

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

**Fe<sup>+3</sup> İYONU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ**  
**ZEOLİT MİNERALİ VARLIĞINDA**  
**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ**  
**BANYO BOYAMA ATIK SUYUNUN**  
**HETEROJEN FOTO OKSİDASYONU**

**SEVİNÇ GÜVENÇ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2009**

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

**Fe<sup>+3</sup> İYONU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ**  
**ZEOLİT MİNERALİ VARLIĞINDA**  
**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ**  
**BANYO BOYAMA ATIK SUYUNUN**  
**HETEROJEN FOTO OKSİDASYONU**

**SEVİNÇ GÜVENÇ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**Yrd. Doç. Dr. H. CENGİZ YATMAZ**

**GEBZE**  
**2009**



## YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/06/2009 tarih ve 2009/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/06/2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sevinç GÜVENÇ'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

**TEZ BAŞLIĞI:** Fe<sup>+3</sup> iyonu ile modifiye edilmiş zeolit minerali varlığında tekstil endüstrisi banyo boyama atık suyunun heterojen foto oksidasyonu.

**YAZAR ADI:** SEVİNÇ GÜVENÇ

Bu çalışmada, Gebze’de bulunan bir tekstil fabrikası atıksuyu kullanılarak ileri oksidasyon proseslerinden olan heterojen foto-Fenton oksidasyonunun Fe<sup>3+</sup> iyonu ile modifiye edilmiş zeolit katalizörü varlığında ve UV-A dalga boyu eşliğinde renk giderim verimi incelenmiştir. UV-A lamba kullanılarak ve Fe<sup>+3</sup>-Z katalizör miktarı (1g/L) sabit tutularak; sıcaklık, pH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon parametrelerinin renk giderim verimine etkisi incelenmiştir. Optimum proses parametrelerine göre prosesin mineralizasyonu TOK (Toplam Organik Karbon) analizi ile değerlendirilmiştir.

Yapılan çalışmalarda optimum sıcaklık 35 °C olarak tespit edilmiştir. Banyo boyama tekstil atıksuyu numunesinde asidik ortamda pH düştükçe verimin arttığı gözlenmiştir. Kullanılan atıksu çözeltilisinin kendi pH sı başlangıçta 6.8 olarak ölçülmesine rağmen reaksiyon süresi boyunca ortalama 3.5’e kadar düşmektedir. Çalışılan 4 farklı hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) konsantrasyonunun renk giderim verimi, birbirine çok yakın değerlerde olmakla birlikte en iyi verim, 15mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak elde edilmiştir. Belirlenen optimum şartlar altında renk giderim verimi en yüksek %74.7 olarak belirlenmiştir.

UV-A lamba yanında UV-C lambalarla ve ışısız ortamda renk giderim verimi kıyaslaması yapılmış ve UV-C tip lamba ile daha yüksek renk giderim verimi (%98.5) bulunmuş, ayrıca ışısız ortamda verimin önemli ölçüde düştüğü (%23.4) gözlenmiştir.

Zeolit üzerine yüklü miktar kadar Fe'in çözeltiliye bileşik olarak eklenmesi ile homojen foto-Fenton oksidasyonu gerçekleştirilmiş ve UV-A ışığı altında renk giderim veriminin heterojen oksidasyona göre daha yüksek olduğu (%98.7) bulunmuştur.

Heterojen katalizör çalışmasının avantajı gereği, katalizörün tekrar kullanılması test edilmiş ve renk giderim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir.

Heterojen foto-Fenton oksidasyon çalışmasının ayrıca mineralizasyon verimi TOK analizi ile belirlenmiş; UV-A lamba kullanılarak %45.4 ve UV-C lamba kullanılarak % 94.3 değerleri elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tekstil endüstrisi atıksuyu; fotokataliz; heterojen foto-Fenton oksidasyonu; Zeolit; UV-A, UV-C.

## SUMMARY

**TITLE OF THE THESIS:** Heterogeneous photo-Fenton oxidation of textile industry dye bath wastewater by using zeolite as a catalyst modified by Fe<sup>+3</sup> ions.

**AUTHOR:** SEVİNÇ GÜVENÇ

In this study, color removal efficiency of the textile dye bath wastewater from a textile factory located in Gebze was investigated by heterogeneous photo-Fenton oxidation using UV-A lamps and zeolite as a catalyst modified by Fe<sup>+3</sup> ions. The effect of parameters such as temperature, pH and hydrogen peroxide concentration were evaluated on color removal efficiency by using UV-A lamps and Fe<sup>+3</sup>-Z catalyst concentration as 1g/L. According to optimum process parameters, mineralization of the process was also performed measuring TOC values.

The sample of textile dye bath wastewater effluent was investigated and experiments showed that the optimum temperature was 35°C and under acidic condition removal efficiency was increased with decreasing of pH. Although the pH was 6.8 at beginning of the reaction, it dropped until 3.5 in average during the reaction time. The color removal efficiency of four different hydrogen peroxide concentrations was obtained as almost nearly same values hence the optimum value was selected as 15mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Under these optimum conditions color removal efficiency was determined as 74.7% at the highest rate.

Color removal efficiency using UV-A lamps was compared with the efficiency of UV-C lamps and without UV light. It was observed that the maximum color removal efficiency was 98.5% with UV-C lamps and the efficiency sharply decreased to 23.4% without UV light.

Homogeneous photo-Fenton oxidation was also performed by adding as the same amount of  $\text{Fe}^{+3}$  ions on modified zeolite. When homogeneous and heterogeneous processes compared with the UV-A lamps the color removal efficiency was higher with homogeneous oxidation (98.7%) against heterogeneous type (74.7%).

Because of re-use of catalyst is one of the advantageous of heterogeneous processes, catalyst re-use was also tested three consecutive times and the color removal efficiency declined for every time.

The heterogeneous photo-Fenton oxidation mineralization efficiency was performed with TOC analysis and it was found as 45.4% for UV-A and 94.3% for UV-C lamp types.

**Keywords:** Textile industry wastewater; photocatalysis; heterogeneous photo-Fenton oxidation; Zeolite; UV-A, UV-C.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yönlendirip büyük bir titizlikle takip eden, çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ'a,

Laboratuar çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Araş.Gör. Mesut TEKBAŞ'a ve Arş.Gör. Ülker Diler KERİŞ'e,

Hayatımın her aşamasında fedakârlıklarını daima hissettiğim kıymetli annem ve babama,

Her türlü desteği ile hayatımın her anında yanımda olan eşim Uğur GÜVENÇ'e,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevinç GÜVENÇ



# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	4
2.1. Endüstrinin Tanımı	4
2.2. Tekstil Endüstrisinin Gruplandırılması	4
2.2.1. Pamuklu Tekstil	5
2.2.2. Yünlü Tekstil	5
2.2.3. Sentetik Tekstil	6
2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksu Karakterizasyonu	7
2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Arıtma Teknolojileri	10
2.4.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri	11
2.4.1.1. Aerobik/Anaerobik Yöntem	12
2.4.1.2. Biyosorpsiyon	12
2.4.2. Fiziksel Arıtma Yöntemleri	12
2.4.2.1. Adsorpsiyon	12
2.4.2.2. Membran Filtrasyonu	13
2.4.2.3. İyon Değişimi	14
2.4.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri	14
2.4.3.1. Kimyasal Oksidasyon	15
2.4.3.2. Kimyasal Koagülasyon	18
2.4.3.3. Elektrokimyasal Prosesler	19

3.UV	20
3.1. Ultraviyole (UV) Nedir ?	20
3.2. UV ve Oksidasyon, Dezenfeksiyon	21
3.3. Madde ile UV/ViS Işımanın Etkileşimi	23
3.4. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar	25
4.ZEOLİTLER	28
4.1.Zeolit Tanımı	28
4.2. Zeolitin Yapısı	29
4.3. Ülkemizde ve Dünyada Zeolit	32
4.4. Kullanım Alanları	34
5.İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	35
5.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	37
5.1.1. Fenton Prosesleri	37
5.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri	39
5.1.3. UV/Fe <sup>+3</sup> – Oksalat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40
5.1.4. Ozon/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesi	41
5.1.5. Ozon/UV Prosesi	42
5.1.6. Mn <sup>+2</sup> /Oksalik Asit/Ozon	43
5.1.7. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fotolizi	44
5.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	45
5.2.1 Yarı İletken Metal Oksitlerin Varlığında Fotokatalitik Parçalanma	45
5.2.2. Çeşitli İyon Yüklü Minerallerle Gerçekleşen Fenton ve Fenton Benzeri Heterojen Foto Oksidasyon	49
6. MATERYAL ve METOD	52
6.1. Deneysel Çalışma	52
6.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	52
6.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzenegi	52
6.2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyu	56
6.2.3. Katalizör	57
6.2.3.1. Katalizörün Hazırlanması	58
6.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	59

6.2.5. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar	59
6.3. Deneysel Metod	60
6.4. Analiz Metodu	60
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	62
7.1. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyona Etki Eden Parametreler	62
7.1.1. Sıcaklık Değişiminin Etkisi	63
7.1.2. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyona $H_2O_2$ ' in Etkisi	65
7.1.3. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyona pH'ın Etkisi	67
7.2. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Katalizörün Tekrar Kullanım Verimi	70
7.3. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinin Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi ile Karşılaştırılması	72
7.3.1. Işığın Etkisi ile Karşılaştırma	72
7.3.1.1. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Işığın Etkisi	72
7.3.1.2. Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Işığın Etkisi	73
7.3.1.3. Homojen ve Heterojen Foto Oksidasyon Proseslerinde Işığın Etkisinin Kıyaslanması	74
7.3.2. Mineralizasyon Verimleri	75
7.3.2.1. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi	75
7.3.2.2. Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi	77
7.3.2.3 Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde TOK Giderimi	78
7.3.2.4. Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Mineralizasyon	79
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	80
8.1. Sonuç	80
8.2. Öneriler	82
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	97

