. Fotoreaktör ve deney düzeneği	32
4.2.2. Katalizörler.....	33
4.2.2.1. TiO ₂ yarı iletkeni.....	33
4.2.2.2. ZnO yarı iletkeni	36
4.2.3. Boyarmaddeler	38
4.2.4. Kullanılan diğer kimyasal maddeler	40
4.2.5. Kullanılan diğer ekipmanlar.....	40
4.3. Deneysel Metod.....	40
4.4. Analiz Metodu	41
5. DENEYSEL BULGULAR.....	43
5.1. Optimum pH Çalışması	43
5.2. Katalizör Konsantrasyonu	47
5.3. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonu	49
5.4. Lamba Sayısı	52
5.5. Mineralizasyon İzlenmesi.....	55
5.6. Katalizörlerin Aynı Ortamda Çalışması	56
5.7. Katalizörlerin Kıyaslaması	57
5.8. KOI Giderimi.....	59
5.9. Reaktif Kırmızı 4 Boyarmaddesinin Giderimi	59
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	62
6.1. Öneriler.....	63
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1 Pamuklu kumaş üretimi (Özdemir, 1999).	4
Şekil 2 Yünlü tekstil üretimi (Özdemir, 1999).	6
Şekil 3 Renk gideriminde kullanılan prosesler (Hai vd., 2007).	21
Şekil 4 Debi ve TOK parametresine göre ileri oksidasyon (Hancock, 1999).	24
Şekil 5 Yarı iletkenlerin fotokatalitik tepkimeleri (Özgür, 2013).	28
Şekil 6 Fotokatalitik reaktörün şematik gösterimi. A: Kapak, B: Quartz tüp, C: UV-C lamba ve duy, D: Manyetik balık, E: Silindir reaktör, F: Manyetik karıştırıcı.	33
Şekil 7 Anataz TiO ₂ 'nin kristal yapısı (Acar, 2011).	33
Şekil 8 TiO ₂ XRD analizi.	34
Şekil 9 TiO ₂ SEM görüntüsü.	35
Şekil 10 ZnO'nun kristal yapısı (Wurtzite) (Topkaya, 2014).	36
Şekil 11 ZnO'nun SEM görüntüsü.	36
Şekil 12 ZnO'nun XRD analizi.	37
Şekil 13 Metilen Mavi boyarmaddesinin kimyasal yapısı (Sarıoğlu ve Atay, 2006).	38
Şekil 14 Reaktif Kırmızı 4 boyarmaddesinin kimyasal yapısı (URL-1, 2017).	38
Şekil 15 Metilen Mavi dalga boyu taraması.	39
Şekil 16 Reaktif Kırmızı 4 dalga boyu taraması.	39
Şekil 17 Metilen Mavi Kalibrasyon grafiği.	42
Şekil 18 Reaktif Kırmızı 4 Kalibrasyon eğrisi.	42
Şekil 19 Optimum pH çalışması TiO ₂ verim grafiği (1 g/L katalizör, 25 mg/L MM). ...	44
Şekil 20 Farklı pH değerlerinde TiO ₂ katalizörünün 1. derece hız doğruları (1 g/L katalizör, 25 mg/L MM).	44
Şekil 21 25 g/L MM çözeltisinin 1 g/L TiO ₂ ile pH 2,5'ta renk giderimi (Sol baştan; başlangıç, 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler)	45
Şekil 22 25 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L TiO ₂ ile pH 2,5'ta renk gideriminde filtrede kalan katalizörler (Sol üstten sırasıyla; 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).	45
Şekil 23 Optimum pH çalışması ZnO verim grafiği (1 g/L katalizör, 25 mg/L MM).	46
Şekil 24 Farklı pH değerlerinde ZnO katalizörünün 1. derece hız doğruları (1 g/L katalizör, 25 mg/L MM).	46
Şekil 25 25 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L ZnO ile pH 9'da renk giderimi (Sol baştan; başlangıç, 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).	47
Şekil 26 25 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L ZnO ile pH 9'da renk gideriminde filtrede kalan katalizörler (Sol üstten sırasıyla; 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).	47
Şekil 27 Katalizör konsantrasyonu çalışması TiO ₂ verim grafiği (pH 2,5, 25 mg/L MM).	48
Şekil 28 Katalizör konsantrasyonu çalışması ZnO verim grafiği (pH 9, 25 mg/L MM).	48
Şekil 29 TiO ₂ katalizörünün farklı konsantrasyonlarında 1. derece hız doğruları (pH 2,5, 25 mg/L MM).	49
Şekil 30 ZnO katalizörünün farklı konsantrasyonlarında 1. derece hız doğruları (pH 9, 25 mg/L MM).	49
Şekil 31 Boyarmadde konsantrasyonu çalışması TiO ₂ verim grafiği (pH 2,5, 1 g/L TiO ₂).	50

Şekil 32	Farklı boyarmadde konsantrasyonlarında TiO ₂ katalizörünün 1. derece hız doğruları (pH 2,5, 1 g/L TiO ₂).....	50
Şekil 33	10 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L TiO ₂ ile pH 2,5'ta renk gideriminde filtrede kalan katalizörler (Sol üstten sırasıyla; 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).	51
Şekil 34	Boyarmadde konsantrasyonu çalışması ZnO verim grafiği (pH 9, 1 g/L ZnO).	51
Şekil 35	Farklı boyarmadde konsantrasyonlarında ZnO katalizörünün 1. derece hız doğruları (pH 9, 1 g/L ZnO).	52
Şekil 36	10 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L ZnO ile pH 9'da renk gideriminde filtrede kalan katalizörler (Sol üstten sırasıyla; 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler)....	52
Şekil 37	Lamba sayısı çalışması TiO ₂ verim grafiği (25mg/L MM, 1 g/L TiO ₂ , pH 2,5).	53
Şekil 38	Farklı lamba sayılarında TiO ₂ katalizörünün 1. derece hız doğruları (25mg/L MM, 1 g/L TiO ₂ , pH 2,5).....	53
Şekil 39	Lamba sayısı çalışması ZnO verim grafiği (25mg/L MM, 1 g/L ZnO, pH 9).	54
Şekil 40	Farklı lamba sayılarında ZnO katalizörünün 1. derece hız doğruları (25mg/L MM, 1 g/L ZnO, pH 9).	54
Şekil 41	TiO ₂ ara ürünlerin izlenmesi (25mg/L MM, 1 g/L TiO ₂ , pH 2,5).....	55
Şekil 42	ZnO ara ürünlerin izlenmesi (25mg/L MM, 1 g/L ZnO, pH 9).....	55
Şekil 43	Karışım katalizörlerin verim grafiği (pH 2,5, 25 mg/L MM, 1 g/L katalizör).	56
Şekil 44	Karışım katalizörlerin 1. derece hız doğruları (pH 2,5, 25 mg/L MM, 1 g/L katalizör).	57
Şekil 45	25mg/L MM konsantrasyonunda katalizör verimlerinin karşılaştırılması.	58
Şekil 46	Katalizörlerin 1. derece hız doğruları karşılaştırılması.	58
Şekil 47	25 mg/L MM başlangıç kons. (soldaki), 1 g/L ZnO ile pH 9'da arıtılmış su (ortadaki) ve 1 g/L TiO ₂ ile pH 2,5'ta arıtılmış su (sağdaki).....	58
Şekil 48	Metilen Mavi sulu çözeltisinden KOI giderimi (25mg/L MM, 1 g/L TiO ₂ , pH 2,5).	59
Şekil 49	25 mg/L RK4 konsantrasyonunda 1 g/L TiO ₂ ile renk giderim veriminin incelenmesi.	60
Şekil 50	RK4 boyarmaddesinin farklı pH'larda 1. derece hız doğruları (25 mg/L RK4, 1 g/L TiO ₂).....	60
Şekil 51	25 mg/L RK4 çözeltisinin pH 2,5'ta 1 g/L TiO ₂ ile renk giderimi (Sol baştan; başlangıç, 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).	61

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1 Elyaf türü ve işleme basamaklarına göre atıksu karakterizasyonu (Bisschops ve Spanjers, 2003).	8
Tablo 2 Boyama işlemi atıksularının karakteristiği (Correia vd., 1994).....	9
Tablo 3 Boyama işleminde kullanılan yardımcı kimyasal maddeler (Kocaer ve Alkan, 2002).	10
Tablo 4 Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004).	11
Tablo 5 Dokunmuş kumaş terbiyesi kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004).....	11
Tablo 6 Pamuklu tekstil atıksuları için limitler (SKKY, 2004).	12
Tablo 7 Yün yıkama, terbiye ve dokuma kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004).	12
Tablo 8 Örgü kumaş terbiyesi kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004).	12
Tablo 9 Sentetik tekstil terbiyesi kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004).....	13
Tablo 10 Halı terbiyesi kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004).	13
Tablo 11 Avrupa birliğinde alıcı ortama renk deşarj limitleri (Anonim, 2011).....	14
Tablo 12 Bazı ülkelerin renk parametresi deşarj kriterleri veya içme/kullanma suyu kalite kriterleri (KAMAG, 2013).....	15
Tablo 13 Absorblanan ve yansıyan renkler (Needles, 1986).	16
Tablo 14 Bazı fotokatalizörlerin pH 1’de sulu çözeltideki bant konumları (Robertson, 1996).	30
Tablo 15 Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton, 2001).	31
Tablo 16 Kullanılan TiO ₂ ’nin tanecik boyutları.	35
Tablo 17 Kullanılan ZnO’nun tanecik boyutları.	38
Tablo 18 MM çözeltisinin KOI giderim ve iletkenlik değerleri.	59
Tablo 19 RK4 ve MM sulu çözeltilerinin pH 2,5’ta fotokatalitik gideriminde bulanıklık değerleri.	61

SİMGELER DİZİNİ

λ_{\max}	Dalgaboyu eğrisinin tepe noktası, nm
C	Numunenin konsantrasyonu, mg/L
C₀	Başlangıç konsantrasyonu, mg/L
E_g	Bant boşluğu enerjisi, eV
hν	Fotonun enerjisi, J
OH	Hidroksil
pH_{iep}	İzoelektrik noktası, pH
R²	Regresyon kareler toplamı
TiO₂	Titanyumdioksit
ZnO	Çinko oksit



KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	: Askıda katı madde
APHA	: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
BET	: Yüzey analiz ve porozite testi
BOI₅	: Biyolojik ihtiyacı
ÇKM	: Çözülmüş katı madde
EN ISO	: Avrupa Normu Uluslararası Standart Organizasyonu
İOP	: İleri oksidasyon prosesi
KAMAG	: Kamu Araştırmaları Destek Grubu
KOI	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
MM	: Metilen Mavi
RES	: Renklilik sayısı
RK4	: Reaktif Kırmızı 4
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TCU	: Gerçek renk birimi
TOK	: Toplam organik karbon
UV	: Ultraviyole
WL	: Dalga boyu
XRD	: Işını kırınım yöntemi
ZSF	: Balık biyodeneyi

1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artış, bazı bölgelerde nüfus yoğunluğuna neden olmuş ve arz-talep dengesinde düzensizlikler oluşmuştur. Bu düzensizlikler talebin karşılanamadığı coğrafyalardan karşılanabildiği coğrafyalara doğru göçe neden olmuştur. Artan talebi karşılamak için hızla gelişen teknoloji sanayileşme ve kentleşmeyi de yanında getirerek günlük yaşamı etkilemiş ve tüketim artmıştır. Gelişen teknoloji toplumsal ve bireysel yaşama üstünlükler kazandırmaktadır ancak bunun yanında doğal kaynaklarımızı azaltmış ve ekosistemin dengesini de değiştirmiştir. Atıkların niteliği ve oranı gittikçe tehlikeli bir boyuta ulaşmaktadır. Bu da küresel anlamda çevre kirliliğinin artmasına neden olmaktadır.

Su kirliliği en önemli çevre sorunlarından biridir. Kirlenen su kaynakları hem insan sağlığı hem de suda yaşayan canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Su kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri sanayi tesislerinden kaynaklanan atıklardır. Gıda, ilaç, kâğıt, tekstil, petrokimya, çimento ve deri gibi büyük bir çeşitlilik gösteren sanayi tesisleri sayılamayacak kadar çok çeşitli maddeyi atık olarak su kaynaklarına deşarj etmektedir. Bunun sonucunda yüzey aktif maddeler, çözülmüş maddeler, pestisitler, zehirli kimyasal reaktifler ve petrol ile petrol türevleri gibi çok çeşitli kirletici maddelerle su kaynakları kirlenmektedir (Çalık, 2008).

Tekstil sanayi, en fazla su tüketen sanayilerden biridir. Atıksu miktarları ve kirletici bileşenleri açısından çok değişken ve karmaşık bir yapıya sahiptir. Tekstil sanayisinden kaynaklanan atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak arıtılabilmektedir. Ancak istenen arıtım veriminin sağlanmasında bazen klasik arıtma üniteleri yeterli olmamaktadır. Özellikle tekstil atıksularının karmaşık yapısından dolayı, renk ve bulanıklığın tek kademe giderilmesi oldukça zordur. Ayrıca boyama prosesinden kaynaklanan renkli atıksuların tekrar kullanımı düşünülüyorsa etkin bir ileri arıtım kademesine ihtiyaç duyulmaktadır (Yılmaz, 2016).

Tekstil sanayi atık sularının arıtımında kullanılan kimyasal oksidasyon, koagülasyon flokülasyon, ozonlama, adsorpsiyon, membran, biyodegradasyon, ağartma gibi yöntemler, yatırım ve işletme maliyeti yüksek yöntemlerdir. Biyolojik arıtım yöntemi ise tekstil sanayinde kullanılan boyarmaddelerin biyokanserojen özellikleri nedeniyle yetersizdir. Ayrıca bu yöntemler yeni kirlilikler üreten yöntemler olması sebebiyle

alternatif olarak ucuz, kolay ve çevreyi kirletmeyen yeni yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Bu sebeple tekstil atıksuyu arıtımıyla ilgili yapılan çalışmalar, yaklaşık son yirmi yıldır alternatif bir yöntem olarak ileri oksidasyon üzerine yoğunlaşmıştır. İleri oksidasyon prosesleri içerisinde “Fotokatalitik Oksidasyon Tekniği” kirletici maddeleri parçalayarak zararsız son ürünlere dönüştürmesi bakımından boyarmadde içeren tekstil sanayi atıksularının yüksek verimle arıtılmasında en uygun proseslerden biri olarak öne çıkmaktadır (Cebeci, 2014; Sağlam, 2008). Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanan ve Türkiye’de de uyulması zorunlu olan tekstil endüstrisi için en iyi mevcut yöntemler referans dokümanını içeren entegre kirlilik önleme ve kontrolü direktifinde ileri oksidasyon prosesleri ve bu prosesler içinde UV reaktör proses en iyi mevcut yöntem olarak tariflenmiştir (European Commission, 2003).

1.1. Çalışmanın Amacı, Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, ticari tekstil boyalarından Metilen Mavi boyarmaddesinin ayrı ayrı TiO_2 ve ZnO katalizörleri yardımıyla fotokatalitik oksidasyon yöntemi kullanılarak renk giderim verimlerinin karşılaştırılması ve verimlerine etki eden parametrelerin incelenmesidir. Bu kapsamda her bir yarı iletken ile reaktör aynı koşullarda 4 farklı pH değerinde çalıştırılarak optimum pH bulunmuştur. Daha sonra optimum pH değerinde 4 farklı katalizör oranı, 3 farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve 3 farklı UV-C lamba sayısı kullanılarak bu parametrelerin renk giderim verimi üzerine etkileri incelenerek katalizörler kıyaslanmıştır. Ayrıca optimum koşullarda 3 farklı oranda karışım katalizörle verim çalışması yapılmıştır. En yüksek verim alınan katalizör ve koşullarda; Metilen Mavi sulu çözeltisinden KOI, Reaktif Kırmızı 4 sulu çözeltisinden renk giderimi denenmiştir.

2. TEKSTİL SANAYİ ATIKSULARI, TEKSTİL BOYARMADDELERİ VE ARITIM YÖNTEMLERİ

2.1. Tekstil Sanayisi

Tekstil sanayisi, uzun ve karmaşık süreçleri içeren, doğal ve suni elyaflar kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten bir sanayi dalıdır. Bu sektörde son ürün olarak giysi, ev tekstili ve endüstriyel kullanım ürünleri gibi son ürünler üretilmektedir. Sektör talepler doğrultusunda yönlendirilmektedir ve kobilerin çoğunlukta olduğu bir sektördür. Özellikle ihracat hacmi bakımından Türkiye ekonomisinde önemli bir yeri vardır. Bununla birlikte sektördeki fabrikaların fazla olması göz önünde bulundurulursa tekstil atıksularının arıtımının çevre açısından önemli olduğu söylenebilir.

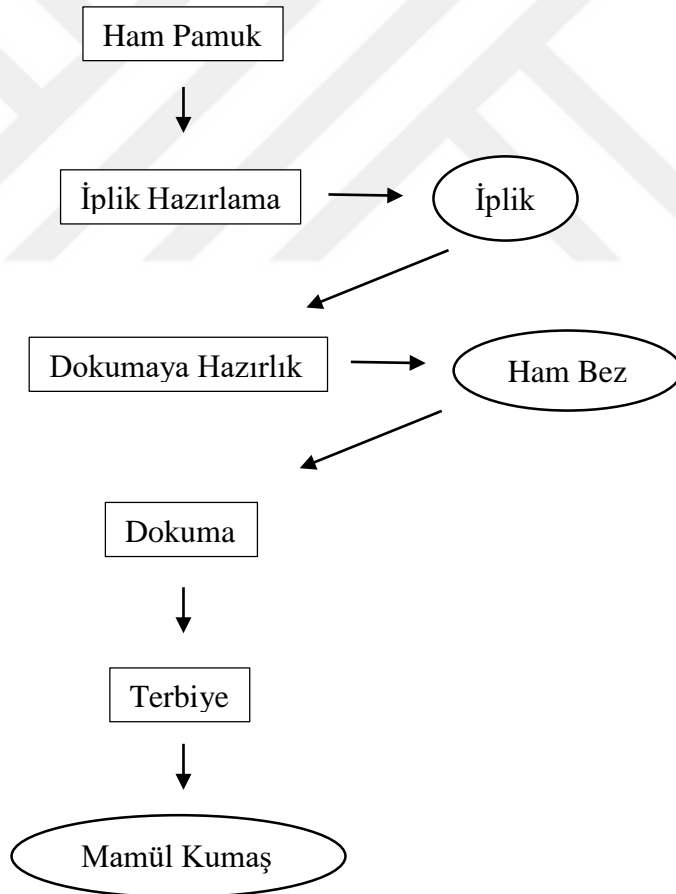
Tekstil sanayisi genel olarak; elyaf, iplik, kumaş ve son ürün üretiminden oluşan birçok zincirleme prosesi içermektedir. Kullanılan hammadde olan elyaf doğal ve fabrikasyon olarak iki grupta incelenir. Bunlardan doğal elyaflara örnek olarak; pamuk, keten, kenevir, yün, ipek, mohair ve kıllar verilebilir. Kazein, reyon, naylon, akrilik, asetat-selüloz, ester, polyester ve vinil ise fabrikasyon elyaflardır.

Bir tekstil fabrikasında kullanılacak prosesler ve yapılacak işlemler işlenen hammaddeye göre belirlenir ancak çoğunlukla benzer sistemlerdir. Tekstil sanayi kullanılan hammaddeye göre üç ana grupta incelenebilir. Bu üç grup pamuklu elyaf, yünlü elyaf ve sentetik elyaf kullanan sanayilerdir. Hammadde elyaf genel olarak üç temel işlemden geçerek kumaş haline gelmektedir. Bu üç temel işlem iplik, dokuma ve terbiye işlemleridir. Bu işlemlerin hammaddeye uygulanışı hammaddenin türüne göre değişiklik göstermektedir. Örneğin yün elyaf çok kirli olduğu için iplik haline getirilmeden önce yıkanması gerekirken pamuklu ve sentetik elyaf kirli olmadığından yıkama işlemine gerek duyulmaz. Bu yıkama işlemi sonucu oluşan kirlilik yünlü elyaf işleyen tekstil endüstrisinin atıksularını diğer tekstil endüstrisi atıksularından ayıran en önemli faktördür (Özdemir, 1999).

2.2. Pamuklu Tekstil

Pamuklu tekstil sanayinde hammadde iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerin terbiyesi olarak üç aşamalı bir süreçte işlenir. İplik yapımı; açma, temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemlerden oluşur. Bu işlemler çoğunlukla mekanik ve kuru işlemlerdir. Dokuma hazırlık; bobin ve çile hazırlaması, çözgüler, talar, haşıllama

ve dokuma gibi işlemlerden oluşur. Bu işlemlerde iplik yapımı işlemleri gibi su kullanımı gerektirmeyen işlemlerdir. Terbiye; haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemlerinden oluşmaktadır. Bu işlemler önceki süreçlerin aksine önemli miktarda su kullanımı gerektiren işlemlerdir. Haşıl sökme işlemi; dokuma sırasında aşınma ve germeyi önlemek için uygulanan bir işlemdir. Bu işlem nişastanın asit veya enzimle giderilmesidir. Pişirme işlemi; bir bazla pamuklu ürünün kaynatılması ve temizlenmesidir. Boyama işlemi; reaktif, naftol, kükürtlü, indigo gibi çeşitli boyalarla ürünün renklendirilmesidir. Kasar işlemi; oksidatif ağartma maddeleriyle kumaşın renkli safsızlıklarını uzaklaştırarak ağartma işlemidir. Genellikle oksidatif madde olarak H_2O_2 kullanılır. Apre işlemi kumaşa tutum, buruşmazlık, çekmezlik, su geçirmezlik gibi özelliklerin kazandırıldığı son işlemdir (Özdemir, 1999; Gönülay, 2007). Pamuklu kumaş üretimi genel akım şeması Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1 Pamuklu kumaş üretimi (Özdemir, 1999).

2.2.1. Yünlü Tekstil

Yünlü tekstilde hammadde olan koyun yünüyle genellikle viskoz ipeği veya sentetik lif karıştırılarak karışım ipler hazırlanır. Koyun yününden yünlü kumaş üretimi; iplik üretimi, dokuma ve terbiye olarak üç bölümde gerçekleşir. İplik üretimi; tefrik, yıkama, yağlama, band birleştirme, inceltme ve eğirme işlemlerini içerir. Dokuma bölümü; dokuma hazırlık ve dokuma işlemlerini kapsar. Terbiye bölümü; ön terbiye, boyama ve bitim işlemlerini içerir.

Doğal yünün ağırlığının yaklaşık yarısını yağlar, bitkisel artıklar ve diğer yabancı maddeler oluşturur. Yüne yapılan ilk işlem bu yabancı maddeleri yünden ayırmak amacıyla yapılır. Pamuklu tekstil işletmeleri ile aynı aşamaları barındıran yünlü tekstil işletmelerindeki en önemli fark yünün yıkanmasıdır.

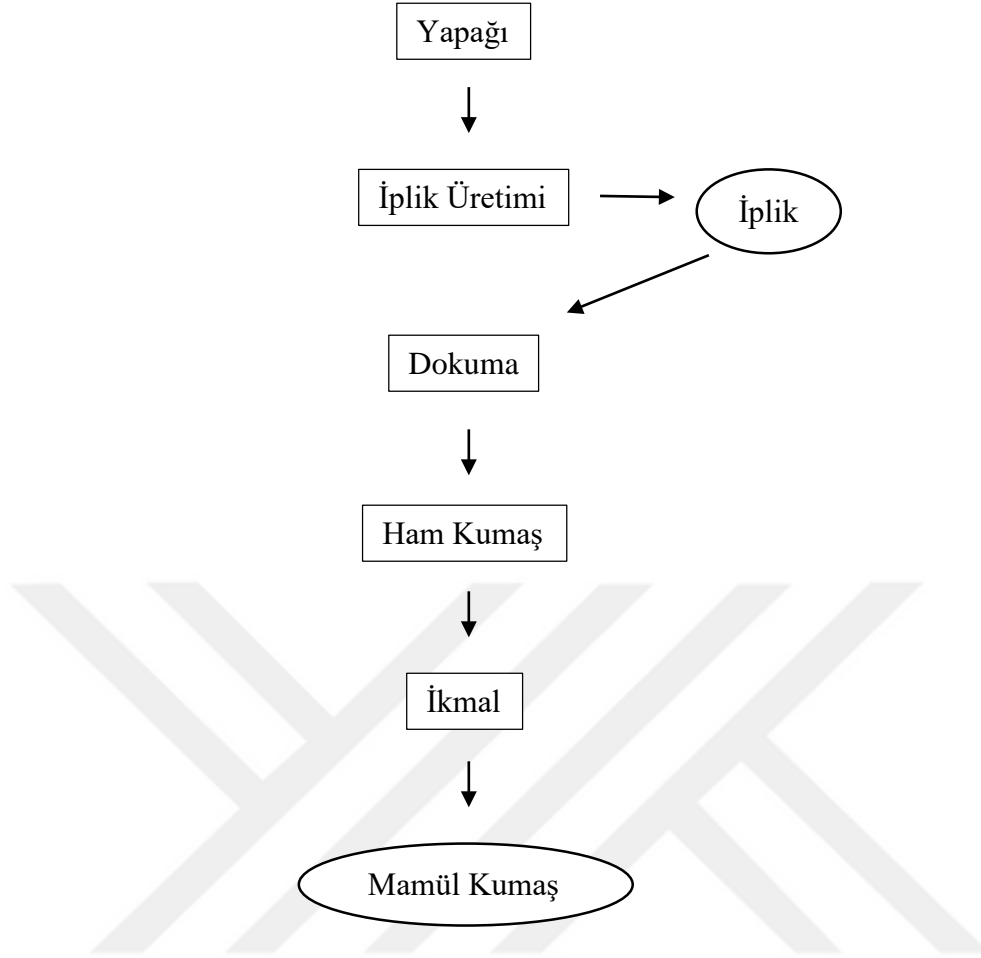
Yıkama işlemi yüne uygulanan ilk işlemdir ve 40-60 °C sıcaklıktaki zayıf bazik yıkama çözeltisi ile yapılır. Yıkama işleminden oluşan atıksu lanolin gibi kıymetli yağlar içerir ve kirlilik düzeyi çok yüksektir. Yıkama işleminden sonra yün; yün açma, taraklama gibi işlemlerden geçer. Ardından sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur (Özdemir, 1999; Gönülay, 2007).