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>	<b><u>Birim</u></b>
ADMI	Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi	[-]
AKM	Askıda Katı Madde	[mg/L]
AOP	Advanced Oxidation Proseses (İleri Oksidasyon Prosesleri)	[-]
BOİ <sub>5</sub>	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük)	[mgO <sub>2</sub> /L]
CB	İletkenlik Bandı	[-]
ÇKM	Çözünmüş Katı Madde	[mg/L]
C <sub>0</sub>	Boyanın Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C <sub>t</sub>	Boyanın t Zamanındaki Konsantrasyonu	[mg/L]
dk	Dakika	[-]
Fe <sup>+3</sup> -Z	Demir (III) yüklü zeolit katalizi	[-]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit	[-]
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mgO <sub>2</sub> /L]
M	Kullanılan Zeolit Miktarı	[g]

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>	<b><u>Birim</u></b>
OH <sup>•</sup>	Hidroksil Radikali	[-]
PCD	Fotokatalitik Degradasyon	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
q <sub>t</sub>	Yükleme Kapasitesi	[mg/g]
RGV	Renk Giderim Verimi	[%]
TiO <sub>2</sub>	Titanyum Dioksit	[-]
TOK	Toplam Organik Karbon	[mg C/L]
UV	Ultraviyole	[-]
V	Çözelti Hacmi	[L]
VIS	Görünür	[-]
Z	Zeolit	[-]
ZnO	Çinko Oksit	[-]
$\lambda$	Dalga Boyu	[nm]
$\lambda_{\max}$	Maksimum Dalga Boyu	[nm]

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1. Elektromanyetik spektrum	24
4.1. SiO <sub>4</sub> veya Al <sub>4</sub> O Dörtüzlüsü	30
4.2. Zeolitin morfolojik kafes yapısının görüntüsü	30
4.3. Zeolit yapıyı oluşturan dörtüzlülerin zincir bağlanmaları	30
4.4. Doğal Zeolit: Maden cevheri ve değişik tane boyutlu ürünler	31
4.5. Türkiye'nin Zeolit Haritası	33
5.1. TiO <sub>2</sub> 'nin Basitleştirilmiş Fotokatalitik Mekanizmasının Şematik Gösterimi	46
6.1. Heterojen Foto Fenton Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	53
6.2. (A) UV-A ve (B) UV-C dalga boyu dağılım spektrumları	54
6.3. UVA-White Lambalarının UV light meter ile Ölçülen Işık Şiddetlerine Göre Lamba Sayısı-Işık Şiddeti Kalibrasyon Grafiği	55
6.4. UVC Lambalarının UV light meter ile Ölçülen Işık Şiddetlerine Göre Lamba Sayısı-Işık Şiddeti Kalibrasyon Grafiği	56
6.5. TOK Kalibrasyon Grafiği	61
7.1. Farklı sıcaklıklarda renk giderim verimi	63
7.2. Farklı sıcaklıklar altında 1. derece hız kinetik eğrileri	64

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
7.3. Farklı sıcaklıklar altında 1. derece hız kinetik sabitleri	65
7.4. Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarında renk giderim verimi	66
7.5. Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarında 1. derece hız kinetik eğrileri	66
7.6. Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonlarında 1. derece hız kinetik sabitleri	67
7.7. Heterojen foto-Fenton oksidasyonda pH değişiminin renk giderim verimine etkisi	68
7.8. Farklı pH değerlerindeki 1. derece hız kinetik eğrileri	69
7.9. Farklı pH değerlerindeki 1. derece hız kinetik sabitleri	69
7.10. Katalizörün tekrar kullanım verimi	71
7.11. Heterojen foto-Fenton oksidasyonda ışığın verime etkisi	72
7.12. Homojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde UV-A, UV-C ve ışıksız ortamda renk giderim verimleri	73
7.13. Heterojen ve homojen foto-Fenton oksidasyon proseslerinde UV-A ışığı ile ve ışıksız ortamda renk giderim verimlerinin karşılaştırılması	74
7.14. Heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde absorbans spektrumu	76
7.15. Homojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde absorbans spektrumu	77

## TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Tekstil sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları	8
3.1. Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağıl spektral dağılımı ( $E_{ex}$ ) için fotokimyasal olarak 400nm dalga boyu altında geçerli dalga boyu aralığı	25
4.1. Zeolitin kimyasal yapısı	31
5.1. İleri oksidasyon prosesleri	36
6.1. Kullanılan tekstil atıksuyunun özellikleri	57
6.2. Ham Clinoptilolite için fiziksel parametreler	57
6.3. Ham Clinoptilolite'in kimyasal bileşimi	58
6.4. Zeolit üzerine zamanla yüklenen $Fe^{+3}$ konsantrasyonu	59
7.1. $Fe^{+3}$ -Z Katalizörünün UV-A ve UV-C ortamında TOK analiz sonuçları	78
7.2. $Fe^{+3}$ homojen katalizörünün UV-A ve UV-C ortamında TOK analiz sonuçları	79



# 1. GİRİŞ

Ülkemizde, endüstrileşmenin başlamasıyla birlikte çeşitli endüstri kolları ortaya çıkmıştır. Endüstrilerin gelişmesi ve yaygınlaşması insanların yaşam standartlarını arttırmıştır. Bu gelişim hızla devam ederken bir yandan da doğal kaynaklar hızla tükenmektedir. Özellikle en değerli doğal kaynak olan suyun önemi, artan kuraklıkla giderek artmaktadır. Üretim faaliyetleri esnasında kullanılan sular, kullanılma niteliğini kaybettikten sonra alıcı ortama atıksu olarak verilmektedir. Doğal kaynakların korunması, endüstriyel kaynaklı atıksuların arıtılması gerektiğini ortaya çıkarmıştır.

Tekstil endüstrisi tarafından oluşturulan atıksular, hacim ve atıksu çıkış bileşimleri bakımından diğer endüstriler arasında en çok kirliliğe neden olan bir endüstridir [1]. Tekstil endüstrisinde su tüketimi lifin tipine ve nasıl yapıldığına bağlı olmakla beraber ortalama su tüketimi 150-500L/kg kumaş arasındadır ve tekstil proseslerinde kullanılan su, çevreye verilen atıksuların büyük miktarlarını oluşturmaktadır [2].

Tekstil endüstrisi üretim proseslerinin çeşitliliği nedeniyle, çıkış sularında yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasalları, çözülmüş ve değişik yapıda boyar maddeleri içermektedir bu sebeple tekstil endüstrisi atıksularında, KOİ ( toplam organik karbon) ve renk değerleri oldukça yüksektir. Aşırı miktarda renk ve toksidite özelliği gösteren bu atıksular uygun metotlarla arıtılmadığı takdirde deşarjı ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Boyar madde içeren atıksuların biyolojik arıtımı yaygın olarak kullanılmasına rağmen, biyolojik arıtım toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için yeterli olmayabilir. Biyolojik arıtım düşük reaksiyon hızı ve verimden dolayı çok fazla tercih edilmez. Bu nedenle biyolojik proseslere nazaran fiziksel ve kimyasal metotlar daha çok kullanılmaktadır [3,4].

## 1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Tekstil endüstrisinde, ürünlerde renklendirme ticari başarının anahtar faktörüdür. Tekstil ürün renklerinin; yıkama, ışık, kuru temizleme ter v.b. dış faktörlere dayanımının, yani haslıklarının, yüksek olması amacıyla boyarmadde yapılarında yapılan modifikasyonlar, bu boyarmaddeleri içeren çıkış sularının geleneksel atık su arıtım sistemleri ile arıtılmasına karşı dayanım göstermelerine neden olmuştur. Artan çevresel duyarlılık ve oluşturulan yeni kurallar atık suyun renginin de azaltılması görüşünü ortaya çıkarmıştır. Atıksularda uygulanan renk limitleri, toksite kaygısından değil estetik kaygılardan doğmuştur. Bununla beraber atıksuyun nehir, göl ve deniz gibi alıcı ortama verilmesi ile alıcı ortama geçen atıksu renginin; güneşiğin filtrelenmesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel etkileri arasındadır [5,6,7].

Tekstil endüstrisi atıksuları deşarj standartlarında renk, mevcut standartlara göre sınırlayıcı bir parametre olmamakla birlikte görünüm açısından estetik bir problem yarattığı gibi suyun yeniden kullanım imkânını da kısıtlamaktadır. Renk için, Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilmiş olan kıyusal deşarj standardında; açık denizlere yapılan deşarj sırasında maksimum 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlara yapılan deşarjda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir. Avrupa Birliği ülkelerinde ise Avrupa Normu EN ISO 7887 çerçevesinde endüstriyel atıksular için de renk parametresi ve sınırları verilmektedir [8,9].

Ülkemizde, tekstil endüstrisi atıksuları “Su Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği” ne göre Sınıf III-Kirlenmiş su olarak tanımlanmakta olup uygun bir arıtmadan sonra “Su Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği”ndeki standartları sağlayarak deşarj edilmelidir [10]. Türkiye’de son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisi önemli ölçüde büyümüştür. Bu büyüme sonucunda, farklı yapıdaki boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal (adsorpsiyon, koagülasyon ve çöktürme) arıtma prosesleri ile arıtılamayan atıksular ortaya çıkmıştır [11].

Tekstil endüstrisi atıksularında renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ana kaynağı boya maddesi ve polivinil alkoldür. Renk içeriği yoğun olan çıkış suları göz zevkini bozabilir, renk ve boya maddesi içeren çıkış sularının alıcı ortamdaki sucul yaşama toksik ve kanserojen etkisi vardır [12,13]. Sulu alıcı ortamlara renkli çıkış sularının renk içeriğinin azaltılarak deşarj edilmesi renk deşarj standartının düzenlenmesi ve uygulanması birçok ülkede en önemli çevresel sorun olmuştur. Günümüzde birçok tekstil fabrikası atıksuları biyolojik aktif çamur birleşimleri ve kimyasal koagülasyon prosesleri kullanılarak arıtılmaktadır. Bu da yeni renk deşerj standartlarına uyulmasında başarısız olmaktadır. Biyolojik aktif çamur prosesleri kullanılarak rengin yalnız % 10-20'sinin giderilebileceği söylenmekte olup [14] , kimyasal koagülasyon çözülebilir reaktif boya maddesinin giderimi için etkili değildir [15]. Bu yüzden tekstil endüstrisi atıksularında rengi azaltmak, daha katı deşarj standartlarını karşılayabilmek için ileri arıtma tesislerinin kurulmasına ihtiyaç duyulmuştur.

Boyar maddeler ile su içindeki kalıntı diğer organik maddelerin ileri oksidasyon yöntemleri ile giderilmesi en son arıtım teknolojileri arasındadır. Tekstil boyama ve bitim işlemlerinden kaynaklanan atık suların kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri (Advanced Oxidation Processes (AOP's)) yirmi yıldan fazla süredir başarı ile kullanılmaktadır [15,16].

Bu çalışmada Gebze'de bulunan polipropilen iplik boyama işlemi yapan bir tekstil fabrikasından temin edilen banyo boyama atıksuları kullanılarak ileri oksidasyon proseslerinden olan heterojen foto-Fenton oksidasyonunun  $Fe^{+3}$  iyonu ile modifiye edilmiş zeolit katalizörü varlığında ve UV-A dalga boyu eşliğinde renk giderim verimi çalışılacaktır. Ortam sıcaklığı, pH ve  $H_2O_2$  konsantrasyonları gibi parametreler ve  $Fe^{+3}$ -Z katalizörünün tekrar kullanılarak renk giderim verimine etkisi incelenecektir. Çalışmalarda kullanılacak olan zeolit doğal bir mineral olup Türkiye'de yaygın olarak bulunmaktadır.

## 2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

### 2.1. Endüstrinin Tanımı

Tekstil endüstrisi, hayvansal veya bitkisel lifli kullanım ürünlerinin işlev gördüğü endüstri dalıdır. Giyilebilen her şey ve bazı dekorasyon ürünlerini de içine alan imalat sektörüdür. Türkiye'nin en önemli sektörlerinden birisidir. Tekstil endüstrisi Cumhuriyet dönemine sayısı 10'dan az pamuk ipliği fabrikası ile girmiş, sonra en hızlı gelişen sektörlerinden biri olmuştur. Halen Türkiye sanayisindeki payı % 20 nin üzerindedir [17].

Başlangıçta yalnızca dokunmuş kumaşları kapsayan tekstil terimi, günümüzde elyaf, iplik ve bunlardan elde edilmiş tüm ürünleri kapsamaktadır. Elyaf, ham maddelerinden itibaren kullanıma hazır hale gelinceye kadar yapılan işlemlerde elde edilen ana ve nihai ürünlerden ibarettir.

Tekstil endüstrisi; doğal ve yapay (fabrikasyon) elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal ederken, gerek üretilen maddelerin ve gerekse kullanılan hammaddelerin çeşitliliği ve üretim sırasında uygulanan işlemler nedeniyle çok farklı niteliklerde atıksu üreten endüstridir. Tekstil teknolojisinin tarifi için öncelikle bir kumaşın nasıl meydana geldiğine bakmak gerekir. Bu endüstride kumaşı veya herhangi bir dokumayı meydana getirebilmek için temin edilen madde lifi temizlenir ve eğrilerek iplik haline getirilir. Sonra dokuma tezgâhında dokunur ve yıkanmak suretiyle terbiye edilir.

### 2.2. Tekstil Endüstrisinin Gruplandırılması

Tekstil endüstrisinde kullanılan hammadde elyaftır. Elyaf, doğal elyaf ve fabrikasyon elyaf olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Doğal elyaflar; pamuk, keten, kenevir, yün, ipek, mohair, kıllar, fabrikasyon elyaflar ise; reyon, kazein, asetat-selüloz, ester, naylon, polyester, akrilik ve vinildir. Bunlar arasında en çok kullanılan elyaflar; pamuk, yün, reyon, naylon ve polyesterdir.

Tekstil endüstrisi kullanılan elyaf cinsine göre değerlendirildiğinde;

- a) Pamuklu Tekstil
- b) Yünlü Tekstil
- c) Sentetik Tekstil

olmak üzere üç ana gruba ayrılır.

### **2.2.1. Pamuklu Tekstil**

Pamuk elyafı, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımı; açma, temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemleri kapsar ve çoğunlukla mekanik kuru işlemlerdir. Dokuma hazırlık işlemleri; bobin ve çile hazırlaması, çözümler, talar, haşılama ve dokuma işlemlerini kapsar. Bu işlemler su kullanımı gerektirmeyen kuru işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarda su kullanımı vardır.

Başlıca terbiye işlemleri; haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir. Haşıl sökme, dokuma sırasında aşınma ve germeyi önlemek için uygulanan nişastanın asit veya enzimle giderilmesi işlemidir. Pişirme işlemi, bir bazla pamuklu ürünün kaynatılması ve temizlenmesi işlemidir. Kasar klorit, hipoklorit veya hidrojen peoksit kullanılarak yapılan ağartma işlemidir. Boyamada reaktif naftol, kükürtlü, indigo gibi çeşitli boyalar kullanılır. Kasar ve boya çok kullanılan işlemlerdir. Apre, son ürüne tutum, buruşmazlık, çekmezlik, su geçirmezlik gibi özelliklerin kazandırıldığı son işlemlerdir [17].

### **2.2.2. Yünlü Tekstil**

Yünlü kumaş üretiminde hammadde koyunyünüdür. Koyunyününe çoğunlukla viskoz ipeği veya sentetik lif katılarak karışım iplikler hazırlanır. Yünlü kumaş üretimi üç bölümde gerçekleşir:

1. İplik üretimi
2. Dokuma
3. Terbiye

İplik Üretimi: Tefrik (Ayırma), yıkama, yağlama, band birleştirme, inceltme ve eğirtme.

Dokuma: Hazırlık (çözgü, atkı,tahar) ve dokuma

Terbiye işlemlerindeki ıslak işlem safhaları: yıkama, dinkleme ve yıkama, karbonizasyon ve yıkama, ağartma, boyama ile apredir.

Tabii yünde ağırlığının % 50'sini oluşturan yağlar, bitkisel artıklar ve diğer maddeler bulunur. Yünün gördüğü ilk işlem bu atıkların uzaklaştırılmasıdır. Pamuklu tekstil ile aynı aşamaları gerçekleştirilen yünlü tekstil işletmelerinde ilk ve en önemli fark yünün (yapağı) yıkanmasıdır.

Yıkama işlemi; 40-60 °C deki zayıf bazik yıkama çözeltisi ile yapılır. Bu işlemde elde edilen atıksuda kıymetli yün yağları (lanolin gibi) bulunur. Çok kirli yağlı atıksu oluşturan yıkama işlemi ayrı bir alt kategori oluşturur. İlk aşamada yün açma, taraklama gibi işlemler yapılır ve sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur.

Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak su ve kimyasal maddelerle fiksaj yapılır.

Apred işlemleri; keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemleri kapsar.

### **2.2.3. Sentetik Tekstil**

Sentetik elyaflar suni elyaflar olup en göze çarpanları asetat akrilit, naylon, poliester ve reyondur. Sentetik elyaflar kumaş haline dönüştürülünceye kadar haşıl sökme, bazik işlemler ve boyama gibi ıslak işlemlerden geçer. Boyama işlemlerinde; asit, bazik dispers, naftol gibi boyalar kullanılır.

İpek, iplik üretiminde ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri bulunur. Halı üretimi lateks ile taban kaplaması işlemini içerir. Keçeleştirilmiş ve dokusuz yüzeyli kumaş üretimi de keçeleştirme, yıkama, boyama v.b işlemleri kapsar.

### 2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksu Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisi atıksuları; yüksek sıcaklık, yüksek KOİ ve BOİ'ye sahip askıda katı maddelerin fazla olduğu ve zaman zaman yüksek alkaliniteye sahip yoğun renkli atıksulardır. Kullanılan proseslerin çeşitliliği, atıksuyun hem kirletici parametrelerinin hem de debisinin değişken olmasına sebep olmaktadır. Tekstil atıksularındaki temel kirletici parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir:

1. Fiziksel Parametreler: Çözünmüş bileşikler, Sıcaklık, Koku, Renk, Radyoaktivite, Köpük, Korozyon, Çözünmüş oksijen.
2. Kimyasal Parametreler: Organik ve inorganik bileşikler, Asidite ve alkalinite, pH, Toplam organik karbon, KOİ, Klor iyonu, Klor ihtiyacı, Sertlik (kalsiyum ve magnezyum), Toplam çözünmüş tuzlar, Fenol, Yağ ve hidrokarbonlar, Spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag)
3. Biyolojik Parametreler: Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), Patojenik bakteriler, Kimyasal zehirlilik.

Tekstil endüstrisinde boyar madde kullanımının çevresel problemleri; büyük miktarlarda su sarfıyatı, büyük miktarlarda tuz kullanımı, bazı boyaların bileşiminde bulunan metallerin arıtım zorluğu, rengin alıcı ortamda ışığın transferini engellemesi ile fotosentezin ve su yaşamının bozulması şeklindedir. Renkli atıksuların su ortamına etkisi sadece estetik değil aynı zamanda güneş ışığının su ortamına geçişini engellemesi, suyun kendi kendine arıtma kapasitesini düşürmesi, su ortamındaki canlı sayısını azaltıp flora ve faunanın tipini değiştirmesi bakımından da önemlidir [18].