Terbiye aşaması için karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır.

Boyama işlemi reaktif naftol, direkt, kükürtlü, indigo, asit, metalize ve mordant boyalar kullanılarak yapılır Boyamandan sonra sıcak su ve kimyasal maddelerle fiksaj yapılır.

Apreleme aşaması; pamuklu kumaşlara uygulanan apreleme işlemleriyle birlikte keçeleşmezlik işlemi uygulanarak yapılır.

Yünlü tekstil üretimi için genel akım şeması Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2 Yünlü tekstil üretimi (Özdemir, 1999).

2.2.2. Sentetik Tekstil

Sentetik lifler; saf kimyasal bileşiklerden üretilen polimerlerdir ve doğal safsızlıkları bulundurmazlar. Bu nedenle safsızlıkları gidermek için uygulanan işlemleri gerektirmezler. Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk veya yün elyaflara karıştırılarak kullanılabilir. Karıştırılmadan hammadde olarak kullanılacağına ise iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apre işlemlerinden geçirilirler. Boyama işlemlerinde; reaktif naftol, direkt, kükürtlü, indigo, asit, bazik dispers, naftol gibi boyalar kullanılır (Özdemir, 1999; Gönülay, 2007).

2.3. Tekstil Atıksuyunun Karakteristiği

Tekstil üretimi kaynaklı atıksuların kirleticileri; özellikle yünlü tekstilin yıkama işleminden kaynaklanan doğal safsızlıklar, kuru işlem basamaklarından kaynaklanan organik kökenli bileşikler, boyama ve diğer işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerdir.

Bu kirletici kaynakların oluşturduğu kirletici parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç ana gruba ayrılabilir (Gökkuş, 2006).

- Fiziksel parametreler; çözünmemiş bileşikler, sıcaklık, koku, renk, radyoaktivite, köpük, korozyon ve çözünmüş oksijen,
- Kimyasal parametreler; organik ve inorganik bileşikler, asidite ve alkalilik, pH, toplam organik karbon, kimyasal oksijen ihtiyacı, klor iyonu, klor ihtiyacı, sertlik (kalsiyum ve magnezyum), toplam çözünmüş tuzlar, fenol, yağ, hidrokarbonlar ve spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag),
- Biyolojik parametreler; biyolojik oksijen ihtiyacı, patojenik bakteriler ve kimyasal zehirlilik olarak gruplandırılabilir (Gökkuş, 2006).

Tekstil üretiminde uygulanan işlemler ve teknolojiye göre atıksuyun özellikleri de değişmektedir. Bu nedenle tekstil sanayisi için standart bir arıtma sistemi oluşturulması imkânsız hale gelmektedir. Örneğin, haşılama işleminden az miktarda atıksu çıkar ancak tesislerden çıkan atıksu KOI'sinin %30-70'i bu işlemde kaynaklanabilmektedir (KAMAG, 2013). Yıkama, boyama ve ağartma işlemlerinde ise su sarfiyatı yüksek olduğu için bu işlemlerden kaynaklanan atıksu miktarları da yüksektir. Bu işlemlerden kaynaklı atıksular yüksek renklilik ve düşük oranda organik madde içerirler.

KOI, pH, BOI₅, renk ve tuzluluk parametreleri tekstil atıksularının da genellikle yüksek değerlerde bulunmaktadır. Ayrıca bu atıksular, sodyum hidroksit, sodyum klorür, asetik asit, sodyum bikromat gibi boyama işleminden kaynaklanan yardımcı kimyasallar ve sülfür, küp, reaktif, dispers ve diğer boya tiplerinin tüm renk aralıklarını kapsayan boyarmaddeleri de içerebilir (Kural, 2000; Köklü, 2004; Partal, 2013).

Haşılama, haşıl sökme, yıkama, ağartma, baskı ve boyama gibi işlemler tekstil sektöründe en çok kullanılan işlemlerdir. Çeşitli tekstil prosesleri sırasında açığa çıkan atıksu miktarları ve atıksu bileşimi Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1 Elyaf türü ve işleme basamaklarına göre atıksu karakterizasyonu (Bisschops ve Spanjers, 2003)

Parametre	Elyaf Türü	Haşıl Sökme	Yıkama	Ağartma	Boyama	Baskı
KOİ (mg/L)	Yün	-	5000-90000	-	7920	-
	Pamuk	950-20000	8000	288-13500	1115-4585	-
	Sentetik	-	-	-	620	1515
BOİ ₅ (mg/L)	Yün	-	2270-60000	400	400-2000	-
	Pamuk	-	100-2900	90-1700	970-1460	-
	Sentetik	-	500-2800	-	530	590
Renk (ADMI)	Yün	-	2000	-	2225	-
	Pamuk	64-1900	694	153	1450-4750	-
	Sentetik	-	-	-	1750	-
Toplam Katı (mg/L)	Yün	-	28900-49300	910	-	-
	Pamuk	-	-	2300-14400	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	150-250
Toplam Askıdaki Katı (mg/L)	Yün	-	1000-26200	900	-	-
	Pamuk	18-800	184-17400	130-25000	120-190	-
	Sentetik	-	600-3300	-	140	-
Toplam Çözünmüş Katı (mg/L)	Pamuk	530-6900	-	4760-19500	-	-
Çözünmüş Organik Karbon (mg/L)	Yün	-	5800	-	-	-
	Pamuk	250-2750	-	320	-	-
Toplam Kjeldahl Azotu (mg/L)	Pamuk	70	-	40	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	164
Amonyum Azotu (mg/L)	Yün	-	604	-	-	-
	Pamuk	9-19	-	8-19	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	129
Toplam Fosfor (mg/L)	Pamuk	4-10	-	6-60	-	-
	Sentetik	-	-	-	-	21
Fosfat (mg/L)	Yün	-	89	-	-	-
Sülfür (mg/L)	Yün	-	0-2	-	-	-
	Pamuk	-	-	-	325-900	-
Sülfat (mg/L)	Pamuk	-	-	-	1750-2690	-
Klorür (mg/L)	Genel Elyaf lar	-	-	90-100	26000	-
Yağ-Gres (mg/L)	Yün	-	580-55000	-	-	-
Cr ² (mg/L)	Yün	-	50	-	-	-
pH	Yün	-	7,6-10,4	6	4,6-8	-
	Pamuk	8,8-9,2	7,2-13	6,5-13,5	9,2-10,1	-
	Sentetik	-	8-10	-	11,7	-
Su Tüketimi (L.kg ⁻¹ elyaf)	Yün	-	4-77,5	-	40-150	280-520
	Pamuk	-	2,5-43	30-50	38-143	-
	Sentetik	-	17-67	-	38-143	-

2.4. Boyama İşlemi Atıksularının Karakteristiği

Boyama işleminde kullanılan boyarmaddeler genellikle katran veya petrol ara ürünlerinden yapılır. Her yıl 10 000 000 tondan fazla miktarda, 100 000'nin üzerinde çeşitte ticari boyarmadde üretilmektedir (Dos Santos vd., 2007). Tekstil üretimi kaynaklı atıksularda en büyük problem; boyama işleminden kaynaklanan, zor bozunan kimyasal maddeler ve boyarmaddelerin yüksek oranlarda bulunmasıdır (KAMAG, 2013).

Boyama işleminde kullanılan boyarmaddelerin kimyasal özelliklerindeki farklılıklar ve bu boyarmaddelerin elyafa uygulama işlemlerindeki farklılıklar nedeniyle boyama işlemi atıksularının karakterizasyonu çok zordur. Bazı elyaf türleri ve boyarmadde çeşidine göre boyama işleminde oluşan atıksuların içerdiği renk, TOK, BOİ, AKM, ÇKM ve pH parametrelerinin değerleri Tablo 2'de verilmiştir (Gülecan, 2011).

Boyama işlemi elyaf liflerini renklendirme işlemidir. Kullanılacak boyarmaddeler ozon, azot peroksit, ışık hidrolizi ve klor gibi kimyasallara karşı dayanıklılık özelliğine sahip olmalıdır. Boyarmaddenin uygulandığı boya banyosunda ve ardından uygulanan durulama ve yıkama işlemlerinde yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Bu işlemde kaynaklanan atıksularda renk oranı yüksek, organik madde oranı ise düşüktür. Boyarmaddelerin elyafa tutunmasını arttırmak için metaller, tuzlar, formaldehit, sülfid, sülfür ve yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu kimyasal maddeler boyama işleminden kaynaklanan atıksularda kirlilik oranını artırmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Boyama işleminin atıksularında en çok rastlanan kimyasal maddeler ve bu maddelerin boyama işlemindeki fonksiyonları Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 2 Boyama işlemi atıksularının karakteristiği (Correia vd., 1994)

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk (ADMI)	TOK (mg/L)	BOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	ÇKM (mg/L)	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif (kesikli)	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif (sürekli)	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11,8
Dispers (Yük. Sıc)	Polyester	1245	198	360	76	1700	10,2

Tablo 3 Boyama işleminde kullanılan yardımcı kimyasal maddeler (Kocaer ve Alkan, 2002)

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat Sodyum nitrat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit Sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks Yapıcılar	Etilen diamin tetraasetikasit	Kompleks yapma, Yavaşlatıcı
Dispers edici/düzgünleştirici	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyalari dağıtma, Boya uygulamasını düzene sokma
Okside Edici Maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyalari çözünemez yapma
İndirgeyici Maddeler	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Boyalari çözünebilir yapma, Reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller Klorlu benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

2.5. Türkiye’de Tekstil Atıksuyu Deşarj Standartları

Çevre kirliliğinin kontrolünde esas öncelikle kirliliğin kaynağında kontrol edilmesidir. Bunun için tekstil sanayisinde kullanılan kimyasallar ve su gereksizce fazla tüketilmeden optimum miktarda kullanılmalıdır. Bir sonraki aşama olarak atıksu tesiste tekrar kullanacak düzeyde artırılmalı ve kullanılmalıdır. Çevre kirliliği kontrolünde ideal yöntem bu konudaki bilinçle gerçekleşmektedir. Ancak çoğu kuruluş sadece zorunluluklar karşısında bilinçli davranmaktadır.

25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksulardaki kirlilik parametrelerinin alıcı ortama deşarj limitleri verilmiştir. Yönetmelikte tekstil sanayi 7 ayrı gruba ayrılarak limitler belirlenmiştir. Bu gruplar;

- Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye,
- Dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri,
- Pamuklu tekstil ve benzerleri,
- Yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri,
- Örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri,
- Halı terbiyesi ve benzerleri,
- Sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri olarak ayrılmıştır.

Bu gruplara ait limitler Tablo 4 ile Tablo 10 arasındaki tablolarda verilmiştir. Tesislerdeki atıksu deşarj denetlemeleri bu gruplara uygun limitlere göre kompozit numunelerin analiziyle yapılmaktadır.

Tablo 4 Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
KOI	(mg/L)	350	240
Amonyum Azotu	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0,3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür	(mg/L)	0,1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Yağ ve gres	(mg/L)	10	-
ZSF	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk	(pt-Co)	280	260

Tablo 5 Dokunmuş kumaş terbiyesi kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
KOI	(mg/L)	400	300
Amonyum Azotu	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0,3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür	(mg/L)	0,1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0,5
ZSF	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Askıda Katı Madde	(mg/L)	140	100
Renk	(pt-Co)	280	260

Tablo 6 Pamuklu tekstil atıksuları için limitler (SKKY, 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
KOI	(mg/L)	250	200
Askıda Katı Madde	(mg/L)	160	120
Amonyum Azotu	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0,3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür	(mg/L)	0,1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	10	-
ZSF	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk	(pt-Co)	280	260

Tablo 7 Yün yıkama, terbiye ve dokuma kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
KOI	(mg/L)	400	300
Askıda Katı Madde	(mg/L)	400	300
Amonyum Azotu	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0,3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür	(mg/L)	0,1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	200	100
ZSF	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk	(pt-Co)	280	260

Tablo 8 Örgü kumaş terbiyesi kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
KOI	(mg/L)	300	200
Amonyum Azotu	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0,3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür	(mg/L)	0,1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0,5
ZSF	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Yağ ve Gres	(mg/L)	10	-
Renk	(pt-Co)	280	260

Tablo 9 Sentetik tekstil terbiyesi kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
KOI	(mg/L)	400	300
Sülfür	(mg/L)	0,1	-
Fenol	(mg/L)	1	0,5
Çinko	(mg/L)	12	10
ZSF	-	3	2
pH	-	6-9	6-9
Renk	(pt-Co)	280	260

Tablo 10 Halı terbiyesi kaynaklı atıksular için limitler (SKKY, 2004)

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 Saatlik)	Kompozit Numune (24 Saatlik)
KOI	(mg/L)	300	200
Amonyum Azotu	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0,3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür	(mg/L)	0,1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0,5
ZSF	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Yağ ve Gres	(mg/L)	10	-
Askıda Katı Madde	(mg/L)	160	120
Renk	(pt-Co)	280	260

2.6. Rengin Çevresel Önemi ve Dünyada Renk Deşarj Standartları

Tekstil sanayi atıksularının en önemli kirlilik parametrelerinden biri de renktir. Boyarmaddeler sucul organizmalarda toksik ve kanserojenik etki gösterebilmektedir. Ayrıca koyu renkli sular güneş ışınlarının suyun içine girmesini engelleyerek suda gerçekleşen fotosentezi azaltır ve çözülmüş oksijen oranını düşürür. Bunun sonucunda sudaki canlı yaşamı ve ekolojik denge olumsuz etkilenir (Ölmez, 1999; Köseoğlu, 2004).

Renkli atıksular çevreye estetik açıdan da büyük zarar vermektedir. Suda renk parametresini oluşturan kirleticilerin konsantrasyonu 1 ppm'den az olsa bile suda görünür renk kirliliği oluşturabilmektedir (İp, 2009). Birçok ülkenin mevzuatında renk parametresinin alıcı ortama deşarjıyla ilgili bir kriter yoktur. Birçok ülkede de bu kriterlerdeki limitler suyun üretim prosesinde tekrar kullanılmasına olanak sağlayacak düzeyde değildir. Ayrıca ülkelerin mevzuatlarında farklı renk birimleri kullanmaları

kirlilik değerlerinin kıyaslanmasını oldukça zorlaştırmaktadır (Dos Santos vd., 2007). Boyarmadde kullanan sektörlerin yüksek su tüketimini engellemek için ülkelerin ilgili mevzuatlarını yeniden gözden geçirmesi çevre açısından önemlidir.

Avrupa birliği üyesi ülkelerde renk parametresi EN ISO 7887 normu ile ortak olarak belirlenmiştir. Bu norma göre renk parametresi RES (renklilik sayısı) metoduyla belirlenir ve birimi m^{-1} 'dir. Bu metotta renk 436 nm sarı, 525 nm kırmızı ve 620 nm mavi olarak 3 bölümde ölçülür. Avrupa birliği üyesi ülkelerde uygulanan alıcı ortama renk parametresi deşarj limitleri Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11 Avrupa birliğinde alıcı ortama renk deşarj limitleri (Anonim, 2011)

RENK	RES (m^{-1})
436nm (Remazol Yellow RR gran)	7
525nm (Remazol Red RR gran)	5
620nm (Remazol Blue RR gran)	3

Tayvan'da alıcı ortama renk parametresi deşarj limiti 400 ADMI'dir. Renk ölçüm metodu olarak 3 WL (üç dalga boyu) metodu uygulanmaktadır. Bu metotta önce numunedeki askıda katı madde giderilir ardından 590, 540 ve 438nm dalga boylarında spektrofotometre ile ölçüm yapılır ve renklilik hesaplanır (APHA, 1995). Tayvan'da tekstil üretim sanayisi renk parametresi deşarj limitlerini sağlamakta sıkıntı çekmektedir (Kao vd., 2001; KAMAG, 2013).

Malezya'da renkli atıksuların alıcı ortama deşarjı konusunda bir standart yoktur (Ahmad ve Hameed, 2009). Ancak kullanılacak suların belirlenmesinde renk değerleri önerilmiştir. Bu öneri 1. ve 2. sınıf sular olarak 2 sınıfta belirlenmiştir. 1. sınıf sular su kaynağı olarak kullanılacak sular olup 15 TCU (True Color Unit) limiti ile sınırlandırılmıştır. 2. sınıf sular ise rekreasyon amaçlı kullanılacak sular olup 150 TCU limiti ile sınırlandırılmıştır (Proposed National Water Quality Standards for Malaysia, 2010; KAMAG, 2013).

Kenya'da kanalizasyon ve alıcı ortama deşarj için iki ayrı limit değeri belirlenmiştir. Bu limitler kanalizasyon için 40 Hazen alıcı ortam için 15 Hazen birimdir. Ayrıca Kenya'da rekreasyon amaçlı kullanılacak suların kirliliği 100 TCU renkten fazla olmamalıdır (Kenya Water Quality Regulations, 2006; KAMAG, 2013).

Amerika Birleşik Devletleri'nde atıksu kirlilik parametrelerinin deşarj limitleri genel olarak çevre koruma ajansı tarafından belirlenmektedir. Çevre koruma ajansının renk parametresi için belirlediği deşarj sınır değeri 15 renk birim'dir. Ancak bazı eyaletler bu değerlerin yerine kendi sınır değerlerini uygulamaktadır. Bu farklılık deşarj izinlerinin alıcı ortama göre belirlenmesinden kaynaklanmaktadır (Mendez-Sanchez, 2009; KAMAG, 2013). Tablo 12'de bazı ülkelerin renk deşarj limitleri veya içme suyu renk kalite değerleri verilmiştir.

Tablo 12 Bazı ülkelerin renk parametresi deşarj kriterleri veya içme/kullanma suyu kalite kriterleri (KAMAG, 2013)

Ülke	Deşarj/Su Ortamı	Renk Standartı
Avrupa Birliği	Alıcı ortama su deşarjı	7 RES _{436nm} (m ⁻¹)
		5 RES _{525nm} (m ⁻¹)
		3 RES _{620nm} (m ⁻¹)
Tayvan	Alıcı ortama su deşarjı	400 ADMI
Malezya	1. sınıf sularda su kalitesi	15 TCU
	2. sınıf sularda su kalitesi	150 TCU
Hindistan	İçme suları	5 Hazen
	Alternatif kaynak yokluğunda içme suları	25 Hazen
	Karasal yüzey sularına atıksu deşarjı	300 Hazen
	A sınıfı yüzey sularında su kalitesi	10 Hazen
	B sınıfı yüzey sularında su kalitesi	300 Hazen
	C sınıfı yüzey sularında su kalitesi	>300 Hazen
Kenya	Kanalizasyona deşarj	40 Hazen
	Alıcı ortama atıksu deşarjı	15 Hazen
	Rekreasyon amaçlı kullanımda su kalitesi	100 TCU
Singapur	Alıcı ortama atıksu deşarjı	7 Lovibond
	Kontrollü alıcı ortama atıksu deşarjı	7 Lovibond
Guatemala	Kanalizasyona deşarjı	500 Pt-Co
Dubai	Denize atıksu deşarjı	50 Renk Birimi
İngiltere	Su kaynaklarında su kalitesi	550nm'de 0,055 absorbans
ABD EPA	Alıcı ortam su kalitesi (Eyaletler arasında değişebilmektedir)	15 Renk Birimi
ABD (Oklohama)	Alıcı ortama atıksu deşarjı	70 Pt-Co
ABD (New York)	Yeraltı suyu	15 Pt-Co
ABD (Rhode Island)	Alıcı ortama atıksu deşarjı	200 ADMI
ABD (Wisconsin)	Alıcı ortama atıksu deşarjı	225-600 ADMI
ABD (Atlanta)	İçme suları	15 Renk Birimi
Kanada	İçme suları	15 TCU
Avustralya	Alıcı ortama atıksu deşarjı	Alıcı ortam renginde artış olmamalı

Tablo 12 Bazı ülkelerin renk parametresi deşarj kriterleri veya içme/kullanma suyu kalite kriterleri (KAMAG, 2013) (devam)

Vietnam	İçme suları	15 Pt-Co
	Yeraltı suyu	5-50 Pt-Co
Nijerya	Yüzey suyuna atıksu deşarjı	7 Lovibond
Çin	Atıksulardaki kalıntı boya	300 ADMI
	Boya endüstrisi (A sınıfı sulara deşarj)	50 ADMI
	Boya endüstrisi (B sınıfı sulara deşarj)	180 ADMI
	Diğer endüstriler (A sınıfı sulara deşarj)	50 ADMI
	Diğer endüstriler (B sınıfı sulara deşarj)	80 ADMI

2.7. Renk Nedir

İnsan gözü ancak 400-700nm dalga boyları arasındaki ışığı görebilir ve bu aralıktaki ışığa görünür ışık denir. Renk ise bu görünür ışığın yansyarak meydana getirdiği fiziksel bir olgudur. Organik bileşiklerin içinde bulunan “kromofor grup” adı verilen gruplar özelliklerine göre görünür ışığın bir kısmını yansıtır bir kısmını da absorblar. Işığın absorblanan kısmına “absorblanan renk” yansıtılan kısmına ise “komplementer renk” denir. İnsanların gözlemlediği renk bu komplementer renktir (Vigo, 1994; Sevimli, 2000). Rengin absorblanan kısmı ve yüzeyden yansyan tüm dalga boylarının birleşimi olan görünen kısmı Tablo 13’te gösterilmiştir. Bir maddenin çözeltideki konsantrasyonu arttıkça renk şiddeti de artar. Renk şiddeti, yüzeyden yansyan beyaz ışıkla ters orantılıdır (Gönder, 2004).

Tablo 13 Absorblanan ve yansyan renkler (Needles, 1986)

Absorblanan Işığın Dalga Boyu (nm)	Absorblanan Renk	Komplementer Renk
400-435	Mor	Sarı-yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil-mavi	Turuncu
490-500	Mavi-yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Eflatun
560-580	Sarı-yeşil	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Yeşil-mavi
605-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

Atıksularda renk parametresinin iki çeşidi vardır. Bunlardan biri “gerçek renk” olarak ifade edilir ve suyun bulanıklığından arındırıldıktan sonra ölçülen renktir. Görünür (zahiri) renk ise, suyun renk verici madde içeriğiyle birlikte askıda katı maddelerden kaynaklanan rengi de kapsar. Görünür renk ölçülürken numuneye, filtrasyon veya santrifüj gibi askıda katı madde gideren işlemler uygulanmaz (APHA, 1995).

2.8. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler uygulandığı cismin yüzeyindeki işlevsel gruplar ile kimyasal veya fizikokimyasal olarak reaksiyona girerek cismin yapısını ve rengini kalıcı biçimde değiştirirler. Boyarmadde, uygulanan yüzeyden; kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle giderilemezler (Başer ve İnanıcı, 1990). Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyarmaddeler, rengin oluşumunu sağlayan, çift bağlar içeren, oluşturduğu elektron düzeni ile 400-700nm dalga boyu aralığındaki ışığı absorblayarak rengin oluşumunu sağlayan kromofor grupları içerirler (Eraslan, 2007).

Boyarmaddeler tekstil endüstrilerinde boyama ve baskı işlemlerinde kullanılmaktadır. Dünyada yıllık olarak ortalama 10.000 farklı boyarmadde ve pigment çeşidinden yaklaşık 1×10^7 ton üretilmektedir. Bunlardan ortalama % 10'u atık olarak uygulama sistemlerinden atılmaktadır (Delikanlı, 2013; Platin, 2004).

Boylar boyarmadde pigmenti ve bağlayıcı olarak iki bileşen içerirler. Birinci bileşen boyarmadde pigmentleri dekoratif ve koruyucu özelliklere sahiptirler. İkinci bileşen olan bağlayıcılar (reçine veya polimerler) ise pigment taneciklerini birlikte tutar ve uygulanacakları yüzeye tutunmalarını sağlar.

Boyarmaddeler çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak sınıflandırılabilir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

2.8.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Suda çözünen boyarmadde molekülleri bir veya daha çok sayıda tuz oluşturabilen grup içerir. Suda çözünürlüğün olabilmesi için boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddelerinde çözündürücü gruplar bulunmalıdır. Çözündürücü gruplar sonradan boyarmadde molekülüne eklenerek suda çözünürlük sağlanabiliyor olsa da tercih edilen yöntem bu grupların başlangıç maddelerinde bulunmasıdır.

Suda çözünebilen boyarmaddeler çözüldürücü grubun karakterine göre üçe ayrılır;

- Anyonik suda çözünen boyarmaddeler,
- Katyonik suda çözünen boyarmaddeler,
- Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler (Başer ve İnanıcı, 1990).

Suda çözünmeyen boyarmaddeler altı gruba ayrılır;

- Substratta çözünen boyarmaddeler,
- Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler,
- Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler,
- Polikondensasyon boyarmaddeler,
- Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler,
- Pigmentler (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.8.2. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddenin kimyasal özelliklerine bakmadan sadece boyarken kullanılacak teknolojilere göre bir sınıflandırma yapacak olursak boyarmaddeleri on başlıkta inceleyebiliriz.

2.8.2.1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri şeklindedir ve katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcıları N ve S atomlarıdır. Bazik olarak etki ettiklerinden dolayı anyonik gruplar içeren liflerle bağlanırlar. Genellikle poliakrilonitril boyanmasında kullanılırsalar da yün ve pamuk elyafın boyanmasında da kullanılabilirler. Işığa ve yıkamaya karşı dayanıksızdır (Başer ve İnanıcı, 1990).

Bazik boyarmaddelerin en önemli özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetidir. Poliakrilonitril elyafına genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla ve 80-90°C de uygulanır. Elyafı hızlı bir şekilde boyar ve kumaştan ayrılmazlar (Özbebek, 2014).

2.8.2.2. Asit boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler, molekülünde bir ya da birden çok sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerir. Daha çok yün, ipek, poliamid ve katyonik modifiye akronitril elyaf boyanmasında kullanılır. Hemen hemen hepsi organik asitlerin tuzlarından oluşur. Elyafa uygulanması asidik banyolarda gerçekleştirilir ve ismini de bundan alır. Kimyasal bakış

açısından renkli bileşen boyarmadde anyonik boyarmadde sınıfına girer ve elyafı iyonik bağ kurar (Özbebek, 2014; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.8.2.3. Direkt boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından asit boyarmaddelerden farksızdırlar ancak elyafa uygulama şekilleri farklıdır. Direkt boyarmaddeler öncesinde bir işlem yapılmadan sulu çözültiden selüloz veya yüne doğrudan çekilir ve bağ kurmadan depo edilirler. Suyu karşı dayanıksız olabilirler ancak boyama işleminden sonra yapılacak ek işlemlerle suya dayanıklılığı artırılabilir (Özbebek, 2014; Başer ve İnanıcı, 1990).