Tekstil atıksuları toplam alkalinite (300-900 mg/L), KOİ (600-40000 mg/L), BOİ<sub>5</sub> (200-1800 mg/L), pH (4-12, çoğunlukla alkali) ve bazı boyar maddelerden gelen krom/bakır iyonları (0-25 mg/L) içerir. Tekstil endüstrisinde üretilen ürünün kg'ı başına 167-834 L su kullanılır [19].

Türkiye’de tekstil sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları Tablo 2.1 de verilmektedir [10].

**Tablo 2.1.** Tekstil sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları [10]

**Sektör: Tekstil Sanayii (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	350	240
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	140	100
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Sektör: Tekstil Sanayii (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9



**Sektör: Tekstil Sanayii (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	400	300
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	200	100
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)		4	3
pH		6-9	6-9

**Sektör: Tekstil Sanayii (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Sektör: Tekstil Sanayii (Halı Terbiyesi ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

**Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)**

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	12	10
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	2
pH		6-9	6-9

## 2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Arıtma Teknolojileri

Tekstil endüstrisinde, elyaf ve kumaşı renklendirmek için kullanılan maddelere boyar madde denilmektedir. Tekstil boyar maddeleri organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Organik boyar maddelerin esas kaynağı petrokimyasal maddelerdir. Petrol ve kömürden hidrokarbonlar, hidrokarbonlardan ise çeşitli ara maddelerle boyar maddeler üretilir. İnorganik boyarmaddeler ise pigmentlerden elde edilir. Boyar maddeler tekstil endüstrisinden plastik ve kağıt endüstrisine kadar birçok alanda kullanılırlar [20].

Tekstil elyafı boyama işleminde yaygın olarak Azo boyar maddeleri kullanılmaktadır. Azo boyar maddelerinin renkleri, biyolojik olarak zor ayrışabilirlikleri ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedenleriyle atıksu arıtımında problem yaratabilmektedirler [21].

Organik boyar maddeler çözelti ve süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir bağ oluşturarak birleşir ve cismin yüzey yapısını değiştirerek renk oluşturlar [22].

Tekstil endüstrisi, çok segmentli ve çok değişik kullanım amaçlarına göre ürün üreten bir sektör olması nedeniyle çeşitli proses akışlarına sahiptir. Tekstil kaynaklı atıksularda genel anlamda karakterize edilemezler. Her işletme kendine has proses biçimine ve doğal olarak da bu prosese özgü atık karakterine sahiptir. Bu nedenle tekstil atıksularının arıtım yöntemleri de geniş bir yelpazededir. Atık su karakterine ve bu atık suyun dönüştürülmek istendiği son bileşime göre arıtma tipi belirlenir. Tekstil atıksularının arıtımında sırasıyla biyolojik, kimyasal, mekanik, fizikokimyasal ve elektrokimyasal metodlardan biri uygulanabilir. Atık su deşarj limitlerinin sağlanabilmesi için ön ve son arıtma zinciri şeklinde bu metotlardan bir veya birkaçı kullanılarak seri arıtmalar uygulanabilir [23].

Tekstil atıksularının arıtımı iki şekilde gerçekleştirilir. Bunlardan ilki fiziksel ve biyolojik arıtımın uygulandığı klasik arıtma yöntemleridir. İkincisi ise ileri arıtım yöntemleridir. (Bu konu ayrıntılı olarak Bölüm 4 de ele alınacaktır.) Klasik arıtmada; atıksu yüksek miktarda askıda katı madde içeriyorsa renk giderimi için fiziksel-kimyasal arıtma uygulanır. Bunun için atıksuya kimyasal maddeler ilave edilerek yumak oluşturma ve bu flokları çöktürme, filtrasyon veya yüzdürme prosesleri ile kirletici maddeler sudan uzaklaştırılır. Koagülasyon prosesi ile ancak suda çözünebilen boyar maddeler arıtılabilmektedirler. Klasik arıtmada kullanılan diğer fiziksel teknikler; aktif karbon üzerine adsorpsiyon, ters osmoz ve ultrafiltrasyon, vs. olabilir. Ancak bu yöntemlerle atıklar istenilen derecede bertaraf edilemezler, bir formdan bir forma dönüştürülebilirler ve son ürün de halen tehlikeli atık vasfında olabilir [24].

Optimum arıtma tesisini belirlemek için öncelikle işletme içinde oluşan farklı atık su akımlarının kirletici tipi ve yüküne göre karakterize edilmesi gerekir. Eğer uygunsa farklı atıksu akımları karıştırılabilir. Bu sayede arıtma tesisine sadece tesisin baş edebileceği kirleticilerin girdiğinden emin olunur. Ayrıca bu yaklaşım geri kazanım ya da yeniden kullanım için fırsat yaratabilir. Arıtma tesisinin besleme suyu belirlendikten sonra, alıcı ortama deşarj edilecekse limitlere göre ya da arıtılmış suyun kullanılacağı yerin talebine göre çıkış suyunun karakteri ve en uygun arıtma yöntem ya da yöntemleri belirlenir. Biyolojik olarak parçalanabilirliği olmadığı bilinen maddeleri içeren atık suların ilk basamak olarak biyolojik arıtmaya sokulmasından kesinlikle kaçınılmalıdır, sistem başka amaçlarla da kullanılamaz hale gelebilir [25].

### **2.4.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri**

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar bazı boya türlerini giderme yeteneğine sahip mikroorganizma tiplerinin varlığını ortaya çıkarmıştır [23].

### **2.4.1.1. Aerobik/Anaerobik Yöntem**

Son zamanlarda tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılması çalışmaları çoğalmıştır. Anaerobik sistem ile azo boyar maddelerin çift azo bağının kırılması ve parçalanma yan ürünlerinin de aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenerek zararsız formlara dönüştürülmeleri istenmektedir. Aerobik biofilm sistemler tekstil atıksularının arıtılmasındaki en uygun sistemlerdir [26].

### **2.4.1.2. Biyosorpsiyon**

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri sözkonusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [27].

## **2.4.2. Fiziksel Arıtma Yöntemleri**

### **2.4.2.1. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, renk giderimi açısından oldukça etkin bir metottur. İlk yatırım maliyetleri yüksek olan adsorpsiyon proseslerinde, adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi işletme maliyetinin de yükselmesine neden olmaktadır.

En yaygın kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, aktif kömür, silika jel, boksit, odun, selüloz türevleri, zeolit, bentonit ve odun külü gibi kolay elde edilen ve ucuz adsorban maddeler de renk giderimi için uygun malzemelerdir. Birçok asit ve reaktif boyalar suda iyi çözüldükleri için adsorpsiyonla atıksudan giderilmesi zordur. Ancak aktif karbon, diğer bütün boyalar için iyi sonuçlar vermektedir.

Yeh ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada sentetik tekstil atıksuyunun toz aktif karbon ile arıtılabilirliğini araştırmışlar, önce aktif çamur prosesi ile arıttıkları atıksuya 15 g/L toz aktif karbon dozlamasıyla %88-98 oranında KOİ giderme verimi elde etmişlerdir [28].

Aktif karbon pahallı olduğundan yerine aktif karbon kadar verimli olmasa da odun kömürü, kok veya turba da kullanılmaktadır. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metalleri adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [27].

#### **2.4.2.2. Membran Filtrasyonu**

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir [29]. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir [30].

Membran filtrasyonu, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [27]. İyi seçilmiş ön arıtım sistemlerinin kullanımı halen membran proseslerinin en önemli problemi olarak görülen tıkanmayı önlemede anahtar elemandır. Tıkanmayı kontrolde kullanılan metotlardan bağımsız olarak, tıkanmayı önlemede genellikle bir ön arıtım uygulanır. En önemli ön arıtım metodları biyolojik parçalanma, pıhtılaştırma/yumaklaştırma, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyondur [31].

### **2.4.2.3. İyon Değişimi**

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir [27].

### **2.4.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri**

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır [32]. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıttırma yöntemidir.

### 2.4.3.1. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; bir kimyasal oksidant yardımıyla tehlikeli bileşiklerin, tehlikesiz ya da daha az toksik bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Oksidant (yükseltgen ) olarak ozon (O<sub>3</sub>), klor (Cl<sub>2</sub>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Sıcaklık, pH, reaktanlar, ürün konsantrasyonları, kataliz varlığı gibi değişkenler oksidasyonun derecesini etkileyen temel faktörlerdir.

Kimyasal oksidasyon; demir, mangan giderilmesi, dezenfeksiyon, organik bileşiklerin giderilmesi, alg kontrolü, renk giderilmesi, tat ve koku giderilmesi, siyanür giderilmesi, sülfür giderilmesi, amonyak giderilmesi, krom giderilmesi, korozyon kontrolünde kullanılır. Kimyasal oksidasyon uygulamaları; oksitleme ürünlerinin zararlı olmaması, arıtma veriminin yüksek olması ve uygun sürede gerçekleşmesi, oksitleyici maddenin ekonomik olması nedeniyle kısıtlanmaktadır. Atıksularda renk giderimi amacıyla genellikle ozon, klor veya hipokloritler, klordioksit ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılır.

#### **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı):**

Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için uygun bir yöntemdir. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir [33].

Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk verici madde hem oksitlenebilir hem de adsorblanabilir, bu şekilde organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır [34].

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar [27].

### **Ozon:**

Ozon üç oksijen atomundan oluşan stabil olmayan bir gazdır. İki atomlu atmosferde bulunan oksijenin ( $O_2$ ) çok yüksek enerji taşıyan bir şeklidir.

Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins (1995) tarafından yapılan çalışmada, 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır [35].

Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır [36].

Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaşı proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ila %87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır [37].



Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir.

Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir [27].

#### **Klor:**

Klor hem dezenfektan hem de kuvvetli yükseltgen özelliğe sahip olması nedeniyle organik maddeleri oksitlemektedir. Atıksu arıtma uygulamalarında en yaygın kullanılan oksidant klordur. Klor ile birçok boyar maddenin renginin giderilmesine rağmen rengin tamamını gidermek mümkün değildir [26].

Bu yöntemle,  $Cl^+$  ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. En yaygın kullanılan oksidant klor bileşikleri NaOCl ve  $ClO_2$ 'dir. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez [38]. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

### **Hidrojen Peroksit:**

Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) normal şartlar altında tek başına etkisizdir. Fakat asidik ortamda demir (II) ile fenton reaktifini oluşturmaktadır. Fenton reaktifi ortamda hidroksil radikallerini oluşturarak boyar maddenin rengini giderebilmektedirler. Fenton reaktifi, hem çözünür hem de çözünmeyen boyar maddelerin rengini gidermede etkilidir. Oluşan reaksiyon sonucunda KOİ giderimi de sağlanmaktadır [26].

### **2.4.3.2. Kimyasal Koagülasyon**

Kimyasal koagülasyon, suya kimyasal maddeler (koagülantlar) ilave edilerek çökelme özelliği iyi olmayan ince süspansiyon maddelerin birleşerek daha iyi çökebilir floklar oluşturması işlemine denir. En çok kullanılan kimyasallar arasında,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  ve kireç sayılabilir. Tünay ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür [39]. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

Sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olduklarından renk giderim verimleri de yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon – flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur [40].

Bu yöntem tekstil endüstrisinde atıksuyun renklenmesine neden olan boyar maddelerin çöktürülerek uzaklaştırılmasında kullanılır. Koagülasyonla renk giderilmesinin; sadece dispers haldeki boyalar için yüksek renk giderme verimi elde edilebilmesi, çözünür haldeki boyalar içinse etkili bir şekilde renk giderilmemesi, %70'in üzerinde renk giderimi için aşırı dozda koagülant kullanılması, aşırı koagülant kullanılmasından dolayı büyük miktarda çamur oluşumu, kimyasal madde tüketimi dolayısıyla işletme maliyetlerinin yüksek olması, sülfat miktarı fazla olan atıksularda kullanıldığında sülfat miktarını arttırması dezavantajlarıdır [41].

### 2.4.3.3. Elektrokimyasal Prosesler

Elektrokimyasal arıtım proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur [42]. Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesi çevreye uyumlu ve çok yönlü bir arıtım prosesi olmasından dolayı atıksu arıtımında oldukça dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi). Özellikle elektrot tipi sistemin elektrokoagülasyonu mu yoksa elektrooksidasyonu mu tetikleyeceğini belirleyen unsurların başında gelmektedir.

Bir çalışmada tekstil atıksuları elektrokimyasal arıtım proseslerinden elektrokoagülasyon (EC) ile arıtımı araştırılmıştır. Yüksek KOI konsantrasyonlarında (>4000 mg/L) arıtım veriminin oldukça düştüğü, diğer taraftan atıksu pH 5.0 'te daha yüksek bir KOI giderim verimi %79 olduğu görülmüştür. Elde edilen verilerin tekstil atıksularının arıtımında (KOI, TOK ve türbidite giderim verim ve işletme maliyet değerlerine göre) EC prosesinin etkili ve uygulanabilir bir proses olduğunu göstermiştir [43].

## 3.UV

### 3.1. Ultraviyole (UV) Nedir?

UV radyasyonu, elektromanyetik spektrumun X ısınları ve görülebilen radyasyon arasında yer alan kısmıdır. Biyolojik amaçlar için 200nm'den, 400nm'ye kadar dalga boylarına UV denilebilir [44]. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on Illumination – CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı UV bölgesini üç kısma ayırabiliriz [45].

UV-A → 315 – 400nm

UV-B → 280 – 315nm

UV-A → 200 – 280nm

**UV-A Işını:** Dalga boyu 315-400nm arasındadır. UV ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışınlardır. Güneş kaynaklı UV-A ışınları atmosfer tarafından tutulmamakta, camdan geçebilmektedir. Endüstride genellikle ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır.

**UV-B Işını:** Dalga boyu 280-315nm arasında olan ve hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında yer alan ışınlardır. UV-A'dan yaklaşık 1000 kez daha güçlüdür. Biyolojik olarak zararlı olan UV-B radyasyonu stratosferik ozonun konsantrasyonuna bağlı olarak yer yüzeyine ulaşmaktadır. UV-B'yi absorbe ederek yer yüzeyine ulaşmasını engelleyen sadece stratosferik ozon değildir. UV ışınlarının büyük bir kısmı da bulutlar tarafından absorbe edilmektedir. Atmosferik kirlilik, UV ışınlarına maruz kalmayı yerel ve küresel olarak etkileyebilmektedir. Endüstride ışıklandırma sistemlerinde ve solaryum lambalarında kullanılmaktadır.

**UV-C Işını:** Dalga boyu 200-280nm arasında UV'nin C bandında, dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışınlardır. Güneş kaynaklı UV-C ışınları ozon tabakası tarafından filtre edilir ya da atmosferdeki gazlar tarafından tutulmaktadır. Bu yüzden ancak elektronik endüstriyel işlemler sonucunda elektrik enerjisi kullanılarak üretilmektedir. Dezenfeksiyon için gerekli ışığın dalga boyu (254nm) bu banttaadır. 254nm dalga boylu ultraviyole ışığını veren UV lambaları üretilmektedir.

### 3.2. UV ve Oksidasyon, Dezenfeksiyon

Yeryüzündeki sular, güneşin sağladığı enerji ile sürekli bir döngü içinde bulunur. İnsanlar, ihtiyaçları için, suyu bu döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu süreç sırasında suya karışan maddeler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirir ve “su kirliliği” olarak adlandırılan durum ortaya çıkar. Su kirlenmesi, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde olur.

Yeryüzünü saran ve okyanuslarda, denizlerde, göllerde, akarsularda ve yer altı sularında bulunan sularla atmosferdeki su buharının tümüne hidrosfer (su küre) adı verilir. Dünya ekosisteminin merkez bölümünde hidrosfer bulunmaktadır ve hidrosfer dünya yüzeyinin %73 kaplamaktadır [46]. Toplam su miktarının büyük bir kısmı atmosfer, biosfer, okyanus ve kıtalar arasında yayılmıştır. Okyanus; su kütlesinin büyük miktarını oluşturmaktadır, tahminen  $1,37 \cdot 10^{21}$  kg dır [47]. Bu değer dünyadaki suyun %97 si kadardır. Toplam saf suyun %3'nü kutuplardaki buzullar ve %79'nu kristaller oluşturmaktadır. Saf su kaynağının %20'si yeraltı suları, %1 yüzey suları olmak üzere biomass, nehirler, göller ve atmosferdeki su buharı olarak yayılmıştır. Suyun geniş bir kütlesi kimyasal ve mikrobiyal nitelikli değerlerde oluşmaktadır. Bu suları arıtabilmek için endüstriyel atıksu işlemleri teknolojisinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu sebeple European Environmental Agency (EEA) kurulmuş ve Avrupa ülkelerinde su yönetimini kullanılabilir kaynaklarının düzenlenmesi ve denetlenmesi sağlanmıştır [48].

Doğal yaşamı POP ( persistent organic pollutants ) dönüşümleri etkilemektedir. Bu durum için UNEP (United Nations Environment Programs) görüşü neticesinde POP içeren bileşikler endüstride yasaklanmıştır. Bu yasak olan bileşikler bir tablo haline getirilerek yayınlanmıştır. Bunlardan bazıları klorlu organik bileşikler, DDT, PCB, poly dibenzo-p-dioxins (PCDD), (PCDF) –poly chlorinated dibenzofurans vs [49]. Bu maddeler kalıcı, zehirli ve yarı uçucu bileşikler olarak adlandırılır, bu bileşikler pestisitlerde, böcek öldürücülerde kullanılır. Birçok bileşik UV ışınmasıyla parçalanır, zehirliliği ortadan kalkar. POP'lar ve benzeri bileşikler yardımcı oksidasyon ürünleriyle fotokatalistle parçalanırlar. Bu tekniğin adı AOP (Advanced Oxidation Processes) 'tur [50].

AOP tekniğinin başlangıcında POP'ların ve diğer pestisitlerin parçalanması gerçekleşir ve en etkili parçalanma tekniğidir. İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler [51]. Mikrokirlilik içeren çözeltilerde; su gazlarının içindeki iz kirleticilere dahi başlangıç noktasında maddelere tesir eden bir yöntemdir.

Sularda bulunan organiklerin temizlenmesinde gelecekte kullanılacak olan en etkili tekniktir. Deniz suyunun, yağmur suyunun saflaştırılması gelecekteki su yönetimini etkileyecektir. Suyu temizleme adına birçok proses bulunmaktadır; flokulasyon, adsorbsiyon, membran ayırma prosesi vs [52]. Bu arıtma proseslerinden en ekonomik olanı seçilmektedir.

AOP'lerinin başlıca uygulama alanları; içme suyu arıtımı (dezenfeksiyon), endüstriyel atıksu arıtımı (kısmi oksidasyon), biyolojik olarak ayrışmayan/zor ayrışan bileşiklerin oksidasyonu, toksik kirleticilerin arıtımı, atık suyun yeniden kullanımı için ileri arıtma, proses suyu arıtımı, aktif çamur minimizasyonu, kimyasal/biyokimyasal üretim prosesleri ve ultra saflıkta su üretimi sayılabilir [53]. Örneğin içme suyu ve havuz sularının temizlenmesinde en çok kullanılan yöntem UV dezenfeksiyonudur. UV dezenfeksiyon metodu istenmeyen mikroorganizmaların DNA'sına zarar vererek, yok edilmesi prensibine dayanır [54]. UV dezenfeksiyonu mikrokirlilik düzeyindeki pestisitleri ve benzer bileşikleri parçalar. Grisu olarak adlandırılan atıksu, tuvalet suyu, bulaşık suyu uygun bir sistemle toplanıp arıtıldığında yıkama işlemleri gibi durumlarda kullanılabilir. Bu tarz suların arıtılmasında yine en etkili sistem UV dezenfeksiyonudur.