Bu boyarmaddeler diğer boyarmaddelere göre ucuz oluşu, uygulamasının basit oluşu ve uygulanan elyafı yıpratmaması nedeniyle avantajlı ve tercih edilen boyarmaddelerdir. Daha çok selülozik elyafın renklendirilmesinde kullanılırlar da kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada da kullanılırlar (Özbebek, 2014).

2.8.2.4. Mordan boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Uygulanmadan önce mordanlama işlemi yapılmalıdır. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Boyamadan önce mordanlama yapılır. Al, Sn, Fe veya Cr tuzlarıyla işlem yapıldıktan sonra krom bileşikleri kullanılarak mordanlama işlemi bitirilir. Daha sonra boyama işlemi gerçekleştirilebilir (Özbebek, 2014).

2.8.2.5. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler lif makro molekülleriyle reaksiyona girebilen tek boyarmadde çeşididir. Bu boyarmaddeler liflerle kovalent bağlar kurarlar. Selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılırlar. Boyama işlemi sürekli veya yarı sürekli yapılabilir (Özbebek, 2014; Mavruz, 2004).

2.8.2.6. Küpe boyarmaddeler

Küpe boyarmaddeler moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden, iri, ince veya çok ince toz halinde bulunabilen maddelerdir. Bu maddeler suda çözünmezler. Ancak sodyum hidroksit veya sodyum hidrosülfid gibi bir indirgenin yardımıyla suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşürler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılsa da protein elyafının da boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı yüksek dayanıklılığa sahiptirler (Özbebek, 2014; Mavruz, 2004)

2.8.2.7. Dispers boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler amino ve hidroksil grupları ihtiva eder. Molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünürler. Polyester elyafın boyanmasında kullanılırlar. Polyester elyaf, yüksek kristalinite ve hidrofobik özellik gösterdiğinden büyük moleküllü boyarmaddeler elyaf içerisine kolay nüfuz edemezler. Ayrıca bu elyaflar kimyaca aktif grup içermediği için boyarmadde anyon ve katyonlarını da bağlayamaz. Bu nedenlerden dolayı dispers boyarmaddeler polyesterin boyanmasında oldukça avantajlı bir boyarmadde çeşididir. Boyarmaddenin hidrofob elyafın üzerine difüzyon yoluyla çekilmesi ve çözünmesi ile boyama işlemi gerçekleştirilir. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında da kullanılabilirler (Özbebek, 2014; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.8.2.8. Sülfür boyarmaddeler

Sülfür boyalar nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir. Daha çok koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri elde etmek için kullanılır (Özbebek, 2014).

2.8.2.9. Geliştirilmiş boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler pamuk ve poliamid elyaflarının boyanmasında kullanılır. Işığa karşı dayanıklılığı düşüktür. Boyanan elyafın çabuk yıkanabilmesinden dolayı tercih edilir (Özbebek, 2014).

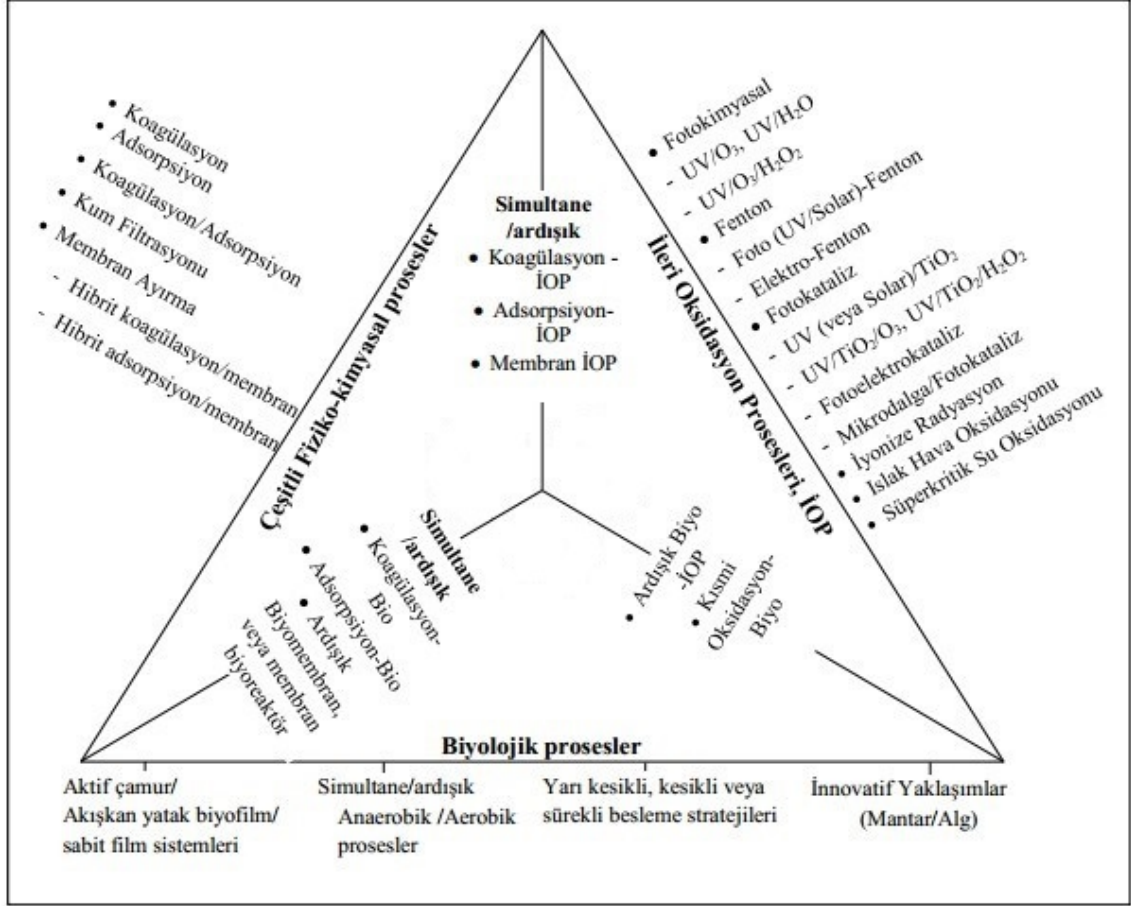
2.8.2.10. Anilin siyahı

Oksitleyici bir boyadır, çözülmez bir pigmenttir. Uygulama, boyanacak malzemeye uygun aromatik bir aminle muamele ederek ve sonra malzemenin üzerinde amini oksitleyerek yapılmaktadır. Pamuk ve poliamid elyafının boyanmasında kullanılır. Mükemmel parlaklık şiddetinden ve ekonomik olmasından dolayı tercih edilir (Özbebek, 2014).

2.9. Atıksulardan Renk Giderim Teknolojileri

Boyarmaddelerin yapılarındaki farklılıklar ve elyafa uygulama işlemindeki çeşitliliklerden dolayı renk giderimi için kullanılacak prosesler her işletmede atıksuyun karakteristiğine göre değişmektedir (Robinson vd., 2001). Renk parametresinin giderimi için önerilen başlıca arıtım yöntemleri aktif karbon kullanımı, flokülasyon, klorlama, ozonlama H₂O₂ kullanımı, membran filtrasyon ve ileri arıtım yöntemleridir (Dinçer, 2014). Şekil 3'te boyarmadde içeren atıksulardan renk parametresinin gideriminde

kullanılan yöntemler diyagram halinde gösterilmiştir. Tekstil atıksularının arıtımında kullanılan geleneksel sistemler; biyolojik, fiziksel ve kimyasal proseslerin farklı kombinasyonlarıdır.



Şekil 3 Renk gideriminde kullanılan prosesler (Hai vd., 2007).

Fiziksel metotlar; çökelme veya çöktürme metotları, adsorpsiyon, filtrasyon ve ters ozmos gibi tekniklerden oluşur. Bu fiziksel metotlarda kirliliği oluşturan maddeler sudan alınarak çamura aktarıldığı ve bu çamur için tekrar bir arıtım gerektirdiği için tercih edilmemektedir.

Kimyasal yöntemlerle renk gideriminde en çok tercih edilen yöntemler klorlama ve ozonlamadır. Klorlama yönteminde oluşan yan ürünler çevre açısından çok zararlı olduğu için dezavantajlı bir sistemdir. Ozonlama yöntemi klorlamaya nispeten temiz bir yöntem olmasına rağmen ozon gazı kararsız ve suda az çözünen yapıda, ayrıca pahalı olduğu için ozonlama yöntemi de tercih edilmemektedir (Daneshvar vd., 2003; Çalık, 2008).

Tekstil atıksularının arıtımında aerobik ve anaerobik parçalanma ve fungal bozundurma yöntemleri de kullanılabilir. Fakat tekstil sektöründe çokça tercih edilen reaktif boyarmaddeler hem kanserojen hem de biyolojik olarak zor parçalanan yapıya sahip olduğu için biyolojik yöntemlerde dezavantajlıdır (Alaton ve Balcioglu, 2001; Çalık, 2008).

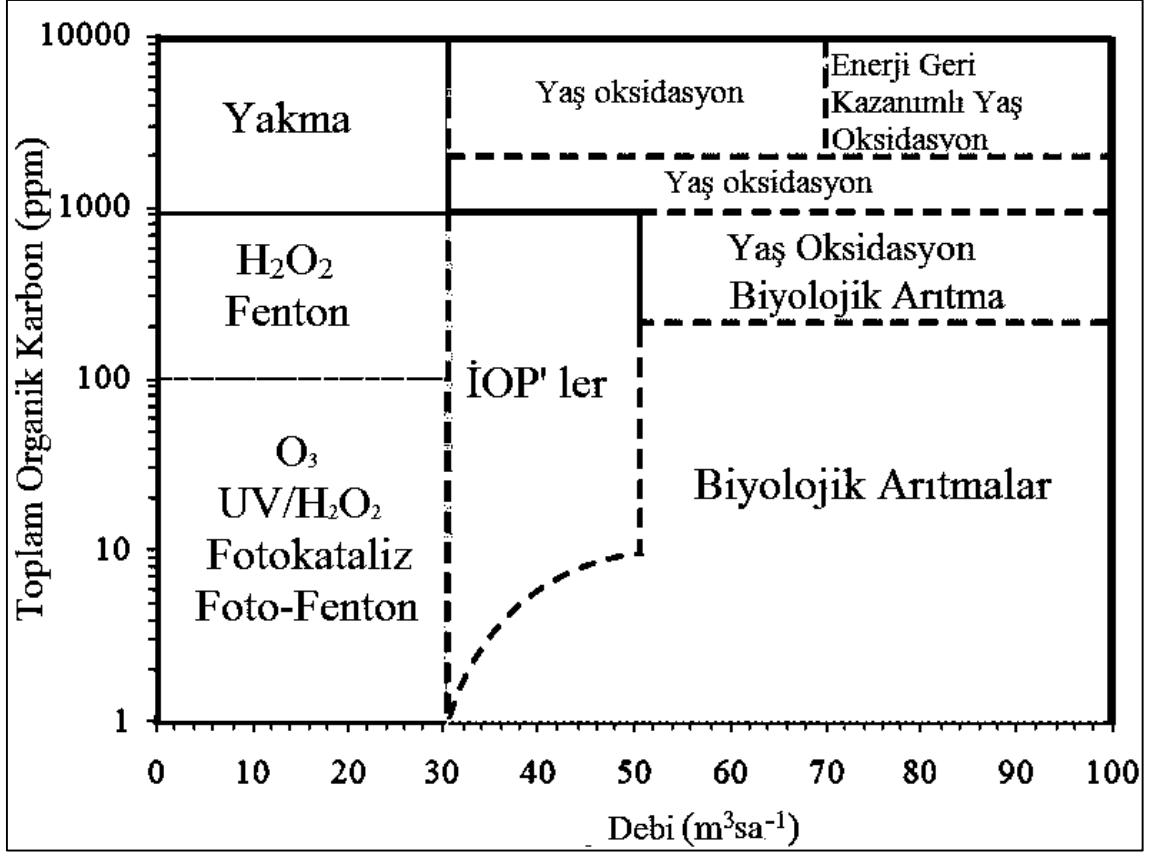


3. İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ

Teknolojik gelişmelerle birlikte sanayileşmedeki gelişmeler farklı hammadde ve ürünlerin geliştirilmesini sağlamıştır. Geliştirilen üretim teknikleri daha fazla kaynak tüketimi ve daha tehlikeli atık oluşumunu da beraberinde getirmektedir. Tekstil sektöründe de artık rengi solmayan ve yıpranmayan ürünler talep edilmektedir. Son ürüne bu tip özelliklerin kazandırılması için bozunmaya daha dayanıklı boyalar kullanılmaktadır ve bu boyaların atıksulardan giderimi farklı yöntemler gerektirebilmektedir. Günümüze kadar tekstil atıksularının arıtımı için kullanılan geleneksel fiziko-kimyasal yöntemler yeterli olmaktaydı. Ancak; yüksek KOİ, düşük BOİ₅, parçalanması zor kirleticiler ve yüksek renk içeren atıksuların arıtımında geleneksel fiziko-kimyasal sistemler yetersiz kalmaktadır (Forgacs vd., 2004; Sağlam, 2008). Örneğin, koagülasyon prosesi suda çözünmeyen boyarmaddelerin arıtımında kullanılabilirken, suda çözünebilir boyarmaddelerin arıtımında yeterli değildir. Bu geleneksel arıtım sistemlerinin adsorbent rejenerasyonu ve çamur oluşumu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Boyarmaddeler genel olarak aerobik arıtmaya karşı dirençlidirler. Azo boyarmaddelerde ise anaerobik parçalamayla renk giderimi sağlanmakta ancak kanserojenik aminler oluşmaktadır. Bu nedenler biyokimyasal arıtım tekniklerini de yetersiz kılmaktadır (Ge ve Qu, 2004). Kullanılacak arıtım yönteminin seçiminde sadece renk giderimi ve toksik madde oluşmaması değil suyun üretim prosesinde yeniden kullanımı da bir kriter olmalıdır.

Tekstil sanayisinde boyama işleminden sonra veya nihai atıksuda renk, KOİ ve TOK gideriminde ileri oksidasyon prosesleri 20 yıldan fazla zamandır kullanılmaktadır (Azbar vd., 2004). Daha çok tercih edilen ve daha yüksek verim alınan ileri oksidasyon prosesleri ozonlama, ozon-UV, ozon-H₂O₂, Fenton, Foto-Fenton ve Fotokataliz gibi heterojen ileri oksidasyon prosesleridir (Perez vd., 2002). İleri oksidasyon prosesleri HO₂ ve OH• gibi serbest radikallerin oluşumuna dayanan sistemlerdir. Hidroksil radikali atıksudaki organik ve inorganik maddelerle reaksiyona girerek arıtım sağlar. UV ışınların fotokatalitik reaksiyonlarıyla veya ozon ve H₂O₂ sistemlerinin kombinasyonlarıyla oluşan bu radikal agresif ve reaktif özellikleriyle güçlü bir oksidant olarak bilinir (Gönülay, 2007).

Şekil 4'te debi ve toplam organik karbon değerlerine göre ileri oksidasyon tekniklerini kullanma önerileri verilmiştir. Düşük debi ve TOK değerlerinde UV ışımaya ve ozonlama sistemleri, yüksek değerlerde ise yakma ve ıslak oksidasyon daha verimli sistemlerdir.



Şekil 4 Debi ve TOK parametresine göre ileri oksidasyon (Hancock, 1999).

Fotokatalitik sistemler organik ve inorganik madde gideriminde tercih edilen ileri oksidasyon tekniklerindedir. Sistem; doğal güneş ışığı veya yapay lambalardan elde edilen ultraviyole ışınların bir katalizör ve oksijenle reaksiyona girmesi esasına dayanır (Adaklı, 2015). Katalizör olarak homojen oksidant veya heterojen yarı iletken maddeler kullanılabilir.

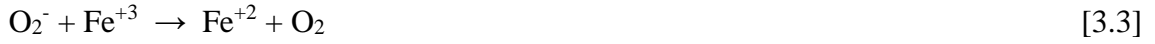
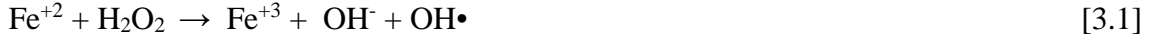
İleri oksidasyon sistemleri kullanılan katalizöre göre homojen ve heterojen sistemler olarak ikiye ayrılabilir.

3.1. Homojen Prosesler

Homojen ileri oksidasyon prosesleri Fenton, Foto-Fenton, ultrases, ozon, ozon+UV, Ozon+H₂O₂ ve H₂O₂+UV sistemlerini içermektedir.

3.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton prosesinde arıtım Fe^{+2} ve H_2O_2 'nin asidik ortamda girdikleri reaksiyon sonucu oluşan $OH\bullet$ oksitleyicisinin oluşmasıyla gerçekleşir (Sağlam, 2008).



Ortamda 3.1, 3.2 ve 3.3 denklemlerindeki tepkimeler oluşur ve H_2O_2 bitene kadar devam eder. Açığa çıkan hidroksil radikali, organik maddeyi kimyasal olarak parçalar. Ayrıca sistemde oluşan Fe^{+3} boyarmaddelerin koagülasyonunu sağlayarak çökebilir hale getirir. Bu yöntem için oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin hibritidir de denilebilir (Akyol vd., 2004). Bu yöntem fenol ve herbisit kaynaklı toksisitenin, kokunun ve rengin gideriminde kullanılabilirdiği gibi biyolojik olarak zor parçalanan bileşikleri de daha kolay parçalanabilir hale getirebilir (Sağlam, 2008).

Fenton prosesler; basit uygulama, düşük maliyet, kısa tepkime süresi, az enerji ihtiyacı, buhar emisyonu üretmemesi gibi avantajları sayesinde birçok farklı alanda tercih edilen sistemlerdir. Ayrıca atıksuda demirin bol olması, kullanılan elementin toksik olmayışı ve H_2O_2 'nin kolay elde edilebilir olması da sistemin tercih sebeplerindedir (Kommineni et al. 2000). Sistemin dezavantajları ise ortamın pH değerinin 3'ten düşük değerlerde tutulması gerekliliği ve sistemden çıkan çamurun yeniden arıtım gerektirmesidir (Sağlam, 2008; Kommineni et al. 2000).

3.1.2. Foto-Fenton Prosesleri

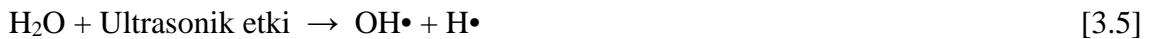
Foto-Fenton prosesi Fenton prosesin UV ışık varlığında gerçekleşmesidir. Fenton prosesinde Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e dönüşmesiyle $OH\bullet$ oluşur ve dolayısıyla arıtım yavaşlar. Foto-Fenton prosesinde ise oluşan Fe^{+3} 'ler UV ışık ile tekrar Fe^{+2} iyonuna dönüşür ve arıtım tekrar hızlanır. Foto Fenton prosesinde oluşan reaksiyon Denklem 3.4'te gösterilmektedir (KAMAG, 2013). Foto-Fenton proseslerin Fenton proseslerden daha avantajlı olduğunu kanıtlayan çok sayıda laboratuvar çalışması olmasına rağmen endüstriyel uygulamaları oldukça azdır (Bauer vd., 1999)



3.1.3. Ultrases Prosesleri

Ultrases prosesinin esası kavitasyon olayına dayanmaktadır. Kavitasyon; akustik, hidrodinamik, optik ve partikül kavitasyon olmak üzere temelde 4 çeşit oluşum mekanizmasına sahiptir. Bu dört oluşum mekanizmasından sadece hidrodinamik ve akustik kavitasyon kimyasal reaksiyon sağlayabilmektedir. Hidrodinamik kavitasyon, vana veya venturi gibi hidrolik ekipmanlardan sıvı geçirilmesi ile oluşur. Akustik kavitasyon ise 16 kHz ile 100 MHz arasında ses dalgalarının suya verilmesiyle oluşturulur. Ultrases prosesi akustik kavitasyon ile gerçekleştirilir. Akustik kavitasyonla oluşturulan ses dalgaları suda mikro ölçekte kabarcıklar oluşmasına sebep olur. Bu mikro kabarcıklar çok kısa zaman aralıklarında büyük enerji açığa çıkarırlar. Açığa çıkan enerji başka bir işleme gerek kalmaksızın OH• gibi oksidasyon radikali oluşturur (Denklem 3.5). Sistemde oluşan oksidasyon işleminden sonra herhangi bir çamur oluşumu gerçekleşmez. (İnce vd., 2001; Adaklı, 2015).

Ultrases proseslerinde ses dalgaları transdüktör adı verilen cihazlarla elektrik enerjisinden elde edilir. Sistem transdüktör, jeneratör ve soğutuculu bir reaktörden oluşur. Boyarmadde gideriminde ultrases prosesinin verimine etki eden parametreler; uygulanan frekans, çözücünün fiziksel özellikleri, sıcaklık, ışınlama şiddeti ve çözülmüş gazların varlığıdır. Boyarmaddelerin gideriminde optimum frekans değerleri 300-1000 kHz arasındadır (İnce vd., 2001; Dinçer, 2014).



3.1.4. Ozon, Ozon+UV ve Ozon+H₂O₂ Prosesleri

Ozonlama boyarmadde gideriminde etkili bir ileri oksidasyon tekniğidir. Nihai atıksuya direkt uygulanabildiği gibi biyolojik arıtım prosesleri sonrasında da tercih edilebilen bir tekniktir. Ozon gazı üretiminde UV ışık veya corona discharge gibi yöntemler kullanılır. Kuru hava veya saf oksijenden üretilir. Saf oksijenden ozon üretimi daha maliyetli olmasına rağmen daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Ozon, iki atomlu oksijenin bağlarının koparılıp oksijen atomları elde edilmesi ve bunların iki atomlu oksijen molekülleriyle bağ kurması sonucu oluşur. Boyarmadde gideriminde ozonlama prosesinin verimini etkileyen parametreler; pH, sıcaklık, boyarmaddenin çözünürlüğü ve kimyasal yapısı, atıksudaki yardımcı kimyasal madde varlığı ve oluşan ara ürünlerdir (KAMAG, 2013).

Ozonlama prosesi UV ışığıyla hibritlendiğinde arıtım verimi artmaktadır. Sistemde önce H₂O₂ oluşur (Denklem 3.6). Bu gazın fotolizi sonucunda da OH• oksidantı açığa çıkar (Denklem 3.7). Sistemdeki UV ışığı OH• oluşum hızını artırmaktadır (Arslan ve Balcıoğlu, 2000).



Ozonlama prosesine H₂O₂ ilavesiyle sistemdeki OH• oluşumu artmaktadır. Ancak belirli bir orandan fazla H₂O₂ reaksiyonun oluşumuna olumsuz etki etmektedir. Özellikle su yükü büyük atıksu arıtma tesislerinde tercih edilmesi gereken bir yöntemdir (KAMAG, 2013).

3.1.5. UV+H₂O₂ Prosesleri

H₂O₂ güçlü bir kimyasal oksitleyicidir, ancak OH• daha çok sayıda kimyasal maddeyle reaksiyona giren daha enerjik bir oksitleyicidir. H₂O₂ ile birlikte UV ışığı kullanıldığında H₂O₂ parçalanarak OH• radikallerini oluşturur ve sistemin verimi artar. Denklem 3.8'de görüleceği gibi H₂O₂'nin maksimum oranda fotolizi 220nm UV ışığı altında gerçekleşir (Gülecan, 2011).

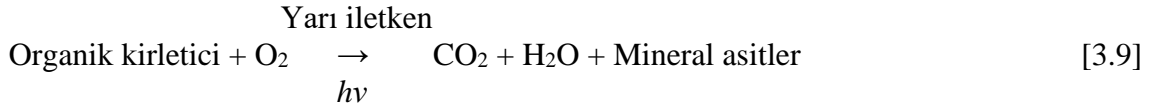


3.2. Heterojen Prosesler

Heterojen fotokatalitik oksidasyon sistemleri akışkan fazdaki bir ortamda uygun dalga boyunda foton yayan bir ışık kaynağı, yarı iletken bir katalizör ve güçlü bir oksidantla gerçekleştirilen, organik madde giderimi için tercih edilen bir prosestir. Heterojen fotokatalitik arıtım basit bir anlatımla 3 aşamada gerçekleşir;

1. Reaktif akışkan ortamda yarı iletken üzerine adsorplanır,
2. Yüzeyde reaksiyon gerçekleşir,
3. Ürün desorbe olur ve arayüzey bölgesindeki ürünler giderilir (Topkaya, 2014).

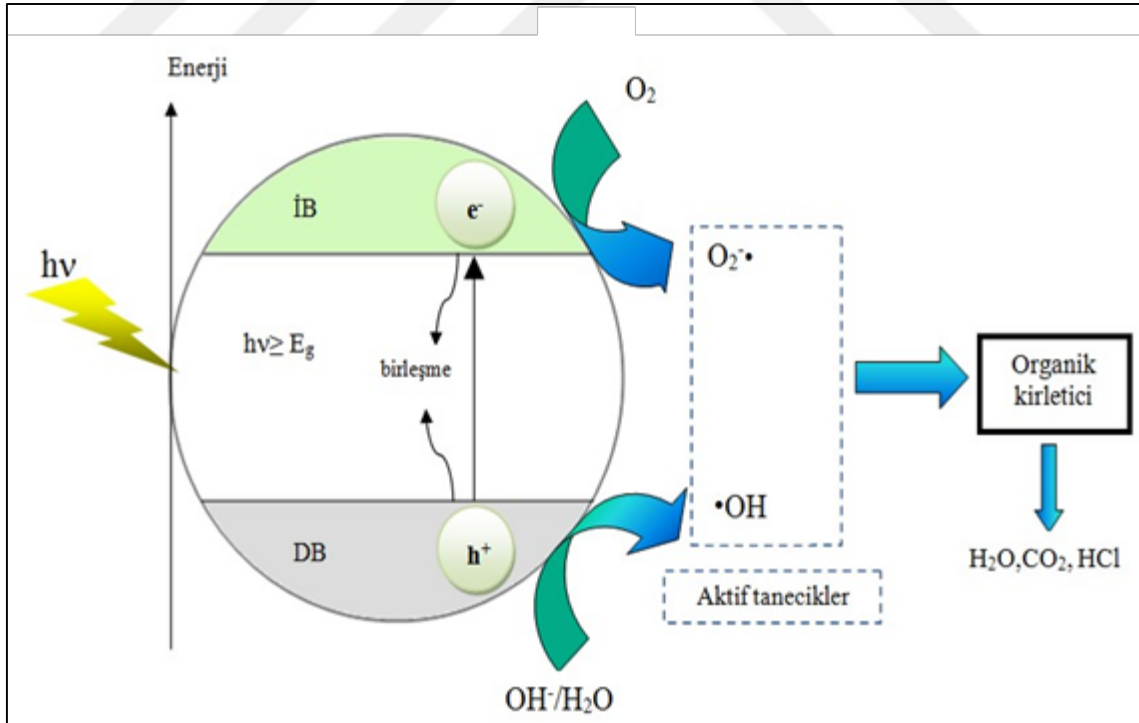
Organik madde giderilirken OH• radikali, CO₂, H₂O ve mineral asitler gibi toksik olmayan maddeler açığa çıkmaktadır. Giderim, Denklem 3.9'da gösterilmiştir.



Prosesin etkin olabilmesi için foton enerjisi katalizörün bant aralık enerjisinden büyük veya eşit olmalıdır. Bu etkinlik molekülün uyarılması ile son bulur. Denklem 3.10'da da görüleceği gibi molekülün uyarılmasıyla birlikte yarı iletkenin yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronlar oluşurken düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşluklar açığa çıkmaktadır (Topkaya, 2014; Kaneko ve Okura, 2002).



Bu işlem tersine gerçekleşerek elektron ve oluşan elektron-boşluk geri birleşirse arıtım verimi düşer. Bu istenmeyen durum proseste verimi etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Topkaya, 2014). Yarı iletken üzerinde oluşan tepkimeler Şekil 5'te gösterilmektedir.



Şekil 5 Yarı iletkenlerin fotokatalitik tepkimeleri (Özgür, 2013).

Heterojen fotokatalitik oksidasyon; alifatik alkoller (metanol, etanol vb.), alifatik karboksilik asitler (sitrik asit, formik asit vb.), aminler, aromatikler (toluen vb.), fenolik bileşikler, halofenoller (2,4 - diklorofenol vb.), sürfaktanlar (trimetil fosfat vb.), herbisitler (atrazin vb.), pestisitler/fungisitler (fenitroton, metalaksil vb.), boyarmaddeler, sülfidler (tiyofen, trimetilen sülfid vb.) gibi maddelerin gideriminde etkili bir yöntemdir (Wang vd., 2010).

Fotokatalitik arıtım prosesinin avantajları;

- Birçok organik maddenin tamamen giderilebilmesi,
- Ortam koşullarında çalışılması (oda sıcaklığı v.b.),
- Güneş ışığının UV ışın kaynağı olarak kullanılabilmesi,
- TiO_2 'nin farklı pH değerlerinde ve su içerisinde kimyasal kararlılığı olması ve maliyetinin düşük olması,
- Prosesin ayrıca yardımcı bir katkı maddesine ihtiyaç duymamasıdır (Topkaya, 2014).

Fotokatalitik arıtım prosesinin dezavantajları;

- Birçok prosese kıyasla tepkime hızının yavaş olması,
- Nihai atıksuda tek başına genelde yetersiz kalması,
- Katalizörün yapısının uzun kullanımlarda bozulabilmesi,
- Büyük ölçekli tesislerde uygulaması zor olması,
- Katalizörü atıksudan ayırmanın zor olmasıdır (Topkaya, 2014).

3.3. Yarı iletken Fotokatalizörler

Metal oksit yarı iletkenlerin değerlik bandları metal oksit olmayan yarı iletkenlere nazaran daha pozitif olduğu için yarı iletken fotokatalizör olarak daha çok tercih edilmektedir. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , WO_3 , SiC , V_2O_5 gibi birçok madde katalizör olarak kullanılmaktadır. Ancak TiO_2 ve ZnO kullanımı en yaygın katalizörlerdir. Yaygın olarak kullanılan fotokatalizörlerin etkin dalga boyları ve bant değerleri Tablo 14'te verilmiştir (Adaklı, 2015).

Sulu ortamdaki yarı iletken, ultraviyole ışığa maruz kaldığında absorpladığı fotonun enerjisi yarı iletkenin bant boşluğu enerjisinden büyük veya eşitse elektronlar uyarılır. Uyarılan elektronlar dolu değerlik bandından boş iletkenlik bandına geçer ve değerlik

bandında elektron boşlukları oluşur. Oluşan boşluklar pozitif oksidasyon potansiyeline sahiptir. Katalizör üzerine adsorplanan suyun oksidasyonu ile OH• radikali ve hidrojen meydana gelmektedir (Gayaa ve Abdullah, 2008; Özgür, 2013).

Tablo 14 Bazı fotokatalizörlerin pH 1’de sulu çözeltilerdeki bant konumları (Robertson, 1996)

Yarı iletken	Değerlik bandı (V)	İletkenlik bandı (V)	Bant aralık enerjisi (eV)	Dalgaboyu (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	380
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.3	390
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	730
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	887
GaP	+1.3	-1.0	2.3	540

Fotokatalitik uygulamalarda katalizörlerin uygunluğu için aşağıdaki kriterlere bakılır:

- Yüksek aktivite,
- Yüksek sıcaklıkta kararlılık,
- Toksik olmama,
- Aşınmaya karşı dayanıklılık,
- Daha çok kirletici çeşidi için kullanılabilme,
- Fiziksel ve kimyasal kararlılık (Adaklı, 2015).

3.4. UV Nedir

Güneşin yaydığı ışınlar dalga boylarına göre kızılötesi, gözle görünen ve ultraviyole ışınlar olarak üç gruba ayrılabilir (Bahemann, 2004). Kızılötesi ışınlar 700-1000 nm, görünür ışınlar 400-700 nm, ultraviyole ışınlar ise 200-400 nm aralıklarında dalga boyuna sahip ışınlar denir. Bu grupların dalga sayısı aralığı ve enerji aralığı Tablo 15’de verilmiştir (Karakoç, 2010).

Tablo 15 Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton, 2001)

Grup Adı	Dalga Boyu Aralığı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/Einstein)
Kızılötesi	700-1000	10000-14286	120-171
Görünür ışık	400-700	14286-25000	171-299
Ultraviyole			
UV-A	315-400	25000-31746	299-380
UV-B	280-315	31746-35714	380-427
UV-C	200-280	35714-50000	427-598
Vakum-UV (VUV)	100-200	50000-100000	598-1196

UV ışınlar UV-A, UV-B ve UV-C olarak üç gruba ayrılır.

3.4.1. UV-A ışını

Dalga boyu 315-400 nm aralığında olan ışınlardır. Enerjisi en düşük olan UV ışın grubudur. Doğal UV-A ışınları atmosferden geçebilmektedir. Genellikle ışıklandırma amaçlı kullanılmaktadır.

3.4.2. UV-B ışını

Dalga boyu 280-315 nm aralığında olan ışınlardır. UV-A ışınlardan çok daha güçlüdür. Biyolojik açıdan zararlıdır. Ozon tabakası ve bulutlar tarafından absorplanarak kısmen tutulur. Daha çok solaryum ünitelerinde kullanılmaktadır.

3.4.3. UV-C ışını

Dalga boyu 200-280 nm aralığında olan ışınlardır. UV ışınlar arasında enerjisi en yüksek olan gruptur. Atmosferde tamamen tutulduğu için ancak elektrik enerjisinden yapay olarak elde edilir. Dezenfeksiyon ve fotokatalitik arıtım için kullanılmaktadır.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Deneysel Çalışma

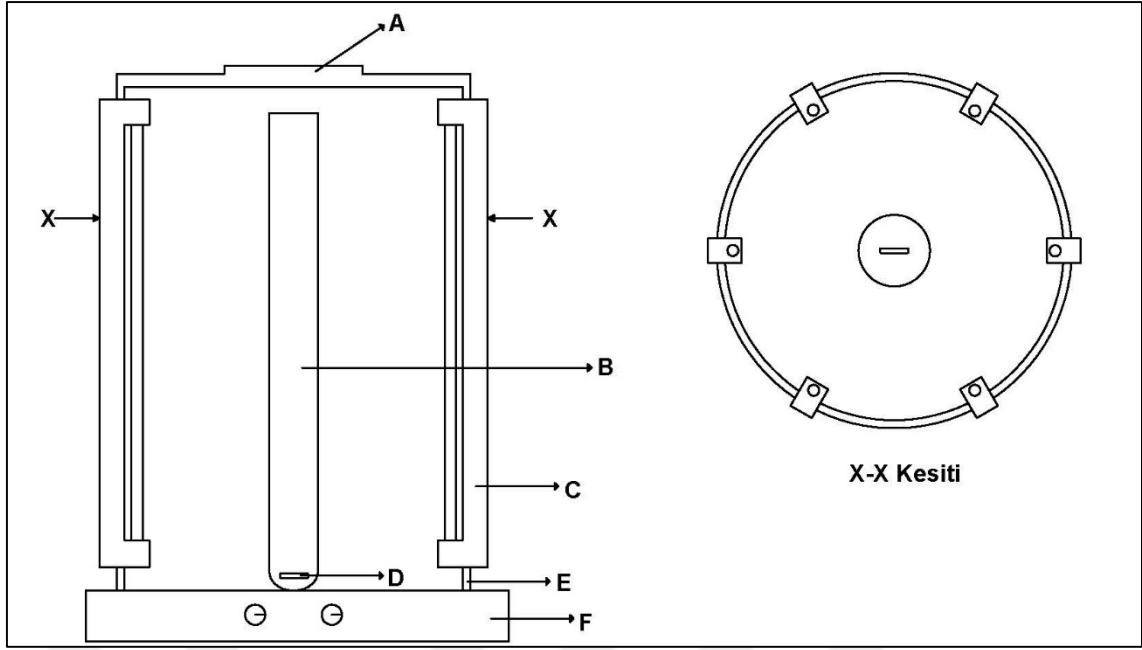
Tekstil endüstrisinde kullanılan; Metilen Mavi boyarmadde çözeltisinin fotokatalitik reaktörde farklı yarı iletken katalizörlerle elde edilen renk giderim verimleri incelenmiştir. Ayrıca pH, katalizör konsantrasyonu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve lamba sayısı parametrelerinin arıtım verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bunun için 4 farklı pH, 4 farklı katalizör konsantrasyonu, 3 farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve 3 lamba sayısında çalışılmış ve renk giderim verimleri incelenmiştir. Daha sonra iki katalizörün aynı ortamda çalışmasını incelemek için 3 farklı oranda karışım katalizörlerle verim çalışılmıştır. Çalışmanın sonunda en yüksek renk gideriminin olduğu katalizör ve ortam şartlarında Metilen Mavi sulu çözeltisinden KOI giderimi ve Reaktif Kırmızı 4 sulu çözeltisinden renk giderimi çalışılmıştır.

4.2. Deneyde Kullanılan Materyaller

Çalışmalarda fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizörler (ZnO, TiO₂), Metilen Mavi ve Reaktif Kırmızı 4 boyarmaddeleri, gerekli kimyasal ve cam malzemeler ayrıca analitik ölçümler için gerekli cihazlar kullanılmıştır.

4.2.1. Fotoreaktör ve deney düzeneği

Deneysel çalışmalarda kullanmak için Şekil 6'da görülen kesikli tip reaktör özel olarak tasarlanmıştır. Reaktör silindir şeklinde olup 240 mm çapında, 380 mm yüksekliğindedir. Reaktörün ışık geçirmezliğini sağlamak için siyah karbon folyo ile kaplanmıştır. Reaktörün üzerine altı adet çapı 16 mm, uzunluğu 288 mm olan 8 W'lık, 254 nm dalga boyunda ışık yayan floresan tip UV-C lamba eşit aralıklarla yerleştirilmiştir. Sulu çözeltinin reaktörün içine yerleştirilebilmesi için quartz tüp kullanılmıştır. Tüp 500 ml hacminde, 34 cm yüksekliğinde ve 5 cm çapındadır. Çözeltinin içinde toz katalizörün homojen bir şekilde dağılabilmesi için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

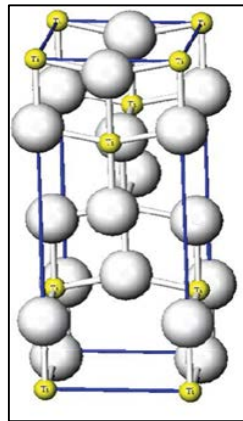


Şekil 6 Fotokatalitik reaktörün şematik gösterimi. A: Kapak, B: Quartz tüp, C: UV-C lamba ve duyu, D: Manyetik balık, E: Silindir reaktör, F: Manyetik karıştırıcı.

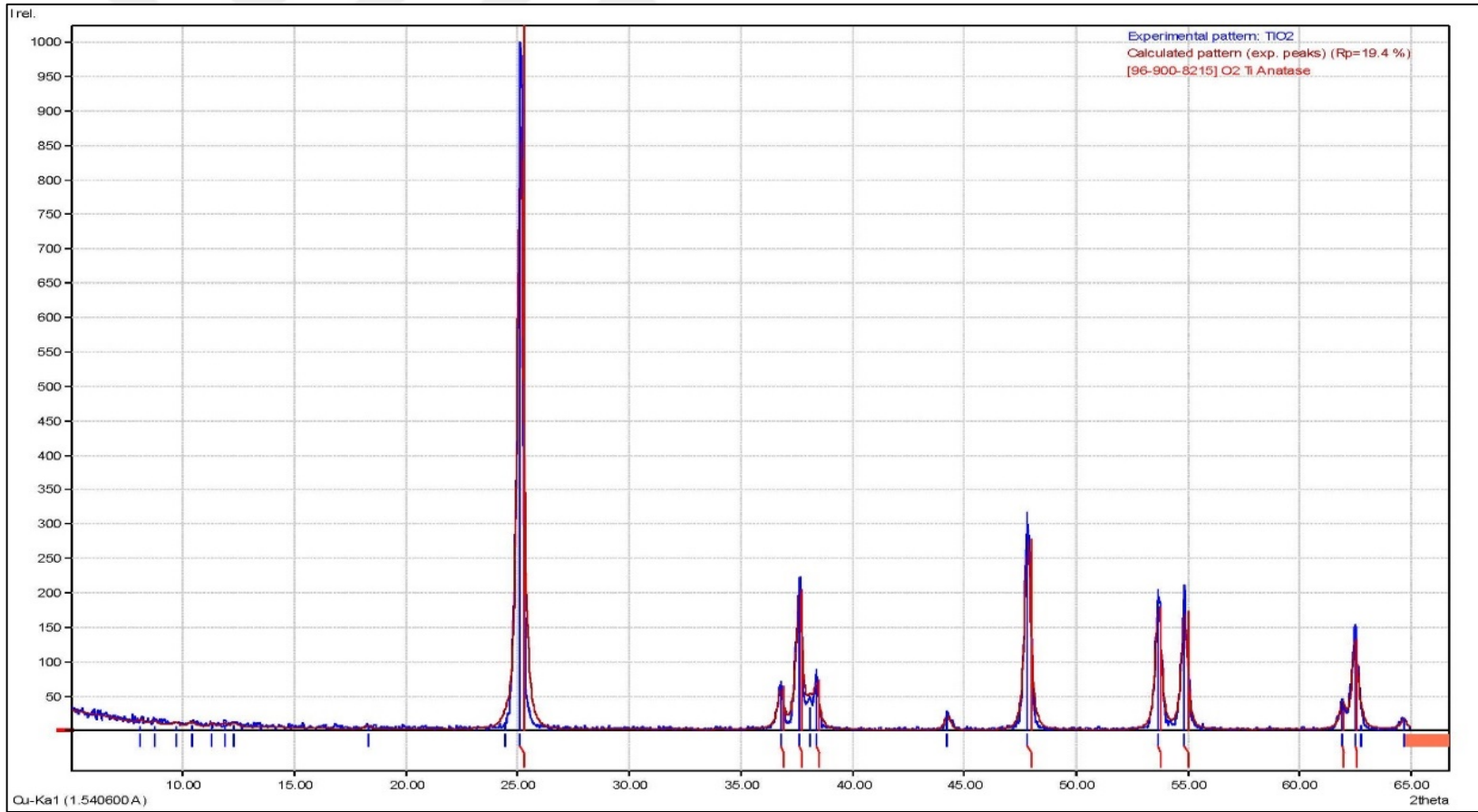
4.2.2. Katalizörler

4.2.2.1. TiO_2 yarı iletkeni

TiO_2 doğada 4 farklı kristal yapıda bulunur. Bunlar Amorf, Brookit, Anataz ve Rutil formlarıdır. Amorf yapıdaki TiO_2 XRD analizinde pik vermez, bu nedenle fotokatalitik reaktörde etkinlik göstermez. Anataz yapıdaki TiO_2 katalizör olarak en verimli TiO_2 olarak bilinse de Rutil yapıdaki TiO_2 'de katalizör olarak kullanılabilir (Vaizoğulları, 2013). Çalışmada Anataz yapıdaki TiO_2 kullanılmış olup Şekil 7'de kristal yapısı Şekil 8'de XRD spektrumunu gösterilmektedir.

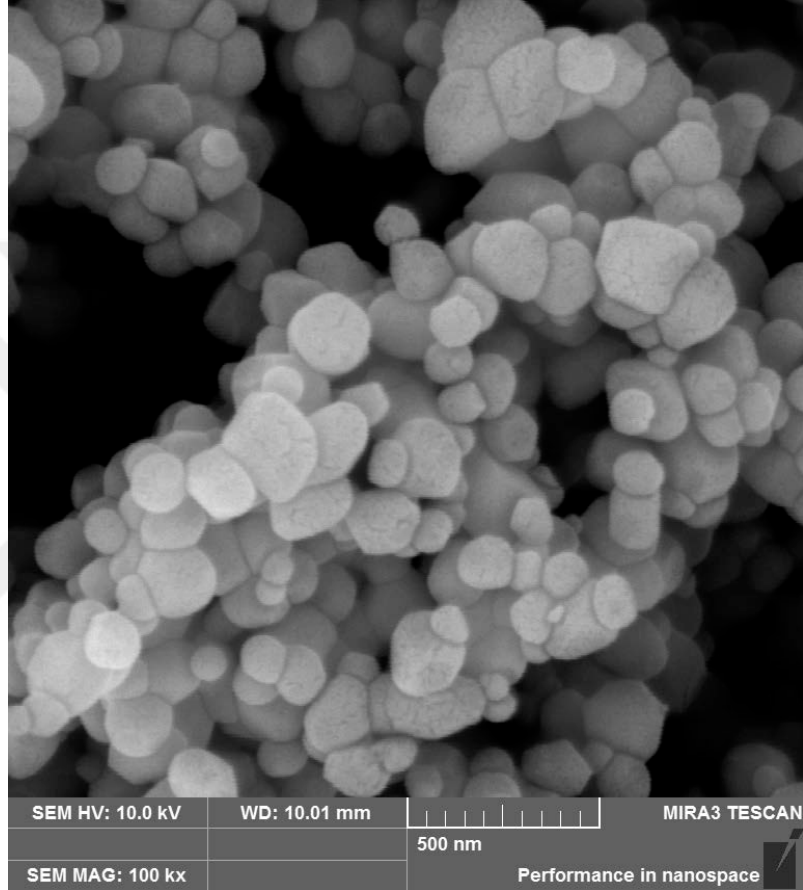


Şekil 7 Anataz TiO_2 'nin kristal yapısı (Acar, 2011).



Şekil 8 TiO₂ XRD analizi.

Titanyum amfoterik bir maddedir. Yani oksitleri hem baz hem de asitle tepkimeye girer ve yüzeyi bu durumdan etkilenir. TiO_2 'nin yüzeyindeki yükün nötr olduğu pH değeri $pH_{iep}=6,8$ 'dir. Bu değerden düşük pH değerlerinde TiO_2 'nin yüzeyi pozitif, yüksek değerlerde ise negatif yüklüdür (Zhang vd., 2011). TiO_2 'nin SEM görüntüsü Şekil 9'da verilmiştir. Ayrıca Tablo 16'da TiO_2 'nin tanecik boyutlarıyla ilgili bazı bilgiler verilmiştir.



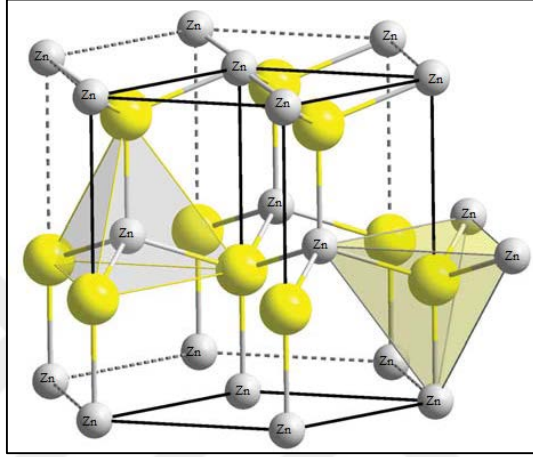
Şekil 9 TiO_2 SEM görüntüsü.

Tablo 16 Kullanılan TiO_2 'nin tanecik boyutları

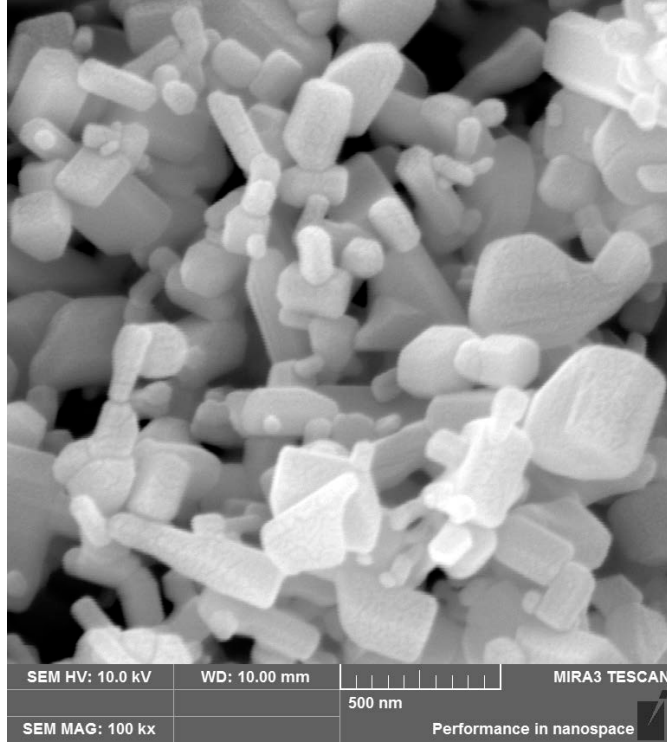
Ölçülen Tanecik Sayısı	50
En Büyük Tanecik Boyutu	286,64 nm
En Küçük Tanecik Boyutu	84,49 nm
Ortalama Tanecik Boyutu	163,723 nm
BET Yüzey Alanı Ölçümü	16,00 m ² /g
Gözenek Hacmi	0,1847 cc/g
Molekül Ağırlığı	79,87 g/mol

4.2.2.2. ZnO yarı iletkeni

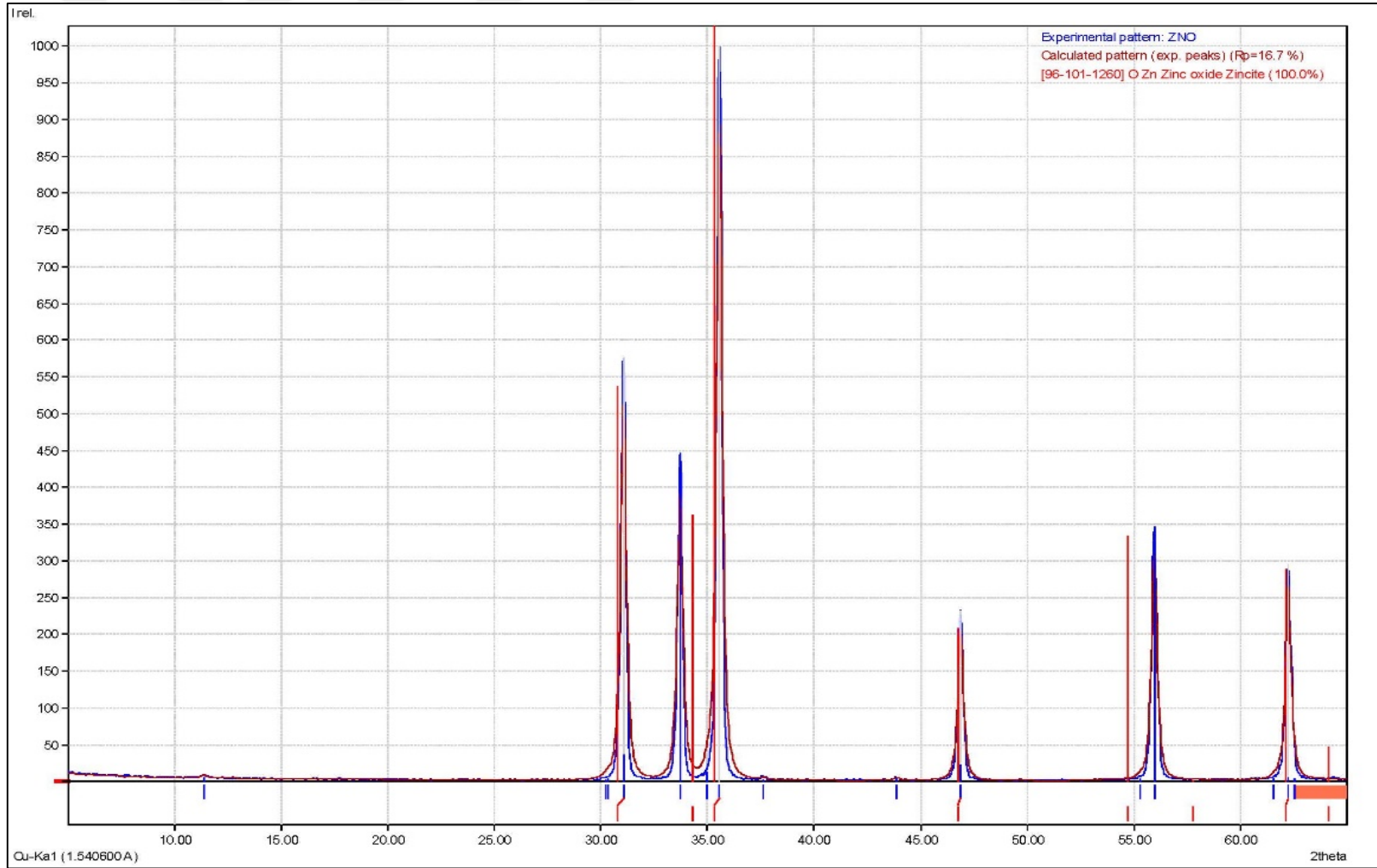
ZnO bant boşluğu enerjisi geniş ($E_g=3,33\text{eV}$) olan bir yarı iletkenidir. Bu nedenle kullanımı yaygınlaşmıştır. ZnO'nun izoelektrik noktası $\text{pH}=9,5$ 'tur (Krishnamoorthy, 2006). Yani bu pH değerinin altında yüzey pozitif üstünde ise negatif yüklüdür. ZnO "wurtzite" kristal yapısındadır (Şekil 10). ZnO'nun SEM görüntüsü Şekil 11'de, XRD spektrumu Şekil 12'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 17'de tanecik boyutu ve yüzey alanıyla ilgili bilgiler verilmiştir.