Farmaküler proseslerdeki kullanılan sular için UV dezenfeksiyonu, UV zehirsizlendirme ve UV saflaştırma işlemleri uygulanabilir. Fotokimyasal teknoloji; dezenfeksiyonunun yanı sıra havadaki, buhardaki, kirlilik partiküllerinin temizlenmesinde de etkilidir.

### 3.3. Madde ile UV/Vis Işımanın Etkileşimi

Fotobilim, nesnelerin spektrumlarıyla ilişkisini kapsayan bir bilim dalıdır. Çeşitli alt dallara ayrılmıştır bunlar arasında fotokimya, fotofizik, fotobiyoloji, foto ilaç sayılmaktadır [55]. Fotokimya nesnenin karakteristiği UV ışımayla olan etkileşiminin değişimlerini yorumlayan bilim dalıdır [56]. Foton, adsorplama, elektron transferi gibi olaylar ise foto fizik kısmına girmektedir. UV ışımaya ve ışık; fotonların davranışlarına bağlı olarak; özel temizleme ajanı olmasına, elektron taşıyıcı olmasına ve farklı davranışlarına göre sınıflandırılır [57].

UV/Vis ışımayla maddenin etkileşimi; atomun ya da molekülün kendi yörüngesinde hareket eden elektron (e) ışımaya etkisiyle kendi yörüngesini terk edecek kadar bir enerji kazanır [58]. Bu enerjisiyle birlikte molekül orbital kuramına göre elektron (e) bir üst kademeye (karşıt bağ orbitali) geçerek atomun ya da molekülün aktif hale yani radikal hale gelmesini sağlamış olmaktadır [58]. Sonuç olarak karşıt bağ orbitaline geçmiş olan elektron (e) belli bir süre sonra ışımaya yaparak eski yerine geri dönecektir. Dönerken aldığı enerjiyi geri yayar buna “elektro magnetik dalga” denmektedir [59]. Bu da UV/Vis ışımaya kullanmasını sağlamıştır. Elektro magnetik ışımaya foton akımıdır [60].

UV/Vis bölgesinde meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır.

Elektronik sabit durum → elektronik olarak etkilenmiş durum

Buradan hareket edilerek, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorplaması iki basamakta cereyan eden bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün aşağıda gösterildiği şekilde elektronik uyarılmasıyla ilgilidir.

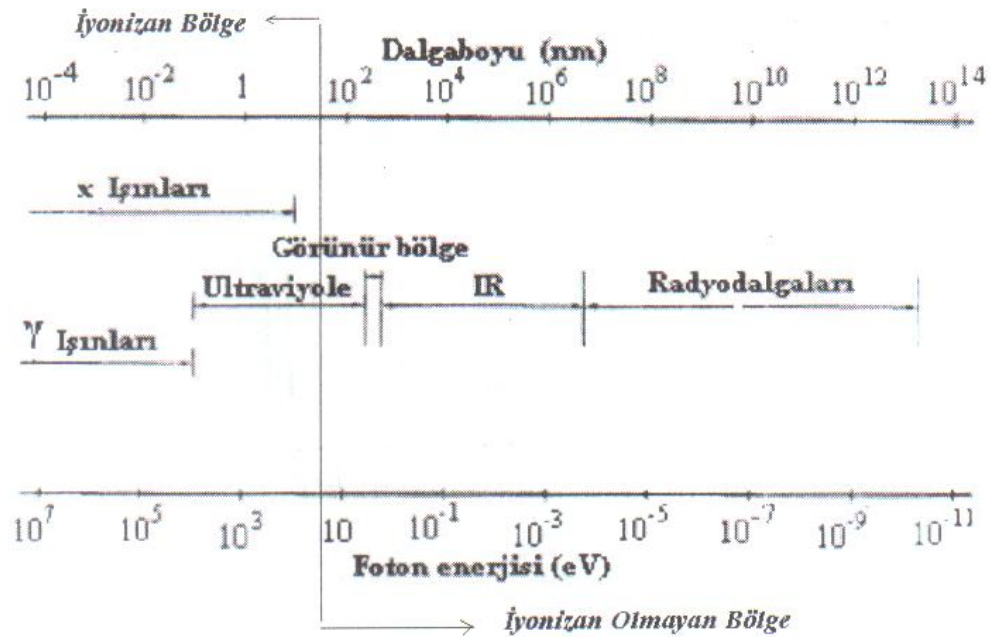


Fotokimyasal

Fotofiziksel proseslerin sonucu  $\rightarrow$  molekül oluşur.

Fotobiyolojik

Güneşten yayılan ve bilinen farklı dalga boylarındaki tüm elektromanyetik radyasyonun bütünü elektromanyetik Güneş Spektrumu olarak isimlendirilir. Güneş ışınımı dalga boylarına göre sıralanır Gama Işınları, X- Işınları, Ultraviyole Işık, Görünür (Visible) Işık, Kızıl Ötesi (Infrared) Işık, Radyo Dalgaları temel grupları ile ifade edilir [61].



Şekil 3.1. Elektromanyetik spektrum[61]



**Tablo 3.1.** Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağıl spektral dağılımı ( $E_{ex}$ ) için fotokimyasal olarak 400nm dalga boyu altında geçerli dalga boyu aralığı [62]

Dalga boyu aralığı	$E_{ex}=1367Wm^{-2}$ ile ilgili bağıl değerler [63]
315-400 (UV-A)	7%
280-315 (UV-B)	1.5 %
< 280	0.5%

### 3.4. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar

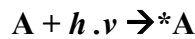
$10^{-7}$  -  $10^{-6}$ m dalga boyu aralığındaki ışınların neden olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına **fotokimya**, meydana gelen kimyasal tepkimelere de **fotokimyasal reaksiyon** denir [64]. Bazı özel fotokimyasal reaksiyonlara özel adlar verilmiştir. Örneğin; moleküllerin ayrışması ile sonuçlanan tepkimelere **fotoliz**, izomerleşme ile sonuçlananlara **fotoizomerizasyon**, bitkiler tarafından güneş ışınları etkisiyle  $CO_2$  ve sudan karbonhidratların sentezlenmesine ise **fotosentez** denir.

Bir ışın demeti çok sayıdaki tanecikten meydana gelir. Einstein ışığın foton adı verilen enerji paketlerinden meydana geldiğini ileri sürmüştür ( $E_{foton} = h\nu$ ).

Elektromanyetik ışınım; fotonların akışı olarak düşünülebilir. Elektromanyetik ışımaya, dalga niteliğinin yanı sıra parçacık niteliği de gösterir. Parçacık (foton) kütleye sahip değildir. Ancak,  $h\nu$  kadar bir enerjiye sahiptir ve ışının frekansı ile artar. Elektromanyetik radyasyonlar, sinüsoidal yayılım yaparlar. Sinüsoidal yayılımı anlayabilmek için, dalga modelini incelemek gerekir. Elektromanyetik dalgaların elektriksel ve manyetik güçleri birbirine dik ve eş zamanlı olarak salınım yaparlar. Sinüsoidal yayılımdaki hız, frekans ve dalga boyu parametreleri fotonun yayılımını açıklamaktadır. Buradan, frekans ile dalga boyu arasındaki ilişkinin  $v=c/\lambda$  olduğu düşünülürse, ışının enerjisinin dalga boyu ile ters orantılı olduğu görülür. Burada; h, Planck sabiti olarak bilinen ve doğanın temel sabitlerinden biri olan  $6,626.10^{-34}$  J.s sayısı, c ışık hızı olup değeri  $3.10^{10}$ cm/s dir.

Radyo dalgaları gibi düşük frekanslı elektromanyetik ışın türlerinde foton enerjisi çok küçüktür[65]. Örneğin; 1 Mhz için  $6,6 \cdot 10^{-28} \text{ J} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$ 'dur. Bu nedenle, ışının enerjisi etkili değildir, fotonların madde yapısıyla etkileşimi önemsizdir.  $10^{-7}$ - $10^{-6}$ m arasındaki ışınlar için ise foton enerjisi  $1,99 \cdot 10^{-18} \text{ J}$  (  $11,2 \text{ eV}$ ) --  $1,99 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  (  $1,12 \text{ eV}$ ) arasındadır. Avogadro sayısı kadar ışının enerjisi  $10^{-7}$  m için  $1,99 \cdot 10^{-18} \text{ J} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1198 \text{ kJ}$  (  $286 \text{ kcal}$ ),  $10^{-6}$ m için ise  $119,8 \text{ kJ}$  (  $28,6 \text{ kcal}$ ) değerindedir. Kimyasal bir bağın koparılması için örneğin;  $\text{Br}_2$  molekülünde Br-Br bağı için  $190 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4$  molekülünde C-H bağı için  $416 \text{ kJmol}^{-1}$  olduğu düşünülürse  $10^{-7}$  -  $10^{-6}$ m dalga boyu aralığı fotokimyasal reaksiyonlar için yeterlidir. Bu nedenle, fotokimya alanında bağ enerjisini veya bir molekülde atomlar arasındaki bir bağı koparmak için gereken enerji  $3 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$  ile  $3 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  frekans bölgesine karşılık gelen  $10^{-7}$ - $10^{-6}$ m dalga boyu aralığındaki ışınlardan sağlanır.

Fotokimyasal değişim, moleküller içindeki bağların gerçekten koparılmasına veya esas itibariyle bağların gevşetilmesine neden olur [66]. Işık madde üzerine farklı şekillerde etki edebilir. Madde ile ışığın etkileşme olayı kırılma, yansımaya, dağılma ve absorplama şeklinde olur. Kırılma, yansımaya ve dağılma etkileşimlerinde ışının enerjisi korunur ve moleküllere aktarılmaz. Absorplama olarak ise ışının enerjisi moleküllere aktarılır. Moleküllerle ışığın etkileşimi genellikle bir fotonla bir molekülün etkileşimi şeklindedir. Bu etkileşim, genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir [67].



Burada, A temel enerji seviyesindeki molekülü,  $h \cdot \nu$  absorplanan fotonu ve \*A uyarılmış molekülü gösterir. Bir molekül temel elektronik seviyeden uyarılmış seviyeye  $h \cdot \nu$  foton enerjisini alarak geçer. Bu enerjiye temel hal ile uyarılmış hal arasındaki boşluk (geçiş) enerjisi denir. Bu boşluk enerjisi, genellikle organik ve inorganik moleküller için görünür ve ultraviyole bölgesindeki ışınlarla karşılık gelmektedir. Uyarılan bir molekül  $10^{-8}$ s gibi çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel haline döner [40].

Ultraviyole veya görünür bölge ısınlarının kullanıldığı ve sulu ortamda yarı iletken titanyum dioksitin ( $\text{TiO}_2$ ) katalizör olarak davrandığı sistemler “ $\text{TiO}_2$ -Fotokatalitik Sistemler” olarak bilinir. Fotokatalitik sistem 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri (pestisitler, herbisitler) uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir [68]. Organik kirleticilerin büyük bir kısmı zehirli maddeler olduğu için yöntem aynı zamanda fotokatalitik detoksifikasyon olarak da isimlendirilir. Esas olarak sistem suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Hava ve sudaki organik kirlilikleri parçalamak için fotokatalizör ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) kullanımı son 25 yıldır kapsamlı olarak çalışılmaktadır [69]. Son yıllarda ışık kaynağı olarak güneş ışığının da kullanılabileceği öne sürülmüş ve bu nedenle; fotokatalitik sistemle ilgili çalışmalar giderek büyük önem kazanmıştır [70].

## 4.ZEOLİTLER

### 4.1.Zeolit Tanımı

“Zeolit” doğal veya yapay, kristal yapılı, sulu alümino silikat bileşiklerine verilen genel isimdir. İlk olarak İsveçli mineralog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Zeolit sözcüğü ise, ısıtıldığında kristallerinin yapısında bulunan suyun neden olduğu köpürmeden dolayı Yunanca "Kaynayan Taş" anlamına gelmektedir [71].

Zeolitler son çeyrek asırda önem kazanmışlardır fakat zeolitlerin kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanır. Özellikle zeolit içeren tüfler hafif, dayanıklı ve kolaylıkla kesilip işlenebilir olduklarından Romalılar devrinden itibaren yapı taşı olarak kullanılmışlardır.

Minerologlar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca yerbilimleri açısından önemi olmayan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A. Domour yapmış olduğu zeolitlerin su atma tersinirliğinin incelenmesi ve 1858 yılında E. Erchorn'un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren tüm aluminosilikatlar zeolit olarak tanımlanmıştır. Bu yanlış tanımlama X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte kristal yapılarının tayin edilmesine kadar sürmüştür.

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme özelliklerinden dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda kullanılmakta olan zeolitlerin, volkanik kayaların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması, bilim adamlarının yapay zeolit üretme metotlarını bulmaya yöneltmiştir.

## 4.2. Zeolitin Yapısı

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanır [72].

Genel olarak hücre formülü [72] ;  $Mn_{x/n}^+ [ ( AlO_2^- )_x ( SiO_2 )_y ]_z H_2O$

$M_n^+$  tek değerlikli bir katyondur. Alüminyum iyonlarının iskelet yapısına birleşimi dengeler. Diğer metal katyonları alüminaslikat iskeletinde fazla anyonikleri nötralize eder. y/x oranının değeri zeolit tipine göre değişim gösterir [72].

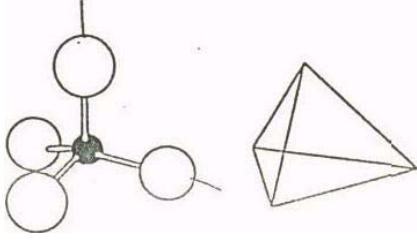
Silikon ile en kolay yer değiştiren element alüminyumdur. Si/Al oranına göre zeolitler 3 gruba ayrılır:

- i) Si/Al oranı 5'ten küçük olanlar,
- ii) Si/Al oranı 5-10 arası olanlar,
- iii) Si/Al oranı 10'dan büyük olanlar.

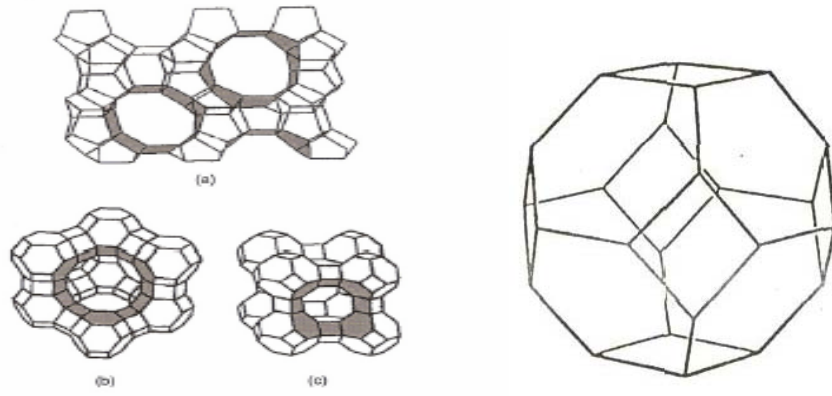
Zeolitlerin kristal yapıları en küçük yapı birimi olan  $[SiO_4]^{4-}$  ve  $[AlO_4]^{3-}$  dörtyüzlülerden oluşmaktadır. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi  $SiO_4$  ve  $AlO_4$  dörtyüzlülerinde; ortada  $Si^{+4}$  veya  $Al^{+3}$  iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunur. Oksijen iyonu -2, silisyum iyonu +4 ve alüminyum iyonu +3 değerliğe sahip olduğundan, silika dörtyüzlüsü ele alındığında silisyum iyonu etrafındaki oksijen iyonlarından ancak -4 değerliğini karşılar. Bu durumda her oksijen iyonunun -1 değerliği kalacağından başka bir silisyum iyonuyla birleşebilir. Birleşme neticesinde zeolit, içinde kanallar bulunan bal peteği veya kafes görünümlü yapıdadır. (Şekil 4.2). Alümina dörtyüzlüsü ele alındığında ise elektrik yükünün dengelenmesi ve kristal yapının oluşması için fazlalık bir artı yüke ihtiyaç vardır.

Zeolitlerde çeşitli tabakaların bağlanmaları onların yapılarında pencere denilen gözenekleri meydana getirdiği gibi kanallar sisteminin de oluşmasına sebep olabilir. Bu boşluk sistemleri bir boyutta olabildiği gibi iki veya üç boyutta da olabilir (Şekil 4.3) .

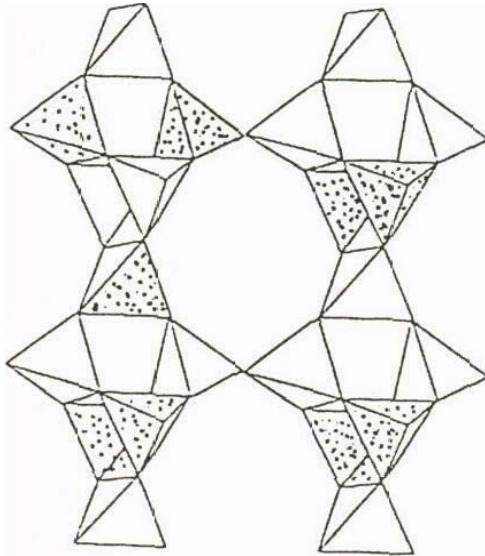
### Zeolit yapıları:



Şekil 4.1.  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{Al}_4\text{O}$  Dörtüzlüsü.



Şekil 4.2. Zeolitin morfolojik kafes yapısının görüntüsü [72].



Şekil 4.3. Zeolit yapıyı oluşturan dörtüzlülerin zincir bağlanmaları [73].

Zeolitler, büyük oranda boşluk ve kanal içermekte olup bu boşluk ve kanallarda su molekülleri bulundurulur. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişme olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Dehidrasyon adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Bu çalışmada zeolitin heterojen katalizlenmiş reaksiyonlara yatkınlığı özelliği kullanılmıştır. Heterojen katalizlenmiş bir reaksiyonda şekil seçici katalizörün seçiciliği gözenek büyüklüğüne veya gözenek yapısına bağlıdır. Katalizörün yapısı ne olursa olsun şekil seçici katalizörde gerekli olan, katalizör gözeneklerinde bulunan aktif bölgelerde reaksiyonun gerçekleşmesidir. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygundur. Zeolitteki kanallardan geçebilecek büyüklükteki su (H<sub>2</sub>O), amonyak (NH<sub>3</sub>), civa buharı (Hg) vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Bu sistem, kendi açıklıklarından daha küçük olan moleküllerin geçişini sağlamakta olup, literatürde “moleküler elek” adını almıştır [74].



**Şekil 4.4.** Doğal Zeolit: Maden cevheri ve değişik tane boyutlu ürünler

**Tablo 4.1.** Zeolitin kimyasal yapısı [75]

Kimyasal Yapısı	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Ti	Ag	N	B (ppm)
%	71,29	13,55	1,15	3,50	5,90	1,96	0,70	0,60	0,02	0,04	Yok	30

### 4.3. Ülkemizde ve Dünyada Zeolit

Zeolit, dünyada çeşitli ülkelerde 1960'lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlamıştır. Dünya üretiminin yaklaşık % 60'ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G.Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Ülkemizde ilk defa 70'li yıllarda ticari bir ürün ve endüstriyel hammadde olarak görülmeye başlanmıştır. Yapılan araştırmalarda belirlenen doğal zeolit minerali sayısı 40 olarak bildirilmiştir. Bunların içinde en bilinenleri; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferrierite, heulandite, mordenit, stilbit ve filipsittir [76].