Şekil 10 ZnO'nun kristal yapısı (Wurtzite) (Topkaya, 2014).



Şekil 11 ZnO'nun SEM görüntüsü.



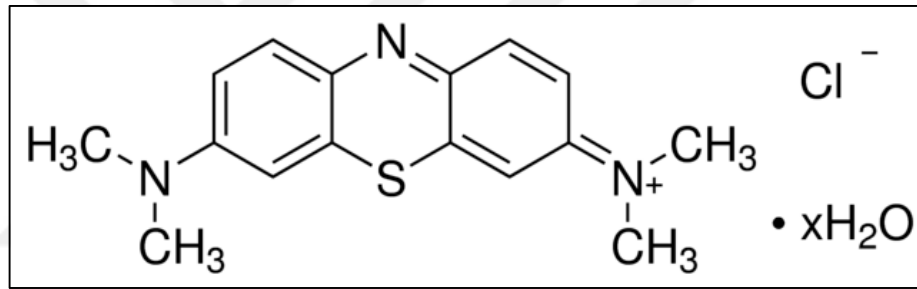
Şekil 12 ZnO'nun XRD analizi.

Tablo 17 Kullanılan ZnO'nun tanecik boyutları

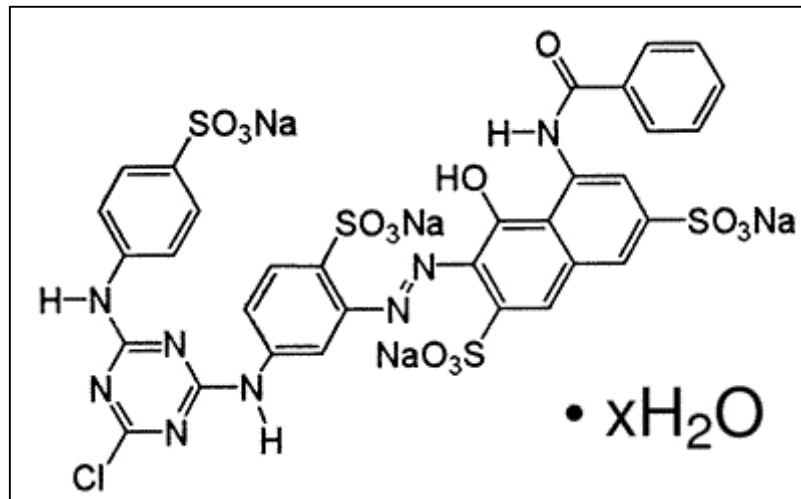
Ölçülen Tanecik Sayısı	50
En Büyük Tanecik Boyutu	395,52 nm
En Küçük Tanecik Boyutu	63,10 nm
Ortalama Tanecik Boyutu	197.90 nm
BET Yüzey Alanı Ölçümü	15,81 m ² /g
Gözenek Hacmi	0,07616 cc/g
Molekül Ağırlığı	81,37 g/mol

4.2.3. Boyarmaddeler

Çalışmada Metilen Mavi ve Reaktif Kırmızı 4 boyarmaddeleri kullanılmıştır. Boyarmaddelerin kimyasal yapıları Şekil 13 ve Şekil 14'te verilmiştir.

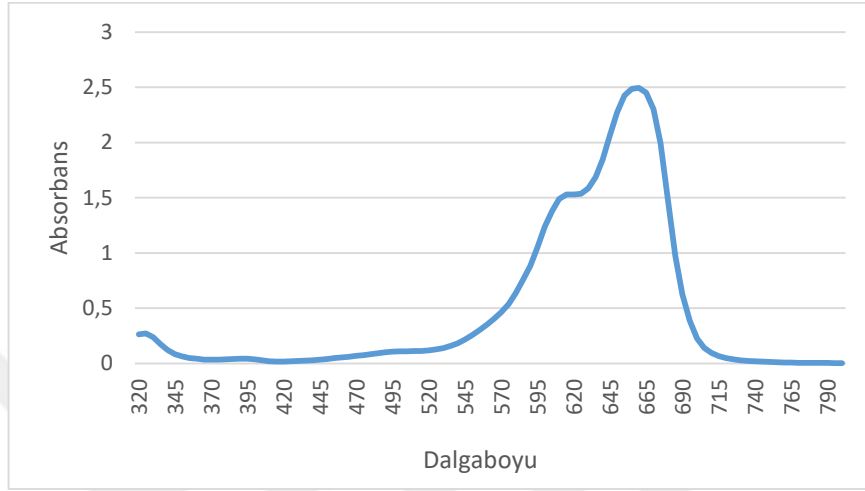


Şekil 13 Metilen Mavi boyarmaddesinin kimyasal yapısı (Sarioğlu ve Atay, 2006).



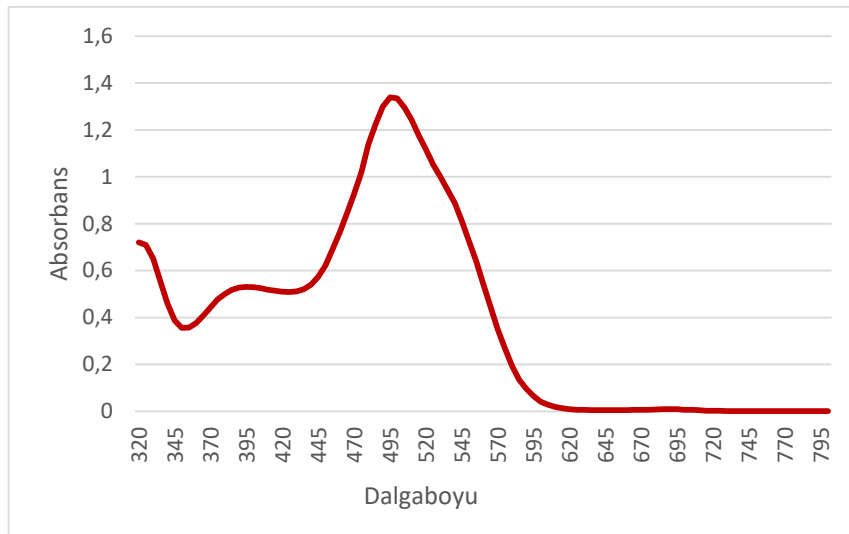
Şekil 14 Reaktif Kırmızı 4 boyarmaddesinin kimyasal yapısı (URL-1, 2017).

Metilen Mavi katyonik boyarmadde (pozitif yüklü) grubundan olup kimyasal formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$, molekül ağırlığı $373,9 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir. Tekstil endüstrisinde renklendirme amaçlı, balık yetiştirme çiftliklerinde de mantar üremesine engel olmak için kullanılmaktadır. Spektrofotometrede yapılan dalga boyu taraması spektrogramu Şekil 15'te verilmiştir. Bu taramaya göre λ_{max} değeri 663 nm 'dir.



Şekil 15 Metilen Mavi dalga boyu taraması.

Reaktif Kırmızı 4 anyonik boyarmadde (negatif yüklü) grubundandır. Kimyasal formülü $C_{32}H_{19}ClN_8Na_4O_{14}S_4$, molekül ağırlığı $1000,25 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir. Tekstil endüstrisinde kullanılan bir boyarmadde dir. Spektrofotometrede yapılan dalga boyu taraması spektrogramu Şekil 16'da verilmiştir. Bu taramaya göre λ_{max} değeri 500 nm 'dir.



Şekil 16 Reaktif Kırmızı 4 dalga boyu taraması.

4.2.4. Kullanılan diğ er kimyasal maddeler

Deneyler sırasında kullanılacak sulu çözeltilerin pH değerini ayarlamak için 0,01 N H₂SO₄ ve 0,01 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. KOI analizleri için 0,0417 M standart potasyum dikromat çözeltisi, sülfürik asit reaktifi, ferroin indikatörü ve 0,1 M standart demir amonyum sülfat çözeltisi kullanılmıştır.

4.2.5. Kullanılan diğ er ekipmanlar

Deneyisel çalışmalarda aşağıda sunulan ekipmanlarda kullanılmıştır;

- Hassas terazi (Shimatzu),
- Manyetik karıştırıcı (İka),
- pH ve iletkenlik ölçer (Adwa),
- Spektrofotometre (Hach Lange DR 3900),
- AKM filtre sistemi,
- Türbidimetre (WTW 355IR),
- Termoreaktör.

4.3. Deneyisel Metod

Fotokatalitik proste renk giderimi çalışması yapılacak Metilen Mavi boyarmaddesi için 100 mg/L konsantrasyonunda 5 L'lik stok boya çözeltisi hazırlanmıştır. Bu boya çözeltisi karanlıkta ve oda sıcaklığında saklanmıştır. Deneylerde kullanılacak farklı konsantrasyonlardaki Metilen Mavi sulu çözeltisi bu stok boya çözeltilerinden safsu ile seyrelterek hazırlanmıştır. Reaktif Kırmızı 4 boyarmaddesi ile yapılacak sadece bir çalışma olduğu için kullanılacak çözeltiler çalışmadan önce hazırlanmamıştır.

Fotokatalitik deneyler fotoreaktörde (Bkz. Şekil 6) 400 ml sulu çözeltiler üzerinde yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilere katalizörü ilave ettikten sonra UV lambalar açılmadan 1 dk boyunca karanlıkta çözeltiler karıştırılmış ve numune alınmıştır. Ardından UV lambalar çalıştırılarak 180 dk boyunca 30 dk'da bir numune alınmıştır. Alınan numuneler bekletilmeden 0,45 mikron'luk filtrelerden AKM pompası yardımı ile geçirerek katalizörden ayrılmış numunenin renk ve bulanıklık değerleri ölçülmüştür.

Deneyisel çalışmalarda önce TiO₂ ve ZnO katalizörlerinin verimine pH parametresinin etkisi araştırılmıştır. Bunun için 1 g/L katalizör oranında, 25 mg/L MM konsantrasyonunda, üç adet UV lamba ışığında iki katalizör için ayrı ayrı dört pH değeri denenmiş ve optimum pH değerleri bulunmuştur. Ardından optimum pH değeri, üç adet

UV lamba ışığı ve 25 mg/L MM konsantrasyonlarında dört farklı katalizör konsantrasyonu her iki katalizör için denenerek katalizör konsantrasyonunun artım üzerine etkisi incelenmiştir. Daha sonra başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artım üzerine etkisini test etmek için optimum pH, 1 g/L katalizör, üç adet UV lamba ışığı, iki farklı katalizörü ayrı ayrı kullanarak üç farklı boya konsantrasyonu üzerinde çalışılmıştır. Daha sonra UV lamba sayısının verim üzerine etkisini gözlemlemek için 1 g/L katalizör konsantrasyonu, 25 mg/L MM konsantrasyonu ve optimum pH'ta ayrı ayrı iki katalizör kullanılarak üç farklı lamba sayısının verim üzerine etkisi test edilmiştir. Bütün deneylerde çalışacak lambalar konum olarak karşılıklı gelecek şekilde seçilmiştir. Katalizörlerin aynı ortamda çalışmasını incelemek için iki katalizörden 3 farklı oranda karışımlar hazırlanarak karışım katalizörlerin renk giderim verimleri incelenmiştir. Tüm bu çalışmalar sonunda en iyi verimin elde edildiği şartlarda 25 mg/L MM çözeltisinden KOI giderimi denenmiştir. Yine en iyi verim alınan katalizörle; 2 farklı pH değerinde 25 mg/L konsantrasyonunda RK4 boyarmaddesi sulu çözeltisinden renk giderimi denenmiştir.

4.4. Analiz Metodu

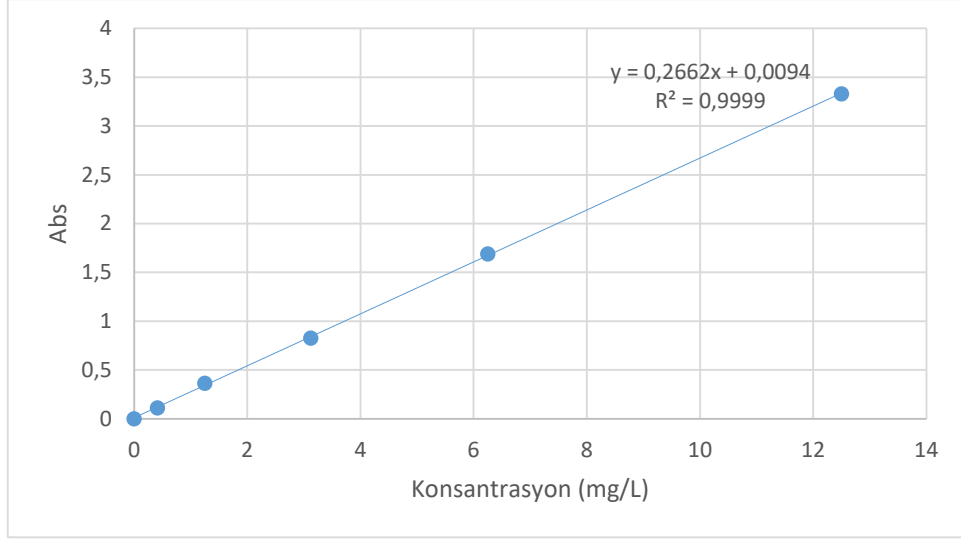
Boyarmaddelerin sulu çözeltilerine spektrofotometrede absorbans dalga boyu taraması yapılmış ve maksimum absorbansın olduğu dalga boyları (λ_{max}) alınmıştır. Boyarmadde konsantrasyonu bilinen sulu çözeltilerin λ_{max} dalga boyundaki absorbans değerleri ölçülerek her iki boyarmadde için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 17, Şekil 18). Bu grafikler yardımıyla numunelerin absorbans değerleri fotometre ile ölçülmüş ve boyarmadde konsantrasyonları hesaplanmıştır. Ölçülen değerlere göre renk giderim verimleri Denklem 4.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Verim} = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad [4.1]$$

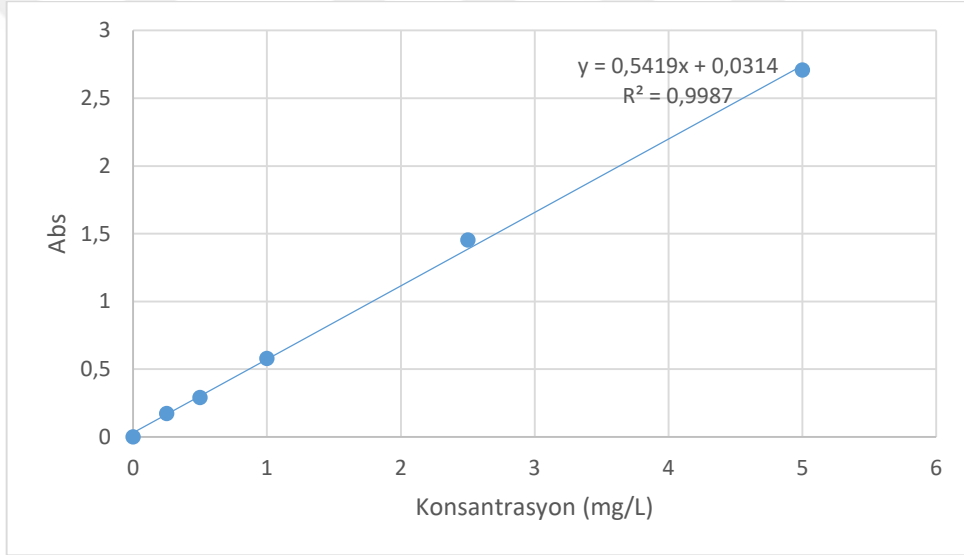
Denklem 4.1'de verim renk giderim verimini, C_0 başlangıç boyarmadde konsantrasyonunu, C numunenin boyarmadde konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Fotokatalitik reaksiyonların kinetikleri 1. derece ile uygundur. Çalışmadaki 1. Derece hız doğruları denklem 4.2 ile oluşturulmuştur.

$$\ln C = \ln C_0 - k * t \quad [4.2]$$



Şekil 17 Metilen Mavi Kalibrasyon grafiği.



Şekil 18 Reaktif Kırmızı 4 Kalibrasyon eğrisi.

KOI analizleri APHA standart metotlarına göre kapalı reflux titrimetrik metoduyla yapılmıştır (APHA, 1995).

SEM analizleri Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde, BET ve XRD analizleri Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik fakültesinde yaptırılmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR

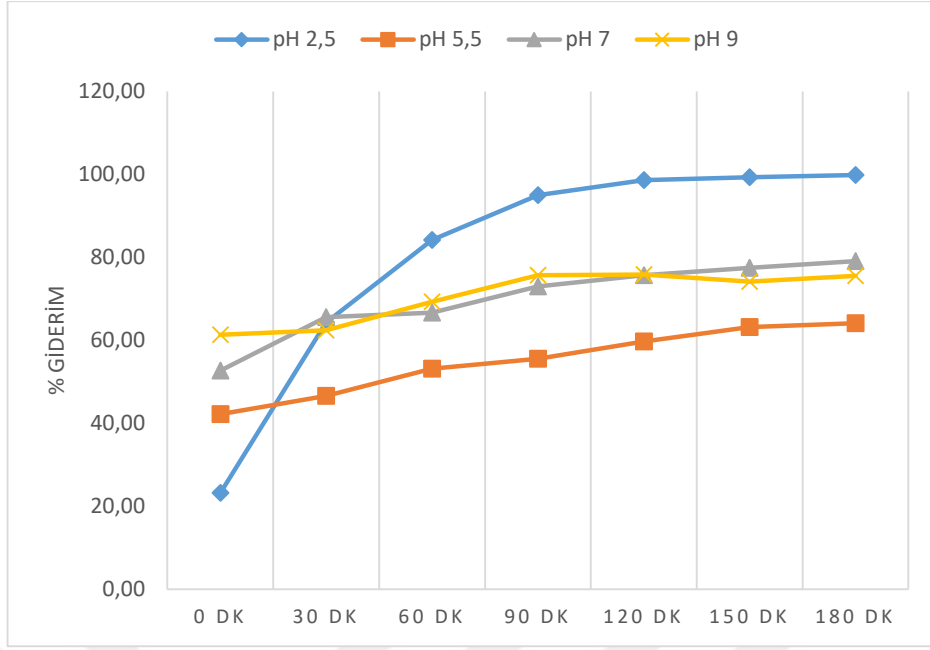
5.1. Optimum pH Çalışması

Katalizörlerin amfoterik özelliğinden dolayı suyun pH değeri katalizörün yüzeyini doğrudan etkiler. Sistemde boyarmadde molekülleri yüzeye adsorbe olarak bozunduğu ve OH• radikalleri yüzeyde oluştuğu için katalizörün yüzey yükü çok önemlidir.

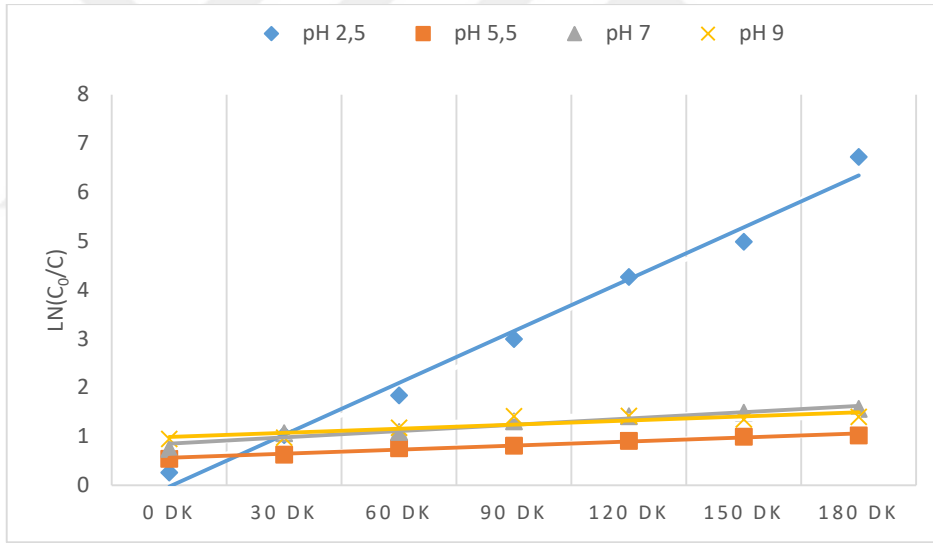
Optimum pH değerlerini bulmak için pH; 2,5, 5,5, 7,0 ve 9,0 değerlerinde 180 dk çalışılmıştır. TiO₂ ve ZnO katalizörleri için ayrı ayrı çalışma yapılmıştır. Çalışmada 1 g/L katalizör, 3 adet UV-C lamba, 25 mg/L konsantrasyonda MM sulu çözeltisi kullanılmıştır.

TiO₂ ile yapılan analizlerin renk giderim verimlerinin grafiği Şekil 19'da verilmiştir. Şekil 20'de gerçekleşen reaksiyonların 1. derece hız doğruları verilmiştir. Şekil 19'dan görüleceği gibi en yüksek verim pH 2,5'ta alınmıştır. Verim; pH 2,5'ta %99,88, pH7'de 79,12, pH 9'da %75,52, pH5,5'ta ise %64,12 olmuştur. Şekil 20'de verilen hız doğrularında da 5,5, 7 ve 9 pH değerlerinde reaksiyonun yok denecek kadar yavaş olduğu görülmektedir. Ortam pH'ı, TiO₂'nin izoelektrik değeri olan 6,8 pH'ın altına indikçe TiO₂ yüzeyi pozitif yüklenir (Denklem 5.1). Pozitif yüklenen yüzey OH⁻ iyonlarıyla kaplanmakta ve böylece ortamda hidroksil radikali üretimi artmaktadır (Çalık, 2008). Denklem 5.2'de görüleceği üzere pH 6,8'den yüksek olduğu durumlarda OH radikali yoğunluğu düşmekte ve dolayısıyla hidroksil üretimi azalmaktadır.





Şekil 19 Optimum pH çalışması TiO₂ verim grafiği (1 g/L katalizör, 25 mg/L MM).

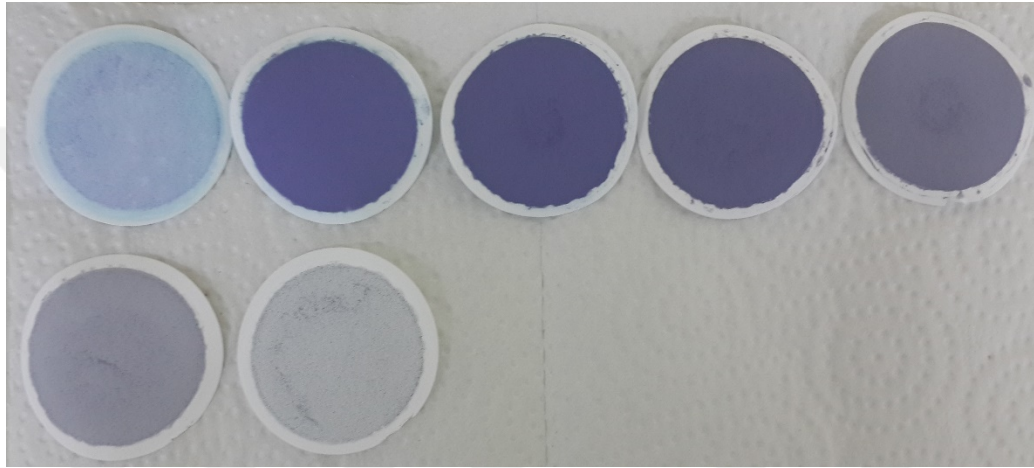


Şekil 20 Farklı pH değerlerinde TiO₂ katalizörünün 1. derece hız doğruları (1 g/L katalizör, 25 mg/L MM).

pH 2,5'ta, 120.dk'da %98,6 verime ulaşarak giderim durağanlaşmış ve 180.dk'da %99,88 verimle tam giderime yakın bir değer elde edilmiştir. Şekil 21'de alınan numunelerin katalizörden ayrılmış hali, Şekil 22'de ise filtreyle ayrılmış katalizörler görülmektedir. Grafik dikkate alındığında 120.-180.dk'larda arıtım durağanlaşmış olarak görülsede Şekil 22'de görüldüğü üzere suda olmasa da yüzeyde giderim devam etmektedir.

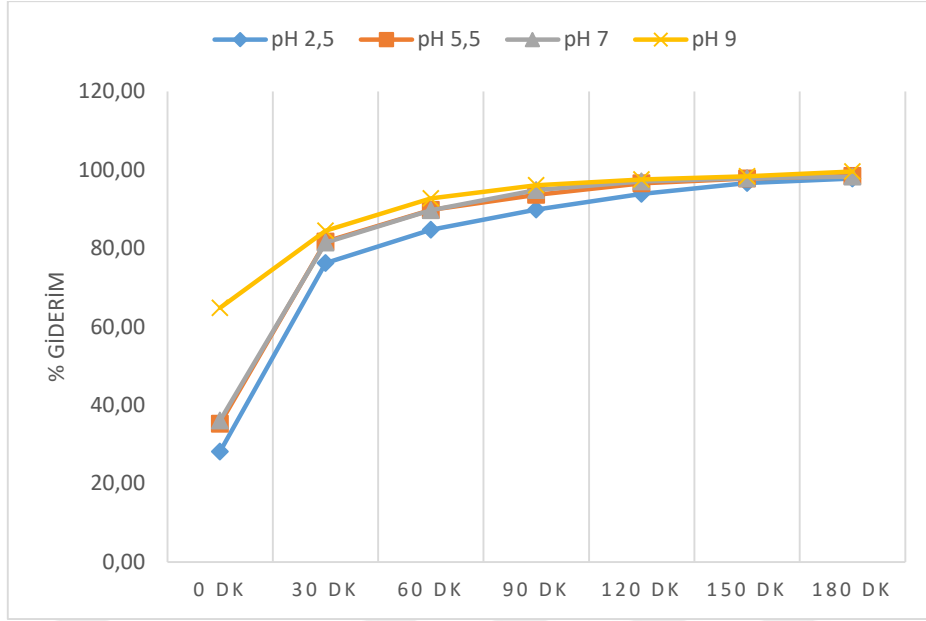


Şekil 21 25 g/L MM çözeltisinin 1 g/L TiO₂ ile pH 2,5'ta renk giderimi (Sol baştan; başlangıç, 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler)

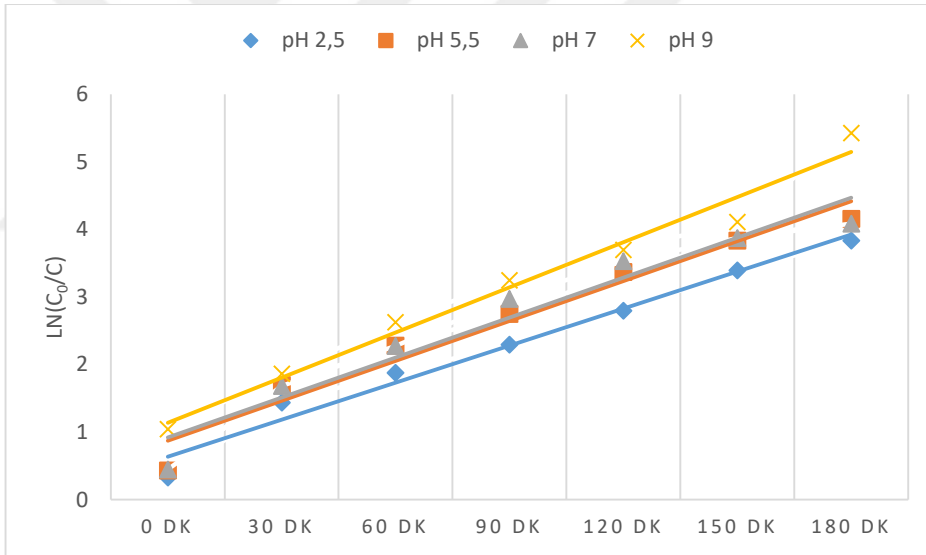


Şekil 22 25 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L TiO₂ ile pH 2,5'ta renk gideriminde filtrede kalan katalizörler (Sol üstten sırasıyla; 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).

ZnO ile yapılan pH çalışmasının renk giderim verimleri Şekil 23'te grafikleştirilmiştir. Çalışılan bütün pH değerleri ZnO'nun izoelektrik değeri'nin (pH 9,5) altındadır (Aydoğdu, 2011). Grafik incelendiğinde nihai verim tüm pH'lar için hemen hemen aynıdır. Fakat pH 9 değerinde başlangıç verimi bariz bir şekilde daha yüksektir. Yani bu değerde boyarmadde çok daha hızlı adsorbe olmaktadır. Şekil 24'te verilen 1. derece hız doğruları incelendiğinde çalışılan tüm pH değerlerinde reaksiyonun aktif olduğu ve pH 9 değerinde reaksiyonun en yüksek hızda olduğu görülmektedir.

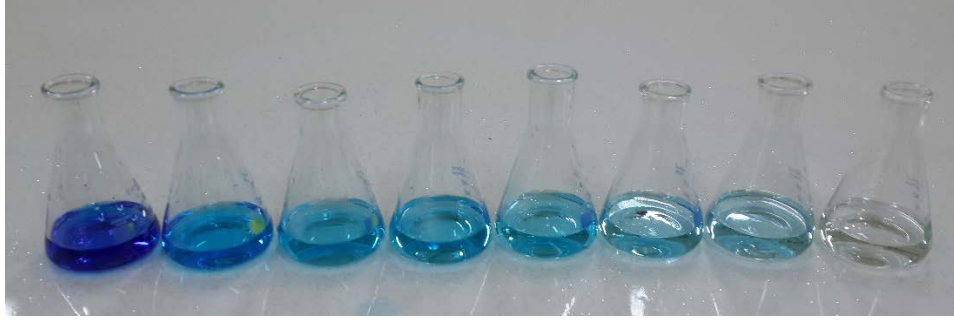


Şekil 23 Optimum pH çalışması ZnO verim grafiği (1 g/L katalizör, 25 mg/L MM).

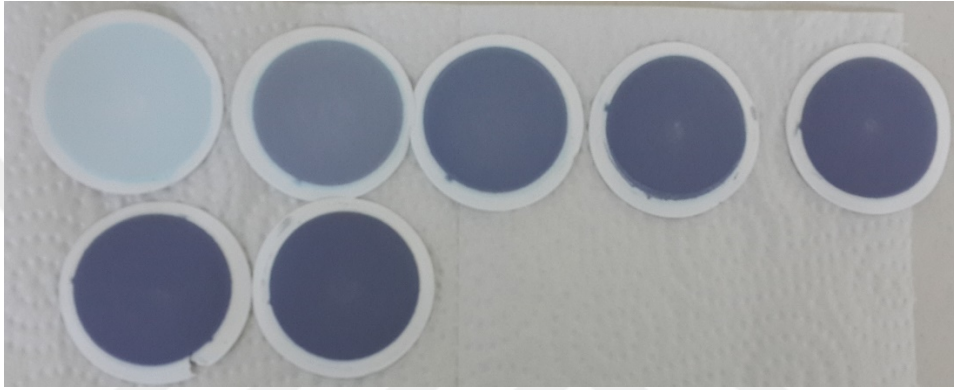


Şekil 24 Farklı pH değerlerinde ZnO katalizörünün 1. derece hız doğruları (1 g/L katalizör, 25 mg/L MM).

Şekil 25'te pH 9'da yapılan çalışmada alınan numunelerin ZnO'dan ayrılmış hali, Şekil 26'da ise filtreye ayrılmış katalizörler görülmektedir. 180.dk'da suda renk verimi %99,56 olsa da Şekil 26'da görüleceği üzere katalizör yüzeyinde hala renk bulunmaktadır.



Şekil 25 25 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L ZnO ile pH 9'da renk giderimi (Sol baştan; başlangıç, 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).



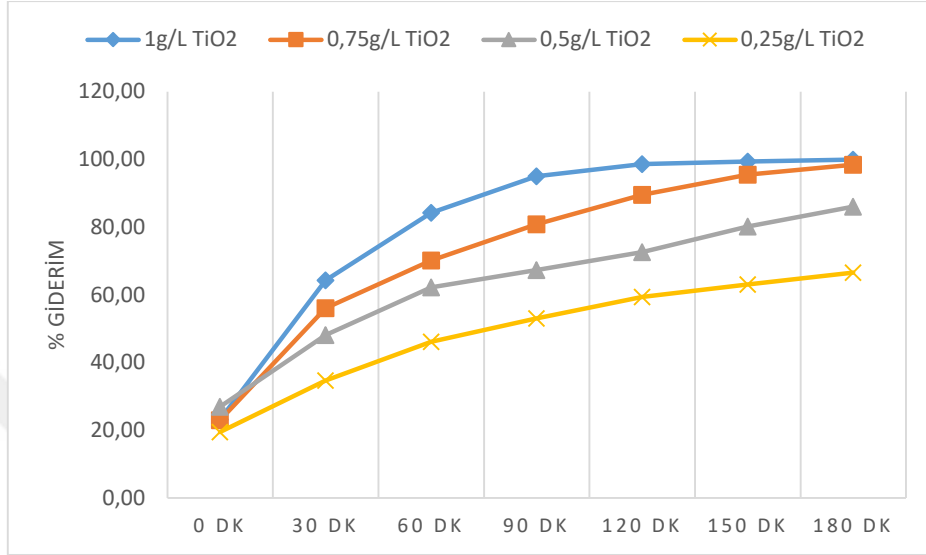
Şekil 26 25 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L ZnO ile pH 9'da renk gideriminde filtrede kalan katalizörler (Sol üstten sırasıyla; 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).

5.2. Katalizör Konsantrasyonu

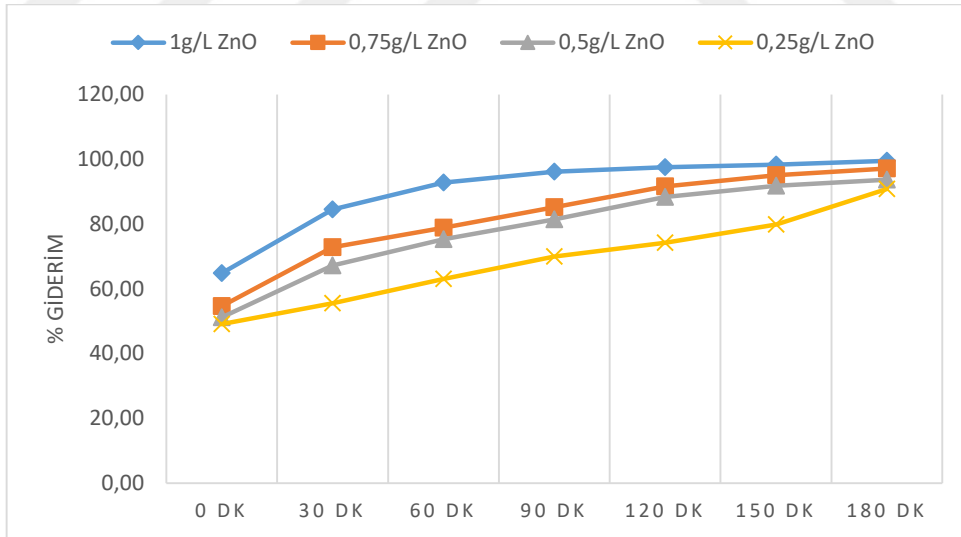
Katalizör konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisini incelemek için 1 g/L, 0,75 g/L, 0,5 g/L ve 0,25 g/L katalizör konsantrasyonlarında TiO_2 ve ZnO ile ayrı ayrı çalışılmıştır. Diğer parametreler için 25 mg/L MM, 3 tane UV-C lamba ve katalizörler için belirlenmiş optimum pH'lar kullanılmıştır. TiO_2 ile yapılan deneylerin verim grafiği Şekil 27'de ZnO ile yapılan deneylerin verim grafiği Şekil 28'de verilmiştir.

TiO_2 ile yapılan çalışmada 180dk sonunda 1 g/L, 0,75 g/L, 0,5 g/L ve 0,25 g/L katalizör konsantrasyonları için renk giderim verimleri sırasıyla %99,88, %98,44, %86,04, %66,56 olmuştur. ZnO ile yapılan çalışmalarda ise 180dk sonunda TiO_2 ile aynı katalizör konsantrasyonlarında sırasıyla %99,56, %97,12, %93,72 ve %90,84 verimleri elde edilmiştir. Düşük katalizör konsantrasyonlarında çalışırken katalizör konsantrasyonunun artmasıyla bağlantılı olarak OH radikalleri de artmakta ve lineer olarak verim de artmaktadır. Ancak konsantrasyon yükseldikçe süspansiyonun türbiditesi artmakta ve ışığın saçılmasına neden olmaktadır. Süspansiyonun iç kısmına ışık daha az geçtiği için

ortamdaki tüm katalizörler etkin çalışmamakta ve bozunma oranı beklenen ölçüde artmamaktadır (Gönülay, 2007; Özgür, 2013). Kullanılan boya ve katalizöre göre oluşacak türbidite değişeceğinden katalizör konsantrasyonunun fotokatalitik verime etkisi değişiklik gösterebilir (Juang, 2008).

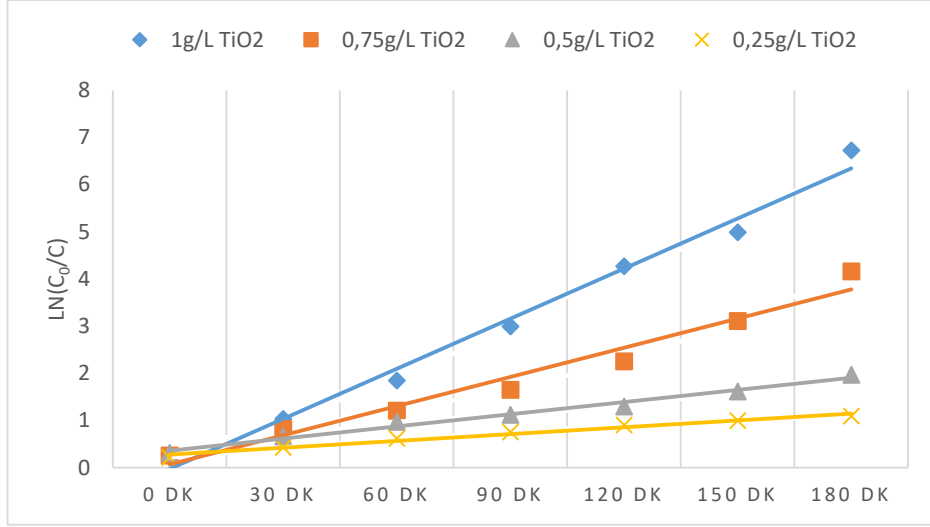


Şekil 27 Katalizör konsantrasyonu çalışması TiO₂ verim grafiği (pH 2,5, 25 mg/L MM).

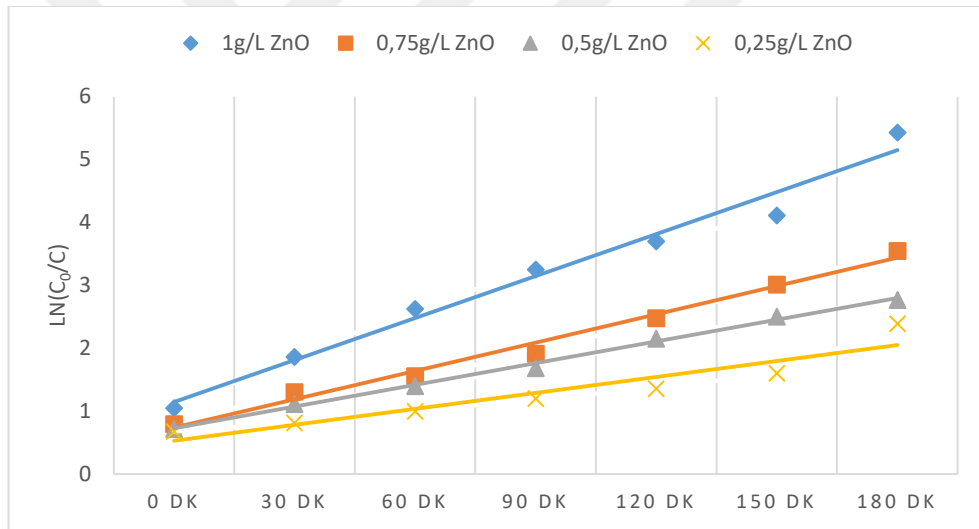


Şekil 28 Katalizör konsantrasyonu çalışması ZnO verim grafiği (pH 9, 25 mg/L MM).

Şekil 29'da TiO₂ katalizörünün, Şekil 30'da ZnO katalizörünün 1. derece hız doğruları verilmektedir. Hız doğruları ve elde edilen nihai değerler; TiO₂ katalizörünün konsantrasyonundaki azalmanın ZnO katalizörüne göre verime daha çok etki ettiğini göstermektedir.



Şekil 29 TiO₂ katalizörünün farklı konsantrasyonlarında 1. derece hız doğruları (pH 2,5, 25 mg/L MM).



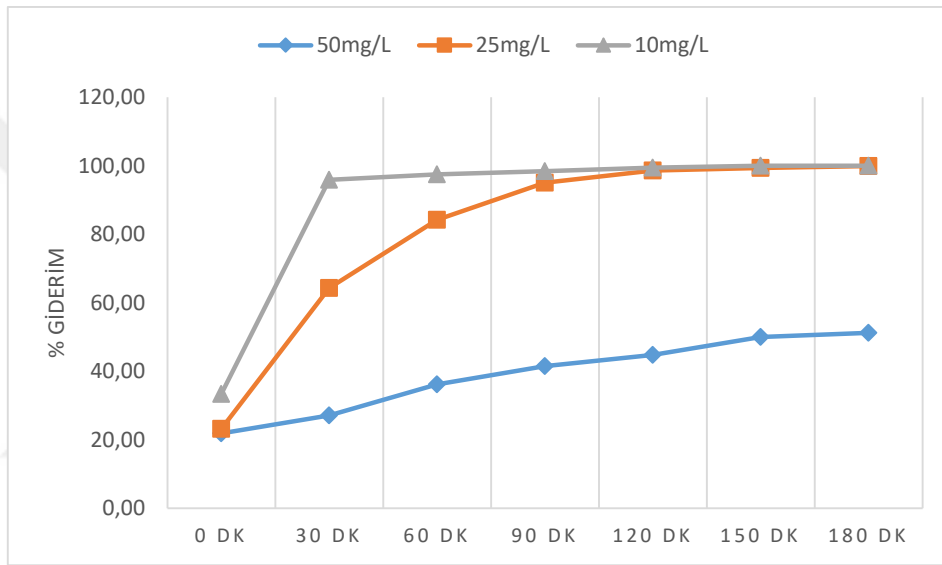
Şekil 30 ZnO katalizörünün farklı konsantrasyonlarında 1. derece hız doğruları (pH 9, 25 mg/L MM).

5.3. Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonu

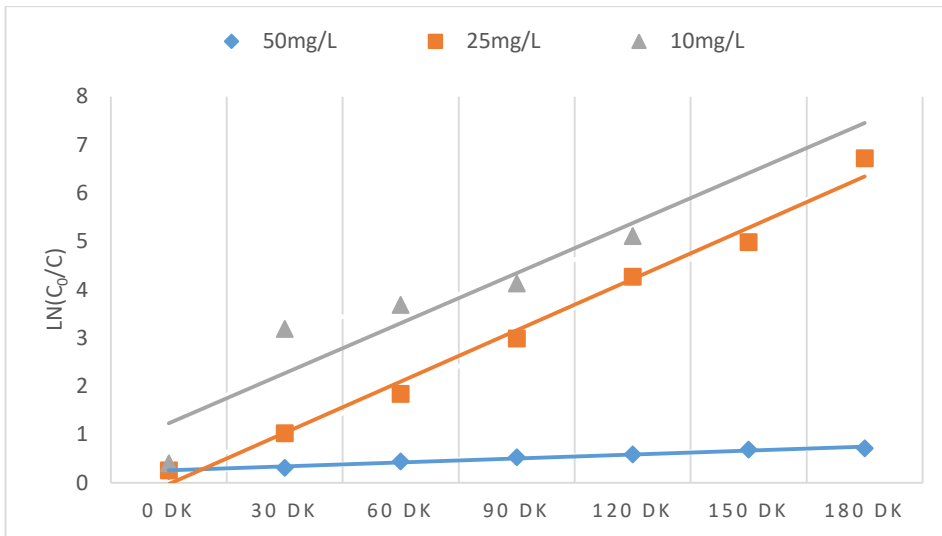
Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisini incelemek için 10 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L konsantrasyonlarında MM sulu çözeltilerinde TiO₂ ve ZnO katalizörleriyle çalışılmıştır. Katalizör konsantrasyonu 1 g/L, ortam pH'ı bulunan optimum pH'larda ve çalışan UV-C lamba sayısı 3 lamba olarak çalışma boyunca sabit tutulmuştur.

TiO₂ ile yapılan çalışmada elde edilen renk giderim verimlerinin grafiği Şekil 31'de verilmiştir. 10 mg/L MM konsantrasyonunda yapılan çalışmada 30.dk alınan numunede

%95,9 verim, 25mg/L'de MM konsantrasyonunda yapılan çalışmada 90.dk'da %95 verim, 50 mg/L MM konsantrasyonunda yapılan çalışmada 180.dk'da alınan numunede ise ancak %51 verim alınmıştır. Bu değerler göz önüne alındığında MM konsantrasyonu arttıkça TiO_2 'nin oksidasyon hızı azalmaktadır. Şekil 32'de verilen 1. derece hız doğruları incelendiğinde de 50 mg/L MM konsantrasyonunda yapılan çalışmada reaksiyon hızının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça ortamda adsorplanmamış boyarmadde molekülü de artmaktadır. Işık geçirgenliği azalan sulu çözeltideki TiO_2 daha az $OH\bullet$ radikali üretmekte ve fotokatalitik verim azalmaktadır (Diler, 2010; Çalık, 2008).

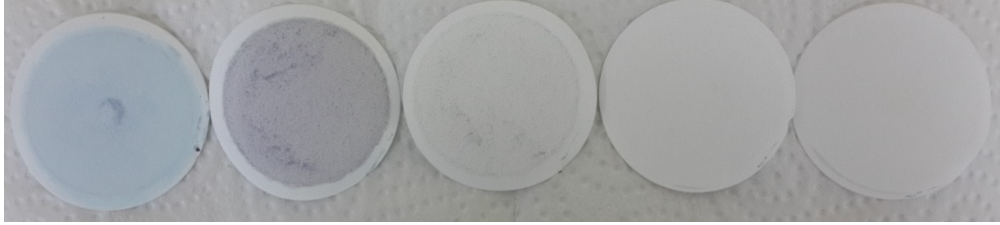


Şekil 31 Boyarmadde konsantrasyonu çalışması TiO_2 verim grafiği (pH 2,5, 1 g/L TiO_2).



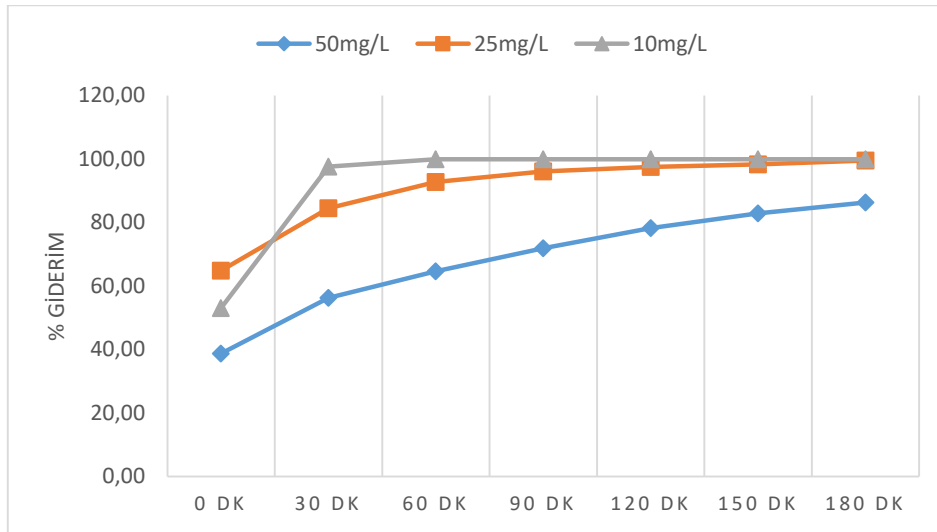
Şekil 32 Farklı boyarmadde konsantrasyonlarında TiO_2 katalizörünün 1. derece hız doğruları (pH 2,5, 1 g/L TiO_2).

Şekil 33'te 10 mg/L MM konsantrasyonunda ve TiO₂ ile yapılan çalışmada filtreye sudan ayrılmış katalizörler görülmektedir. 90.dk'da alınan su numunesinde %98,40 verim olmasına karşın filtredeki katalizörde gözle görünür bir renk kalmamıştır. 150.dk'da alınan numunede ise suda %100 verim elde edilmiştir.

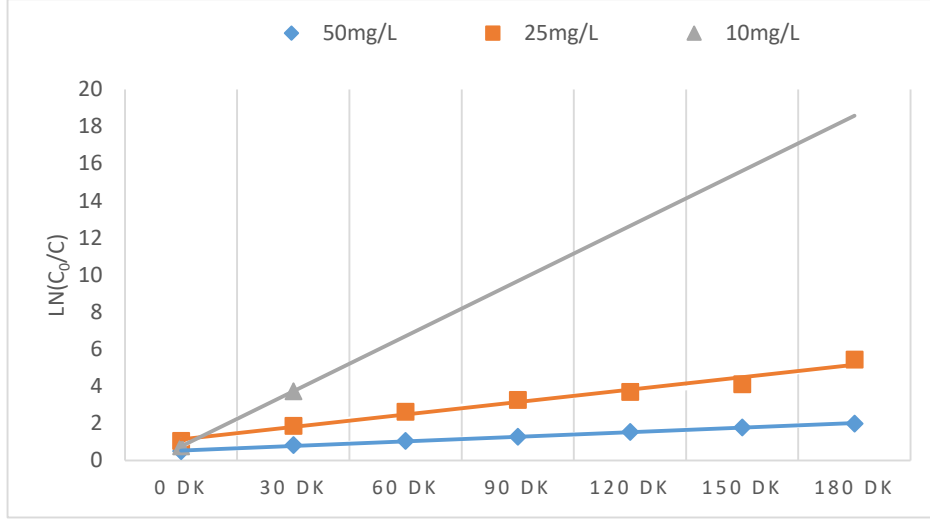


Şekil 33 10 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L TiO₂ ile pH 2,5'ta renk gideriminde filtrede kalan katalizörler (Sol üstten sırasıyla; 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).

ZnO ile yapılan çalışmada elde edilen renk giderim verimlerinin grafiği Şekil 34'te verilmiştir. Lambalar çalıştırılmadan 0.dk'da alınan numunelerde 10 mg/L çalışmasında 5,31 mg/L, 25 mg/L çalışmasında 16,21 mg/L, 50 mg/L çalışmasında 19,38 mg/L giderim olmuştur. ZnO katalizöründe boyarmadde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmakta ve fotoaktif bölgeler azalmaktadır (San vd., 2002). Fotoaktif bölgelerin azalması da oksidasyon hızını düşürmektedir. Ayrıca katalizörden bağımsız olarak boyarmadde konsantrasyonunun artması suyun ışık geçirgenliğini azalttığından fotokatalitik verim ZnO'da da düşmektedir. Şekil 35'te verilen 1. derece hız doğruları incelendiğinde boyarmadde konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızının azaldığı görülmektedir.

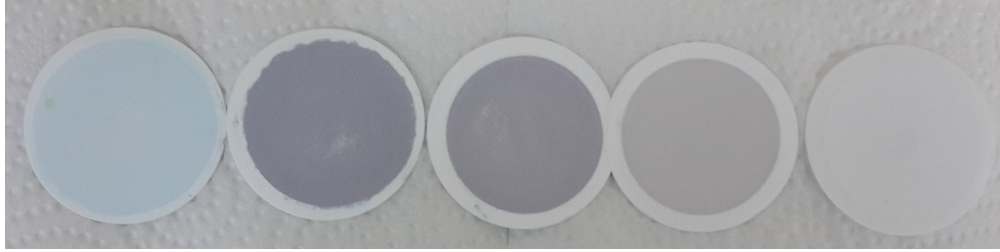


Şekil 34 Boyarmadde konsantrasyonu çalışması ZnO verim grafiği (pH 9, 1 g/L ZnO).



Şekil 35 Farklı boyarmadde konsantrasyonlarında ZnO katalizörünün 1. derece hız doğruları (pH 9, 1 g/L ZnO).

Şekil 36'da 10 mg/L MM konsantrasyonunda ve ZnO ile yapılan çalışmada filtreyle sudan ayrılmış katalizörler görülmektedir. 60.dk'da alınan su numunesinde %100 verime ulaşılmıştır. Ancak filtrede kalan katalizörlerde 120.dk'daki örnekten önce renk hala görünmektedir.

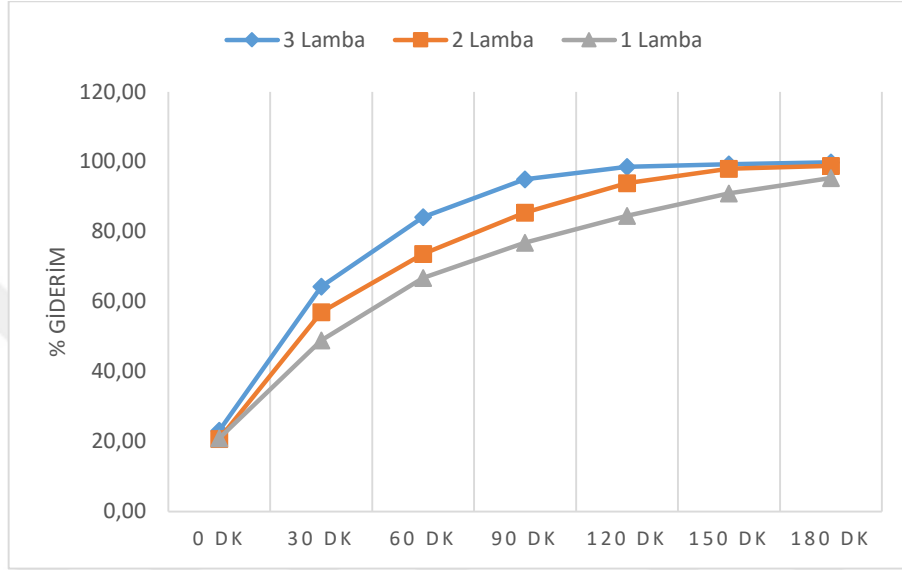


Şekil 36 10 mg/L MM çözeltisinin 1 g/L ZnO ile pH 9'da renk gideriminde filtrede kalan katalizörler (Sol üstten sırasıyla; 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).

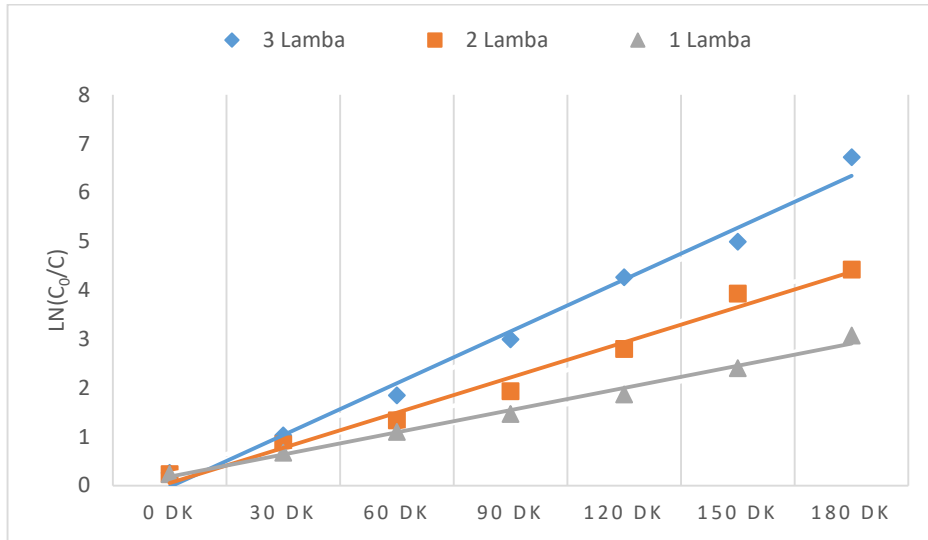
5.4. Lamba Sayısı

Reaktörde çalıştırılan lamba sayısının dolayısıyla da ışık şiddetinin fotokatalitik reaktörün verimine etkisini incelemek için 3 lamba, 2 lamba ve 1 lamba olarak farklı lamba sayılarıyla çalışılmıştır. 3 lambalı çalışmalarda lambalar eşit aralıklarla, 2 lambalı çalışmalarda ise lambalar karşılıklı yerleştirilmiştir. Çalışmalar; katalizörler için bulunmuş optimum pH'larda, 25 mg/L MM ve 1 g/L katalizör konsantrasyonunda yapılmıştır.

TiO₂ ile yapılan çalışmaların renk giderim verim grafiği Şekil 37’de verilmiştir. 3 lamba ile 120.dk’da %98,6 verime ulaşılırken 2 lambalı çalışmada 180.dk’da bu değere ulaşılabilmiştir. 3 lambalı çalışmada 180.dk’da verim %99,56 olurken 1 lambalı çalışmada %95,36 verim elde edilmiştir. Şekil 38’de 1. derece hız doğruları verilmiştir. Şekil 37’de görüleceği üzere nihai verimler kabul edilebilir yakınlıkta olsa da Şekil 38’de görüleceği üzere oksidasyon hızı lamba sayısı ile doğru orantılı artmaktadır.

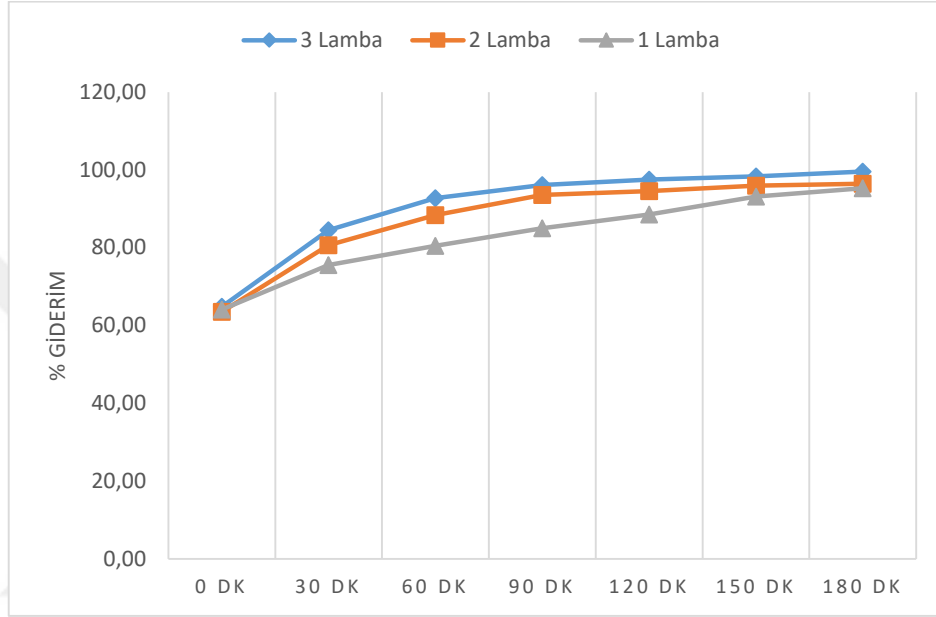


Şekil 37 Lamba sayısı çalışması TiO₂ verim grafiği (25mg/L MM, 1 g/L TiO₂, pH 2,5).

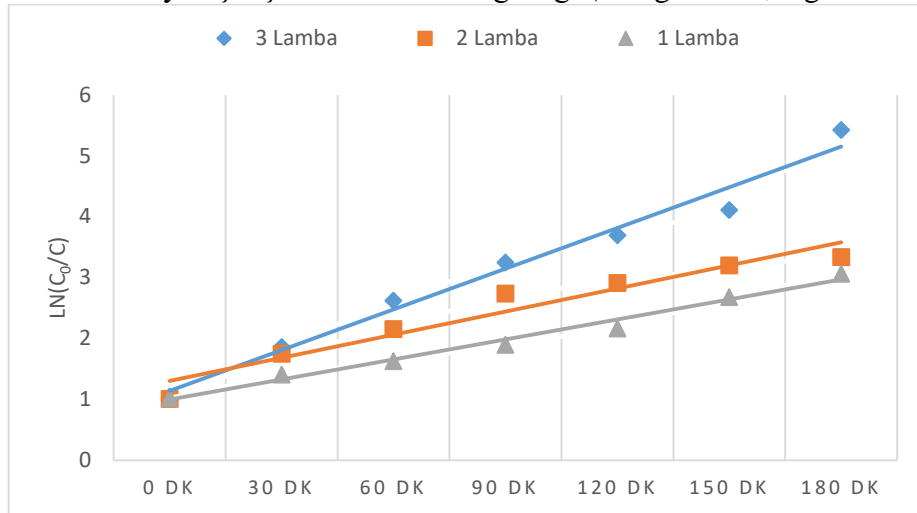


Şekil 38 Farklı lamba sayılarında TiO₂ katalizörünün 1. derece hız doğruları (25mg/L MM, 1 g/L TiO₂, pH 2,5).

ZnO ile yapılan çalışmaların renk giderim verim grafiği ise Şekil 39'da verilmiştir. 3 lamba ile 90.dk'da %96,12 verime ulaşılırken 2 lambalı çalışmada 180.dk'da aynı değere ulaŐılabildiŐtir. 3 lambalı çalışmada 180.dk'da verim %99,56 olurken 1 lambalı çalışmada %95,32 verim elde edilmiştir. Şekil 40'ta verilen 1. derece hız doğrularını incelendiğinde ZnO katalizurnde lamba sayısının artmasıyla oksidasyon hızının da arttığı grlmektedir.



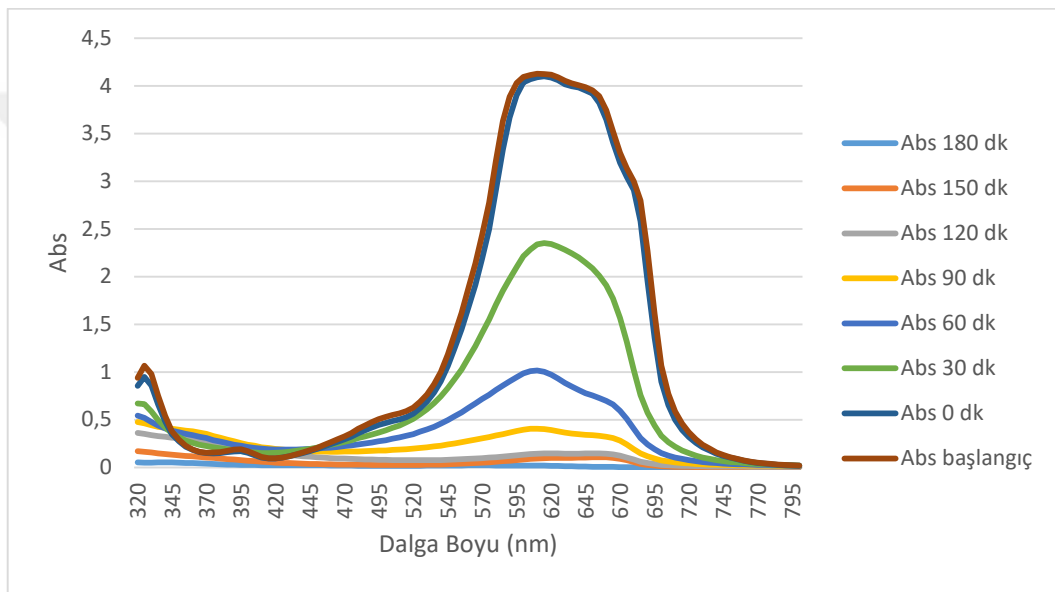
Şekil 39 Lamba sayısı alıŐması ZnO verim grafiği (25mg/L MM, 1 g/L ZnO, pH 9).



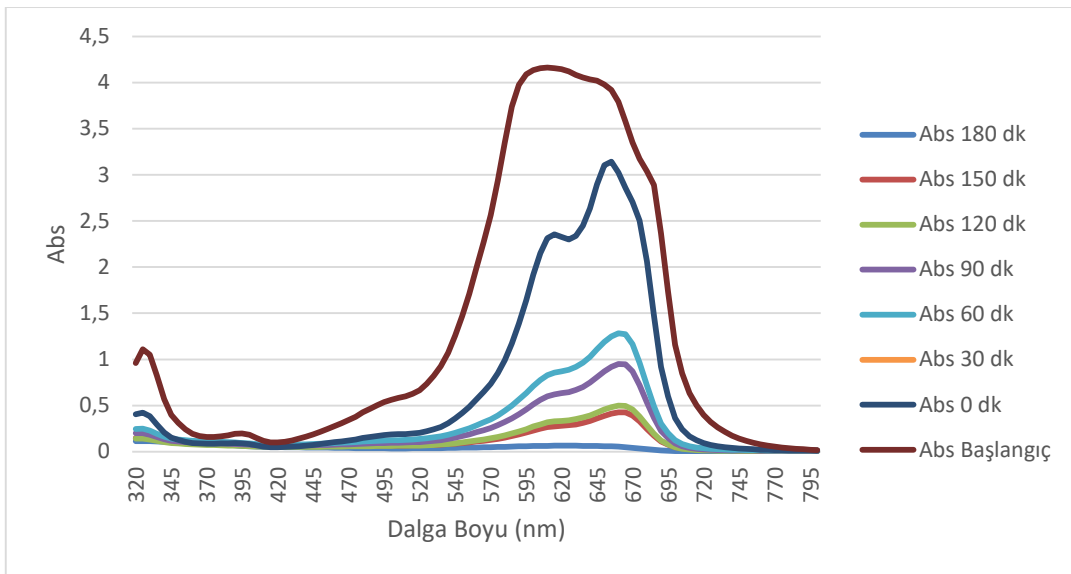
Şekil 40 Farklı lamba sayılarında ZnO katalizurnn 1. derece hız doğrularını (25mg/L MM, 1 g/L ZnO, pH 9).

5.5. Mineralizasyon İzlenmesi

Ara ürünlerin izlenmesi için katalizör eklenmeden (başlangıç), katalizör eklenip lambalar çalıştırılmadan (0.dk) ve lambalar açıldıktan sonra yarım saatte bir alınan numunelerin spektrometrede dalga boyu taramaları yapılmış ve grafikleri birleştirilmiştir. TiO₂'ye ait çalışmanın grafiği Şekil 41'de, ZnO çalışmasına ait grafik ise Şekil 42'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde λ_{max} değeriyle birlikte 360nm'nin altında da giderim gerçekleştiği görülmektedir. ZnO çalışmasından ayrı olarak TiO₂ çalışmasında 90.dk'ya kadar 360-420 nm arasında az miktarda absorbans artışı olsa da çalışmanın devamında bu sıfırlanmıştır.



Şekil 41 TiO₂ ara ürünlerin izlenmesi (25mg/L MM, 1 g/L TiO₂, pH 2,5).

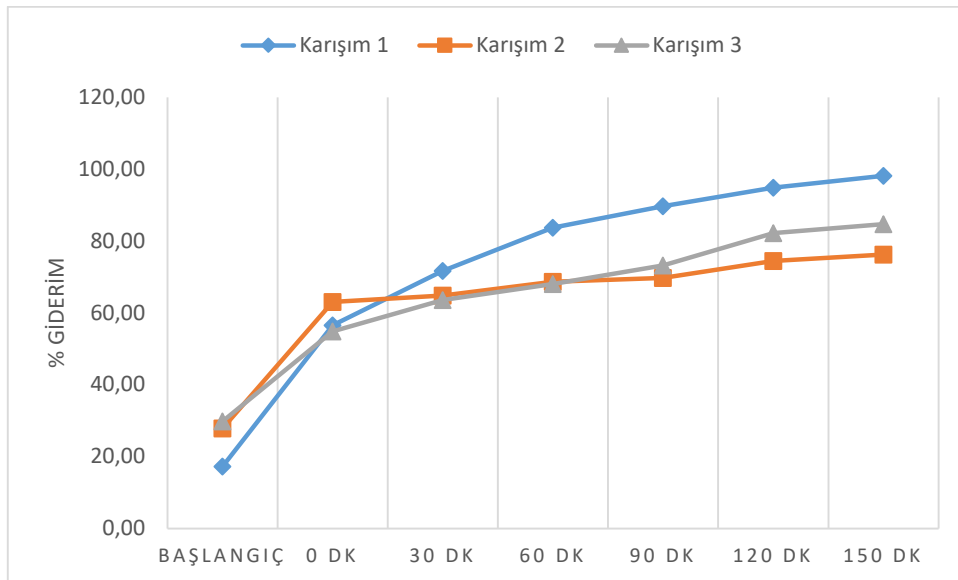


Şekil 42 ZnO ara ürünlerin izlenmesi (25mg/L MM, 1 g/L ZnO, pH 9).

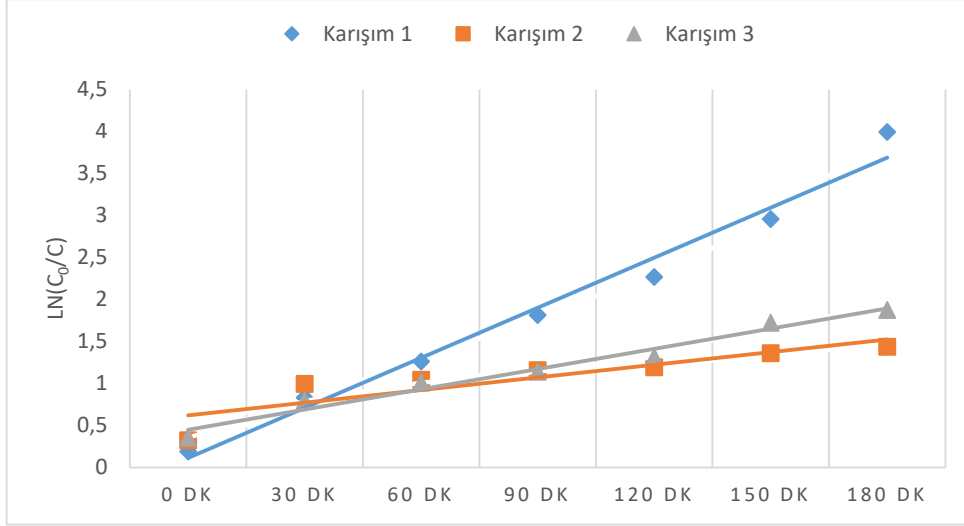
5.6. Katalizörlerin Aynı Ortamda Çalışması

Katalizörlerin aynı ortamda birlikte kullanıldığında verecekleri tepkiyi test etmek amacıyla 3 farklı karışım hazırlanmıştır. Karışım 1; 0,1 g/L TiO₂+0,9 g/L ZnO, Karışım 2; 0,3 g/L TiO₂+0,7 g/L ZnO, Karışım 3 0,5 g/L TiO₂+0,5 g/L ZnO konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. İki katalizöründe etkin olarak çalışabildiği pH 2,5 değerinde, 3 lamba ve 25 mg/L MM sulu çözeltisiyle çalışılmıştır. Elde edilen verimlerin grafiği Şekil 43'te verilmiştir.

Karışım 1 ile yapılan çalışmada nihai verim %98,16'lık değerle karışım katalizörler arasında en yüksek verim olmuştur. Aynı pH değerinde 1 g/L ZnO ile yapılan çalışmada %97,84 verim alınmıştır (Bkz. Şekil 23). Alınan verimler birbirine çok yakın olduğu için bir etki gözlenmediği söylenebilir. Ancak karışımdaki TiO₂ oranını arttırarak Karışım 2 ile yapılan çalışmada oksidasyon hızı bariz bir şekilde düşmüştür ve nihai verim %76,24 olmuştur. Eşit TiO₂ ve ZnO konsantrasyonlarında bir karışımla (0,5 g/L) çalışıldığında oksidasyon hızı artarak nihai verim %84,68'e çıkmıştır. Ancak aynı şartlarda sadece 0,5g/L TiO₂ ile yapılan çalışmada %86,04 verim (Bkz. Şekil 27) alındığı göz önüne alınırsa tüm oranlarda katalizörlerin birbirinin çalışmasını engellediği söylenebilir. Ayrıca Şekil 44'te verilen 1. derece hız doğruları karışım katalizörler arasında en yüksek reaksiyon hızının Karışım 1'de olduğunu göstermektedir.



Şekil 43 Karışım katalizörlerin verim grafiği (pH 2,5, 25 mg/L MM, 1 g/L katalizör).

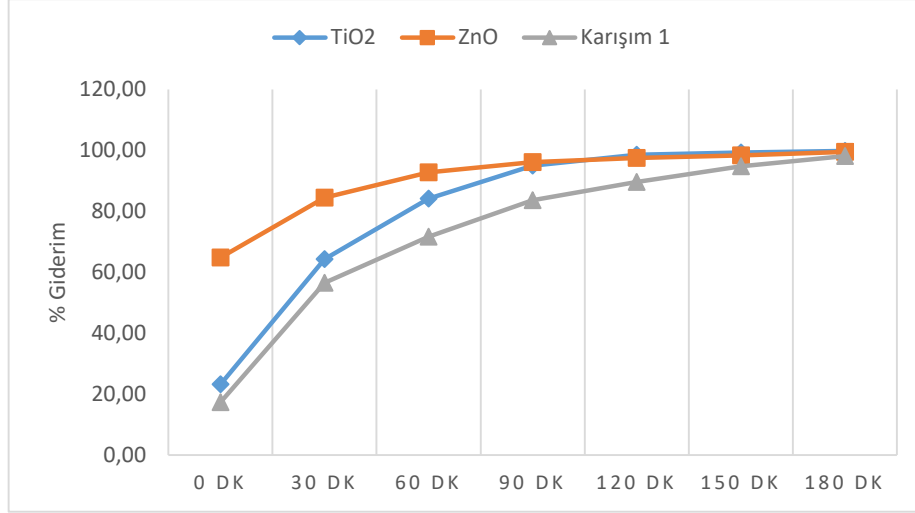


Şekil 44 Karışım katalizörlerin 1. derece hız doğruları (pH 2,5, 25 mg/L MM, 1 g/L katalizör).

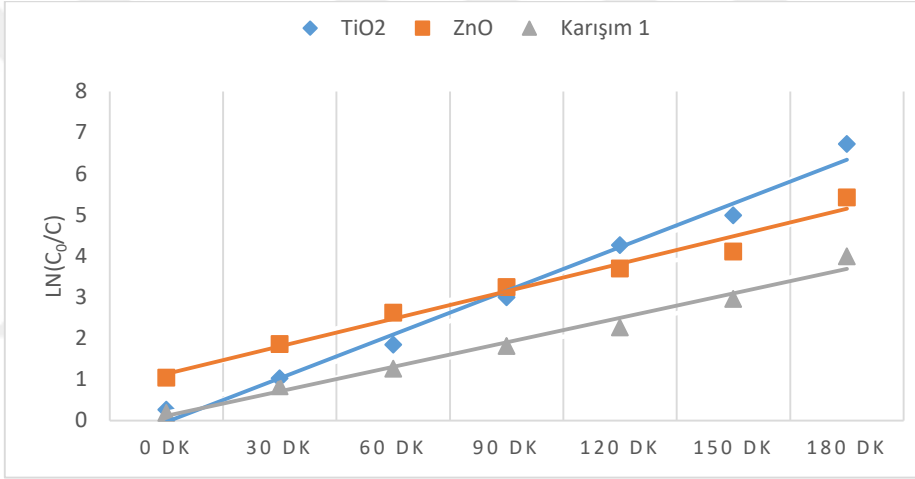
5.7. Katalizörlerin Kıyaslaması

Katalizörlerin kıyaslanması için 25 mg/L MM konsantrasyonunda, optimum pH değerlerinde en yüksek verim alınan TiO₂ ve ZnO değerleri ayrıca karışım katalizörlerinden en yüksek verim alınan Karışım 1 çalışmasının değerleri Şekil 45'te grafikleştirilmiştir. Şekil 46'da 1. derece hız doğruları verilmiştir. Şekil 47'de ise başlangıç konsantrasyonu, ZnO ile arıtılan su ve TiO₂ ile arıtılan su örnekleri yan yana fotoğraflanmıştır.

Grafikten görüleceği üzere nihai verimler çok yakın olsa da karışım katalizörün oksidasyon hızı TiO₂'ye göre oldukça düşüktür. ZnO ve TiO₂ karşılaştırılacak olursa, lambalar çalıştırılmadan 0.dk'da alınan numunelerde ZnO çok yüksek verim vermiştir ancak nihai verim %99,56 olmuştur. TiO₂'de ise nihai verim %99,88'le azda olsa ZnO'dan fazla olmuştur. Bu durum ZnO'dan elde edilen giderim hızının adsorpsiyondan kaynaklandığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 46'daki doğrular; TiO₂ katalizörüyle yapılan çalışmanın reaksiyon hızının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 47 incelendiğinde TiO₂ ile renk giderimi sağlanan suyun gözle görünür rengi kalmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 33 ve Şekil 36'deki filtre üzerindeki katalizörler kıyaslandığında katalizör üzerindeki rengin ZnO'da daha geç giderildiği görülmektedir.



Şekil 45 25mg/L MM konsantrasyonunda katalizör verimlerinin karşılaştırılması.



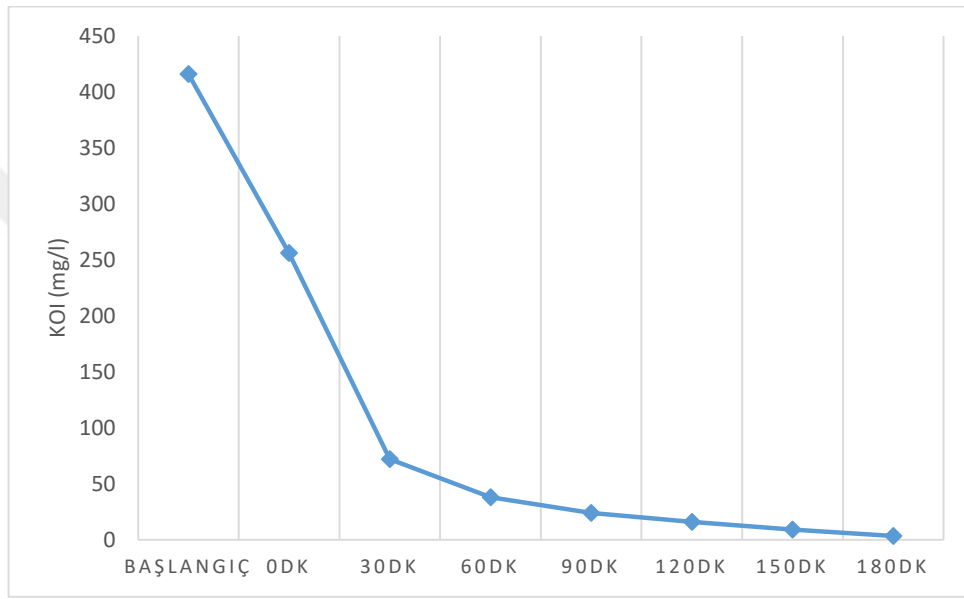
Şekil 46 Katalizörlerin 1. derece hız doğruları karşılaştırılması.



Şekil 47 25 mg/L MM başlangıç kons. (soldaki), 1 g/L ZnO ile pH 9'da arıtılmış su (ortadaki) ve 1 g/L TiO₂ ile pH 2,5'te arıtılmış su (sağdaki).

5.8. KOI Giderimi

KOI giderim çalışması 25 mg/L MM çözeltisi ve TiO₂ katalizörüyle yapılmıştır. Ortam pH'ı 2,5 olarak ayarlanmıştır. 3 adet lamba ve 1 g/L katalizör kullanılmıştır. Tablo 18'de yapılan çalışmanın KOI giderim ve iletkenlik değerleri verilmiştir. Proseste renk giderimi ile birlikte yüksek oranda KOI giderimi de gerçekleşmiştir. KOI parametresi için nihai verim %99 olmuştur. Şekil 48'de KOI giderim grafiği verilmiştir. Ayrıca çözeltinin pH'ı 2,5'a getirildiğinde iletkenlik 9 µs'den 2520 µs'e çıkmıştır. 180 dk'lık arıtım sonunda iletkenlik 1824 µs'e inmiştir.



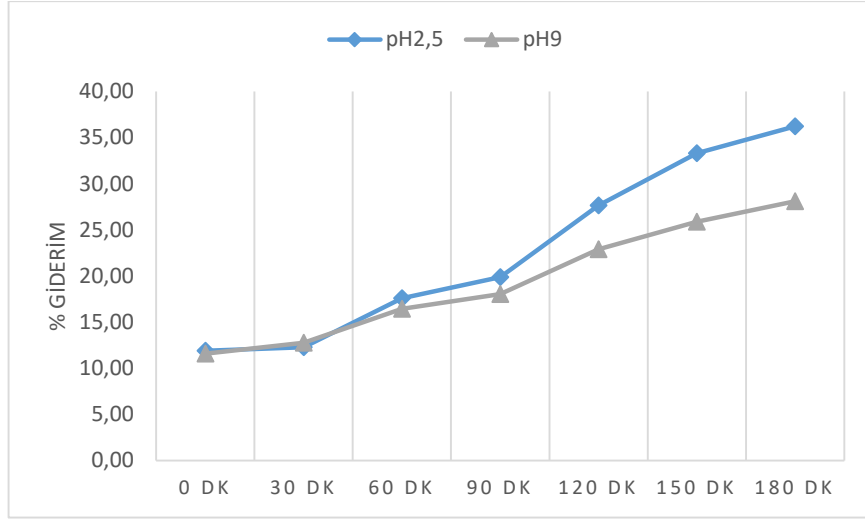
Şekil 48 Metilen Mavi sulu çözeltisinden KOI giderimi (25mg/L MM, 1 g/L TiO₂, pH 2,5).

Tablo 18 MM çözeltisinin KOI giderim ve iletkenlik değerleri

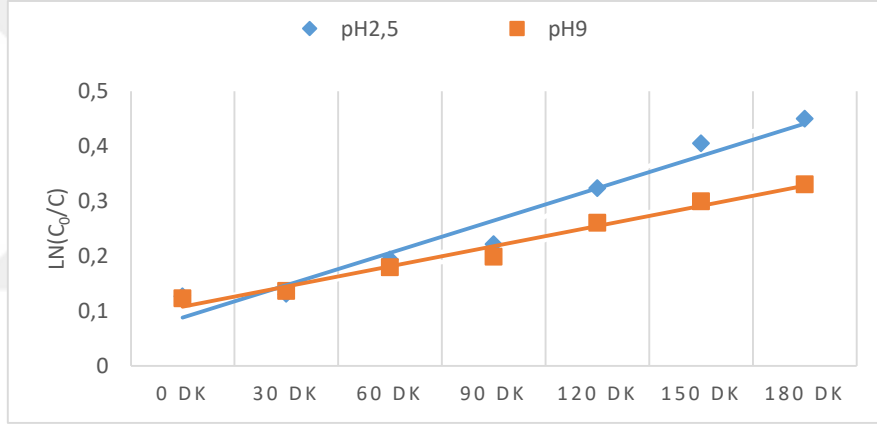
	Başlangıç	0dk	30dk	60dk	90dk	120dk	150dk	180dk
KOI (mg/L)	416	256	72	38	24	16	9,2	3,4
İletkenlik (µS)	2520	2190	2180	2086	1944	1875	1831	1824

5.9. Reaktif Kırmızı 4 Boyarmaddesinin Giderimi

RK4 boyarmaddesinin giderim çalışması için MM çözeltisinde en yüksek verim alınan TiO₂ katalizörüyle çalışılmıştır. Çalışma 25mg/L RK4 sulu çözeltisi, 1 g/L TiO₂, 3 adet UV-C lamba ile pH 2,5 ve pH 9'da yapılmıştır. Şekil 49'da çalışılan iki farklı pH değerlerinde renk giderim verimleri grafiklerle karşılaştırılmıştır.



Şekil 49 25 mg/L RK4 konsantrasyonunda 1 g/L TiO₂ ile renk giderim veriminin incelenmesi.



Şekil 50 RK4 boyarmaddesinin farklı pH'larda 1. derece hız doğruları (25 mg/L RK4, 1 g/L TiO₂).

TiO₂ için bulunan optimum pH değeri olan pH 2,5'ta nihai renk verimi %36,24 olmuştur. Bu pH değerinde katyonik bir boyarmadde olan MM'ye göre çok düşük verim elde edilmiştir. RK4 anyonik bir boyarmadde olduğu için TiO₂'nin yüzey yükünün negatif olduğu pH değeri olan pH 9'da da çalışılmıştır. Ancak bu pH değerinde %28,14 verimle pH 2,5'a göre daha düşük bir verim elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre boyarmaddenin özelliğinden bağımsız olarak TiO₂ için optimum pH koşullarının izoelektrik noktasından düşük pH değerlerinde olduğu söylenebilir. Şekil 50'de verilen 1. derece hız doğruları pH 2,5'ta TiO₂'nin daha verimli olduğunu kanıtlamaktadır.

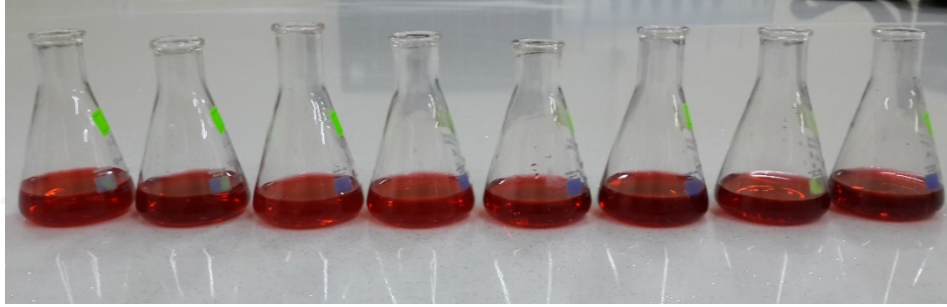
Tablo 19'da görüleceği üzere RK4 sulu çözeltisine katalizör eklendiğinde bulanıklık 100 kattan daha fazla artmaktadır. MM çözeltisiyle yapılan çalışmada ise herhangi bir

bulanıklık artışı görülmemiştir. RK4'te olan bu bulanıklık artışı çözeltinin ışık geçirgenliğini düşürdüğü için oksidasyon hızı düşmüştür. Reaktör çalışıkça bulanıklık giderimi sağlanmıştır. Bulanıklığın oldukça düştüğü 90.dk'da grafiğe bakılacak olursa eğrinin kırılma noktası olduğu ve oksidasyon hızının arttığı görölmektedir.

Tablo 19 RK4 ve MM sulu çözeltilerinin pH 2,5'ta fotokatalitik gideriminde bulanıklık değerleri

Bulanıklık(NTU)	Başlangıç	0dk	30dk	60dk	90dk	120dk	150dk	180dk
RK4	2,60	276,00	191,00	109,00	31,84	16,97	53,26	9,29
MM	1,13	0,98	0,58	0,87	0,47	0,37	0,34	0,28

Şekil 51'de pH 2,5'ta yapılan çalışmada alınan su numunelerinin katalizörden ayrılmış halleri görölmektedir. Çalışmada alınan %36,24 verime rağmen gözle görünür renk giderimi olmamıştır.



Şekil 51 25 mg/L RK4 çözeltisinin pH 2,5'ta 1 g/L TiO₂ ile renk giderimi (Sol baştan; başlangıç, 0.dk ve 30 dk arayla alınan numuneler).

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada MM sulu çözeltilisinin fotokatalitik reaktörle UV-C ışığı yardımıyla arıtımında yarı iletken katalizör olan TiO_2 ve ZnO 'nun verimlerini etkileyen parametreler ve ara ürünler incelenmiş; en yüksek verimin alındığı katalizörle RK4 sulu çözeltilisinin arıtımı denenmiştir. Katalizörlerin verimini etkileyen parametreler olarak ortam pH'ı, katalizör konsantrasyonu, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, lamba sayısı ve katalizörlerin birlikte çalışması değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

- Optimum ortam pH'ının belirlenmesi çalışmasında; TiO_2 katalizörü için en yüksek renk verimi pH 2,5'ta %99,88 olarak elde edilmiştir. ZnO katalizöründe ise en yüksek verim pH 9'da %99,56 olarak bulunmuştur.
- Katalizör konsantrasyonu çalışmasında; her iki katalizörle de 0,25 g/L, 0,5 g/L, 0,75 g/L ve 1 g/L konsantrasyonlarında yapılan çalışmalar sonucunda katalizör konsantrasyonu arttıkça nihai verimde artış gözlenmiştir. Ancak katalizör oranını arttırdıkça verim artış hızı düşmektedir. TiO_2 katalizöründe konsantrasyon değerindeki artış ZnO 'ya nazaran verimi daha çok etkilemiştir.
- Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun boyarmadde giderimine etkisi incelendiğinde boyarmadde konsantrasyonunun artmasının oksidasyon hızını düşürdüğü görülmüştür. 10 mg/L MM konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda suda ve katalizör yüzeyinde %100 renk giderimine her iki katalizörle de ulaşılmıştır. TiO_2 ile katalizör yüzeyinde %100 renk giderimine daha kısa sürede ulaşılmıştır. ZnO katalizörüyle ise suda %100 renk giderimine daha kısa sürede ulaşılmıştır.
- Çalışan lamba sayısının etkisinin incelendiği çalışmada; lamba sayısı arttıkça ışık şiddetindeki artış oksidasyon hızını artırmaktadır. TiO_2 katalizörüyle yapılan çalışmada lamba sayısının verime etkisi ZnO 'dakine göre daha fazla olmuştur.
- Mineralizasyon incelenmesinde; her iki katalizörle de sulu çözeltilinin farklı dalga boyundaki ürünlerinde giderildiği görülmüştür. TiO_2 katalizöründe reaksiyon sırasında az miktarda ara ürün oluşumu gözlenmiş ancak devamında giderilmiştir.
- TiO_2 ve ZnO katalizörlerinin farklı oranlardaki karışımlarıyla yapılan çalışmalarda katalizörlerin birbirlerinin verimlerini olumsuz yönde etkilediği

görülmüştür. Aynı katalizör konsantrasyonunda her iki saf katalizörle de tüm karışım oranlarına göre yüksek verim elde edilmiştir.

- TiO_2 katalizörüyle ZnO katalizörüne göre çok daha hızlı oksidasyon sağlanmıştır. ZnO katalizörüyle ise TiO_2 'ye göre çok daha hızlı adsorpsiyon sağlanmıştır. TiO_2 katalizörüyle az da olsa giderim verimi daha yüksek olmuştur. TiO_2 'nin katalizörün yeniden kullanımı için daha uygun olduğu, ZnO 'nun ise değişken veya yüksek pH değerlerindeki atıksularda kullanım için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.
- TiO_2 katalizörüyle MM sulu çözeltisinde yapılan çalışmada KOI parametresinin giderimi incelenmiş ve %99,12 verim elde edilmiştir.
- MM boyarmaddesinin gideriminde daha yüksek verim alınan TiO_2 katalizörüyle RK4 boyarmaddesinin sulu çözeltiden giderimi test edilmiştir ancak giderim MM boyarmaddesindeki kadar yüksek olmamıştır.

6.1. Öneriler

- Farklı reaktör tipleri kullanılarak fotokatalitik arıtım veriminin incelenmesi,
- Farklı boyarmaddeleri bir arada barındırmasından dolayı fotokatalitik arıtımın gerçek tekstil atıksuyunda ve farklı proseslerle hibrit olarak kullanılması,
- UV ışık kaynağı olarak yapay lambalar yerine güneş ışığının kullanılması,
- Katalizörlerin tekrar kullanıma uygunluğunun araştırılması,
- Renk parametresinden farklı parametrelerin gideriminde fotokatalitik reaktör veriminin incelenmesi sonraki benzer çalışmalar için önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Acar, A.** (2011). Su ortamındaki bazı organik bileşiklerin fotokatalitik yöntemle giderimi. *Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 59s, Muğla.
- Adaklı, F. E.** (2015). Boyar madde içeren suların heterojen fotokatalitik arıtımında zeolit yapılı plakaların katalizör olarak kullanılması. *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 50s, Gebze.
- Ahmad, A. A., Hameed B. H.** (2009). Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1538-1543.
- Akyol, A., Yatmaz, H. C. ve Bayramoğlu, M.** (2004). Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environ.*, 54, 19-24.
- Alaton, I. A., Balcioglu, I. A.** (2001). Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 247-254.
- Anonim** (2011). EN ISO 7887: Water quality - Examination and determination of colour. *Europa Norm*.
- APHA (American Public Health Association)** (1995). Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water, 19th ed. *APHA-AWWA-WEF*, Washington, DC. USA.
- Arslan, I., Balcioglu, I.** (2000). Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of vinylsulphone and aminochlorotriazine containing dyehouse effluents. *Desalination*, 130, 61-71.
- Aydoğdu, G.** (2011). Çinko oksit modifiye karbon pasta enzim elektrotla glukoz tayini. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 77s, Ankara.
- Azbar, N., Yonar, T. ve Kestioglu, K.** (2004). Comparison of various advanced processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55, 35-43.
- Bahnemann, D.** (2004). Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 445-459.
- Başer, İ., İnanıcı, Y.** (1990). Boyar Madde Kimyası. *Marmara Üniversitesi Yayınları*, 215s, İstanbul.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallman, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S. ve Maletzky P.** (1999). The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for wastewater treatments- novel developments. *Catalysis Today*, 53, 131-144.
- Bisschops, I., Spanjers, H.** (2003). Literature review on textile wastewater characterization. *Environmental Technology*, 24, 1399-1411.
- Bolton, J. R.** (2001). Ultraviolet Applications Handbook. *Bolton Photosciences*, 60p, Edmonton.
- Cebeci, Ö.** (2014). Boyaların sentetik tekstil atık suyundan biyosorpsiyonla giderimi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 157s, Ankara.
- Correia, V. M., Stephonson, T. ve Judd, S. J.** (1994). Characterisation of textile wastewaters-a review. *Environmental Technology*, 15, 917-929.

- Çalık, D.** (2008). Tekstil atıksularında bulunan reaktif bir boyanın fotokatalitik oksidasyonu. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 145s, Ankara.
- Daneshvar, N., Salari, D. ve Khataee, A. R.** (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111-116.
- Delikanlı, N. E.** (2013). Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının membran biyoreaktör (mbr) ile arıtılması ve renk giderimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 153s, Isparta.
- Diler, E.** (2010). Sulu ortamda bulunan azo boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile parçalanması ve kinetik parametrelerinin belirlenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 95s, Adana.
- Diñer, F.** (2014). Sulu çözeltilerden tekstil boyar maddesinin fotokatalitik yöntemlerle giderimi. *Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 86s, Muğla.
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J. ve Van Lier, J. B.** (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresearch Technology*, 98, 2369-2385.
- Eraslan, E.** (2007). Sulu çözeltilerde metilen mavi ve rhodamine B'nin leonardit adsorbenti kullanılarak giderilmesi. *Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 54s, Ankara.
- European Commission** (2003). Integrated pollution prevention and control (IPCC) reference document on best available techniques for textile industry.
- Forgacs, E., Cserhati, T., ve Oros, G.** (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.*, 30, 953-971.
- Gayaa, U. I., Abdullah, A. H.,** (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12.
- Ge, J., Qu, J.,** (2004). Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 133-140.
- Gökkuş, Ö.** (2006). Dispers boyarmadde içeren tekstil atıksularında renk giderimi. *Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 85s, Sivas.
- Gönder, B.** (2004). Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 87s, İstanbul.
- Gönül, S. G.** (2007). Tekstil endüstrisi atıksuyunun fotokatalitik arıtımında reaktör performansının araştırılması. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 111s, Gebze.
- Gülecan, Ö.** (2011). Boyar madde içeren sulu çözeltilerin fotokatalitik oksidasyonu: bentonit ve zeolit minerallerinin karşılaştırılması kullanılması. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 123s, Gebze.
- Hai, F. I., Yamamoto, K. ve Fukushi, K.** (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit Rev Env Sci Tec*, 37, 315-377.

- Hancock, F.** (1999). Catalytic strategies for industrial water reuse, *Catal Today*, 33, 3-9.
- Ip, W. M.** (2009). Enhanced biodegradation and adsorption for treating dye-containing effluents. *Hong Kong University of Science and Technology* (Ph.D. Thesis), 370p, Hong Kong.
- İnce, N. H., Tezcanli, G., Belen, R. K. ve 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, 167-176.
- Juang, R., Chioua, H. ve Wua, C.** (2008). Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal*, 139, 322-329.
- KAMAG (Kamu Araştırmaları Destek Grubu)**, (2013). 109G083 Nolu Tübitak Kamag Projesi El Kitabı.
- Kaneko M., Okura I.** (2002). Photocatalysis: Science and Technology. *Springer Verlag*, 360p.
- Kao, C. M., Chou, M. S., Fang, W. L., Liu, B. W. ve Huang, B. R.** (2001). Regulating Color Textile Wastewater By 3/31 Wavelength Admi Methods In Taiwan. *Chemosphere*, 44, 1055-1063.
- Karakoç, S.** (2010). Kolon tip fotoreaktörde tekstil atıksuyunun demir iyonu yüklü minerallerle heterojen fotokatalitik oksidasyonu. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 104s, Gebze.
- Kenya Water Quality Regulations** (2006). Licence Application and Renewal As Per Legal Notice 120. (<http://www.elaw.org/system/files/ke.WaterQualityReg.pdf>). Erişim Tarihi: 25.01.2017.
- Kocaer, F. O., Alkan, U.** (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 47-55.
- Kommineni, S., Zoekler, J., Stocking, A., Liang, S., Flores, A. ve Kavanaugh, M.** (2000). Advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 18, 111-207.
- Köklü, R.** (2004). Polimer adsorbsiyonu ile tekstil endüstrisi atıksularında renk giderimi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 44s, Sakarya.
- Köseoğlu, G.** (2004). Tekstil endüstrisi atıksularındaki renk sorununun ileri aktif çamurlu ardışık kesikli biyoreaktör ile giderilmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 151s, Sakarya.
- Krishnamoorthy, S., Bei, T., Zoumakis, E., Chrousos, G. P. ve Iliadis, A. A.** (2006). Morphological and binding properties of interleukin-6 on thin ZnO films grown on (100) silicon substrates for biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 707-714.
- Kural, E.** (2000). Tekstil boyahane atıksularının nanofiltrasyon membranları ile geri kazanımı ve renk giderimi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 106s, İstanbul.
- Mavruz, S.** (2004). Tekstilde suyun, jet makinelerinde uygulanan reaktif boyamalara etkisinin incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 61s, Adana.
- Mendez-Sanchez, N. C.** (2009). Biodecolorization of paper mills wastewater using anaerobic composting. *Auburn University* (Ph.D. Thesis), 197p, Alabama.

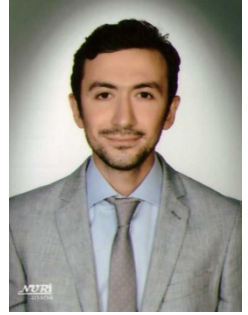
- Needles, H. L.** (1986). Textile Fibers, Dyes, Finishes And Processes. *William Andrew*, 243p, U.S.A.
- Ölmez, T.** (1999). Tekstil endüstrisinde reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimi. *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 98s, İstanbul.
- Özbebek, H.** (2014). Anaerobik perdeli reaktör kullanılarak gerçek tekstil atıksularının renk giderim performansının değerlendirilmesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 53s, Kahramanmaraş.
- Özcan, Y., Ulusoy, E.** (1984). Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği. *Fatih Yayınevi*, 56s, İstanbul.
- Özdemir, Ö.** (1999). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında arıtma maliyetinin birim üretim maliyetine etkisinin araştırılması. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 110s, İstanbul.
- Özgür, S.** (2013). Reaktif azo boyarmaddenin TiO₂ nanopartikülleri ile fotokatalitik degradasyon kinetiğinin incelenmesi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 129s, İstanbul.
- Partal, R.** (2013). Tekstil endüstrisi atıksularında renk parametresi ölçümü için farklı metodların araştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 180s, Isparta.
- Perez, M., Torrade,s F., Doménech, X. ve Peral, J.** (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: an economic study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 525-532.
- Pilatin, S.** (2004). Beyaz çürükçül funguslar ile tekstil boyarmaddelerinin renginin giderimi. *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi), 120s, Eskişehir.
- Proposed National Water Quality Standards for Malaysia** (2010). (http://ww2.sabah.gov.my/jpas/Assessment/eia/sp-eias/Benta/eia/AnnexB/AnnexB_1.pdf). Erişim Tarihi: 25.01.2017.
- Robertson, P. K. J.** (1996). Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *J. Cleaner Prod.*, 4(3-4), 203-212.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P.** (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technol.*, 77, 247-255.
- Sağlam, Ç. Ş.** (2008). Boyar madde içeren atık suların arıtımında farklı fotokatalitik oksidasyon parametrelerinin araştırılması. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 122s, Gebze.
- San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G. ve Çınar, Z.** (2002). Photocatalytic degradation of 4nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, 189-197.
- Sarioğlu, M., Atay, U. A.** (2006). Removal of Methylene Blue by using biosolid. *Global Nest Journal*, 8, 113-120.
- Sevimli, M. F.** (2000). Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi), 238s, İstanbul.
- SKKY** (2004). Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (25687 mükerrer). *TC Resmi Gazete*, 31 Aralık.

- Topkaya, E.** (2014). Boyar madde, pestisit ve antibiyotik içeren suların fotokatalitik proseslerle arıtımında ZnO/TiO₂ kompozit plakaların kullanımı. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 130s, Gebze.
- Url-1** <<http://www.worlddyevariety.com/wp-content/uploads/2012/05/Reactive-Red-4.gif>>, alındığı tarih: 24.01.2017
- Vaizoğulları, A. İ.** (2013). Işığa duyarlı kompozit mikrokürecik sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik uygulamaları. *Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi), 128s, Muğla.
- Vigo, T. L.** (1994). Textile Processing And Properties: Preparation, Dying, Finishing And Performance. *Elsevier Science*, 479p, Amsterdam.
- Wang Q., Chen G. ve Zhou C.** (2010). Sacrificial template method for the synthesis of CdS nanospheres and their photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 503, 485-489.
- Yılmaz, H. T.** (2016). Tekstil atıksularının nanofiltrasyon membranı ile arıtımı sonucu oluşan konsantrenin anaerobik arıtılabilirliği ve moleküler ağırlık dağılımının incelenmesi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 91s, İstanbul.
- Zhang, Y., Wongb, J. W. C., Liua, P. ve Yuanc, M.** (2011). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenanthrene in surfactant solution containing TiO₂ particles. *Journal of Hazardous Materials*, 191, 136–143.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı Sefa Furkan SELÇUK
Doğum Yeri ve Tarihi Sivas, 18.05.1987
Medeni Hali Evli
Yabancı Dil İngilizce
İletişim Adresi Kardeşler Mah. Bağdat Cad. No:25/2
Merkez/Sivas
E-posta Adresi Sefafurkan.selcuk@gmail.com



Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Selçuk Anadolu Lisesi, 2005
Lisans Atatürk Üniversitesi, 2014

İş Tecrübesi

Nov Enerji Saha Mühendisi, 2014-2015