Ülkemizde, 1970'li yıllardan itibaren, özellikle Batı Anadolu ve Trakya'da yapılan çalışmalar ile geniş yayımlı çeşitli zeolit oluşumları ortaya konmuştur [81]. Ülkemizde, doğal zeolitlerden en fazla klinoptilolit cevheri olduğu, doğal zeolit rezervinin yaklaşık 50 milyar ton olduğu bildirilmektedir [77]. Ülkemizde, sektörde özellikle yüksek kalitedeki zeolit yataklarının bazılarının işletilmeye başlanması en önemli gelişmelerdendir. Türkiye'de doğal zeolitlerinin pek çoğunun lifsi mineral ve zararlı elementler içermemesi ve kalitesinin yüksekliği her zaman rekabet şansını arttırmaktadır [78].

Ülkemizin özellikle batı ve kuzeybatı bölgelerindeki volkano-sedimanter serilerin piroklastik kayalarında zeolitleşme yaygındır. Bigadiç rezervleri buna en iyi örneklerden biridir; diğerleri de Ankara Polatlı Mülk Oğlakçı bölgesi, Şaphane, Gediz, Emet ve Gördes yöreleridir.

Şekil 4.5. de verilen Maden Tetkik Arama Enstitüsü'nün hazırladığı haritaya göre zeolit, en çok Balıkesir'in Bigadiç ve Manisa'nın Gördes ilçelerinde bulunmaktadır.

Yurdumuzun çeşitli bölgelerinde tespit edilen zeolit varlıkları içerisinde Manisa-Gördes'de bulunan cevherler ayrı bir önem taşımaktadır. Gördes ocaklarından çıkan zeolitlerin, yüksek kalitesi ve zararlı elementlerce fakirliği yem sektörü başta olmak üzere tarım ve su arıtmada kullanılabilir olmasını sağlamıştır [78].





## 4.4. Kullanım Alanları

Endüstriyel kullanımı önemli olan zeolit mineralleri bilim adamlarını yapay zeolit üretime üzerine araştırmaya itmiştir. 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan çalışmalarla olumlu sonuçlar alınmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip ilk yapay zeolit kristali üretilmiştir. O zamandan günümüze endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir.

Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük etkin pencereye ve daha düşük adsorplama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz malzeme olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar [80].

Doğal zeolitler, amonyuma ( $\text{NH}_4^+$ ), ağır metal iyonlarına ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  vb.), radyoaktif iyonlara ( $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Cs}^+$ ) karşı gösterdikleri özel seçicilik, asit ortamlardaki yüksek stabilite, moleküler elek özellikleri ve birim maliyetlerindeki ucuzluk (1/4 oranında) gibi nedenlerle sentetik zeolitlerin kullanımlarının uygun olmadığı proseslerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar [81].

Ticari olarak kullanıldığı bilinen beş çeşit zeolit belirlenmiştir. Bunlar: Klinoptilolit, kabazit, mordenit, erionit ve filipsittir [82].

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir [78].

## 5. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Kalıcı ve toksik organik maddelerin giderimi amacıyla genel olarak kimyasal koagülasyon/flokülasyon, kimyasal çöktürme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, kalıcı, toksik organik madde giderim verimi düşük olmaktadır. Distilasyon ve adsorpsiyon üniteleri ile kalıcı ve toksik organik madde gideriminde yüksek verimler elde edilebilmektedir fakat oldukça pahalı yöntemlerdir. Bu nedenle, kalıcı ve toksik organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımında ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür atıksuların arıtımı için ileri arıtma teknolojilerinden, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) önerilmektedir.

KOİ içeriğine göre atıksu arıtımında uygulanacak yöntemler belirlenmektedir. İOP, düşük KOİ değerine ( $\leq 5.0\text{g/l}$ ) sahip atık sulara uygulanabilmektedir [83]. Yüksek KOİ değerlerinde İOP ekonomik olmamaktadır.

İOP, atık su arıtımında birçok organik bileşik (aromatik halkalı bileşikler, sentetik polimerler, birçok kompleks oluşturucular, klorlanmış organik çözücüler, fenol ve difenil türevleri gibi) için uygulanabilir. Özellikle de biyolojik olarak giderilemeyen (refrakter) bileşiklerin ya tamamen mineralizasyonunu sağlayarak  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  gibi toksik olmayan ürünlere dönüşmesi ya da biyolojik olarak giderilebilen ara ürünlere dönüşmesi bu yöntemle mümkündür.

İOP sistemlerinde farklı yöntemler uygulansa da temelde hepsi hidroksil radikali ( $\text{OH}^\bullet$ ) oluşumuna dayanmaktadır. İOP'nin ortak özelliği, ortamda  $\text{OH}^\bullet$  radikallerinin reaktivitesini artırarak kirleticilerin mineralizasyonunu sağlamaktır. İOP'nin amacı, kirletici maddeyi gidermek ve oksidasyon yan ürünlerinin de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir forma dönüştürmektir.  $\text{OH}^\bullet$  radikalleri olağanüstü reaktif türlerdir, çoğunlukla  $10^6 - 10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  oran sabitleriyle en çok organik moleküller bölümüne etki ederler [84].

İspatlanmış ileri oksidasyon prosesleri Tablo 5.1. de verilmiştir [84].

**Tablo 5.1.** İleri oksidasyon prosesleri [84].

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
$H_2O_2/Fe^{+2}$	Fenton
$H_2O_2/Fe^{+3}$	Fenton – benzeri
$H_2O_2/Fe^{+2} (Fe^{+3})/UV$	Foto Yardımcı Fenton
$H_2O_2/Fe^{+3}$ – oksalat	
$Mn^{+2}/Oksalik Asit/Ozon$	
$TiO_2/h\nu/O_2$	Fotokataliz
$O_3/H_2O_2$	
$O_3/UV$	
$H_2O_2/UV$	

Tekstil atıksu arıtımında, ileri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularının renk, KOİ ve TOK gideriminde kullanılmıştır. Bunlardan bazıları; (Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ ), Fenton-benzeri ( $H_2O_2/Fe^{+3}$ ),  $UV/H_2O_2/Fe^{+2}$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ) ile homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri uygulamalarıdır [83, 85, 86].

Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlacıklarının bileşenidir ve önemli bir  $OH^\bullet$  kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden, fotokimyasal olarak oluşmaktadır. Suda bulunan doğal hümitik maddeler oksijeni fotokimyasal olarak süper oksit anyonu ( $O_2^{\bullet-}$ ) vermek üzere indirger ve daha sonra bu radikaller de  $H_2O_2$  oluşumuna neden olurlar [87]. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi  $OH^\bullet$  oluşturmaktadır, fakat güneş radyasyonu ile  $OH^\bullet$  oluşumu nispeten yavaştır çünkü  $H_2O_2$  güneş radyasyonunu zayıf olarak absorblamaktadır [24].



İleri oksidasyon prosesleri, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) birincil derecede hava ve sudaki organik kirlenmeleri oksitlediği proseslerdir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan “ileri” nitelendirilmesi ise oksidasyon proseslerine göre daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ticari olarak uygulanan ileri oksidasyon prosesleri (İOP), çoğunlukla UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalının üretimini yapmaktadır. Bu teknolojiler genel olarak homojen ve heterojen prosesler olarak ikiye ayrılmaktadır [88,89,90].

## 5.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Atıksulardan organik kirleticilerin giderilmesi için ozon veya hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyicilerin kullanıldığı ve çözünmüş karbonlu bileşiklerin yakıldığı oksidasyon prosesleri gerekir [57].  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$  veya diğerleri gibi bir yükseltgen ve benzer ışık çiftleri organik karbonlu bileşiklerin  $CO_2$ 'e mineralizasyonuna izin verir [91,92].

$O_3/UV$  ışık enerjisini kullanmada  $H_2O_2/UV$ 'den daha etkili olmasına ve miktar olarak aynı  $H_2O_2$ 'yi vermesine rağmen sadece fotolizleşmiş ozonun %5'i  $OH^\bullet$  radikallerine dönüşür. UV ışığını soğuracak organik maddelerin bulunduğu çözültide az miktarda kullanıldıkça  $H_2O_2$  verimsiz olur.  $O_3/HO_2^-$  için  $OH^\bullet$  oluşumu ise alkali ortamda asidik ortamdaki daha etkilidir.  $pH_s > 7$ 'de  $OH^\bullet$  radikalleri üretimi konusunda  $O_3/H_2O_2/karanlık$ 'a göre  $O_3/UV$  kullanımının avantajları yoktur. Alkali sulu çözültülerde pH'a bağlı olarak sık sık tekrarlanan dezavantajı  $CO_3^{2-}$  ve/veya  $HCO_3^-$  ün aynı zamanda her yerde bulunmasıdır [57]. Dolayısıyla çözültü pH değerlerinin 6'nın altında olması tercih edilir. Burada  $CO_3^\bullet$  ve  $\bullet OH$  radikalleri birlikte çalışır, daha sonra radikal yükseltgen türler için baskındır.

Homojen fazda üretilen  $OH^\bullet$  radikallerinin daha etkili sistemi kuantum veriminin  $\varphi_{254}$ , 0.50 olduğu  $H_2O_2/UV$ 'dir.  $H_2O_2/UV$ 'den  $OH^\bullet$  radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH'a ve atıksu içindeki karbonatların miktarına bağlıdır [57].

### 5.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton oksidasyon reaksiyon hızı iki önemli faktörden etkilenmektedir: Hidrojen peroksit dozu ve demir konsantrasyonu. Demir konsantrasyonu reaksiyon kinetiği açısından önemli bir parametredir ancak hidrojen peroksit dozu da daha iyi bir oksidasyon verimi sağlanması açısından önemlidir [93].

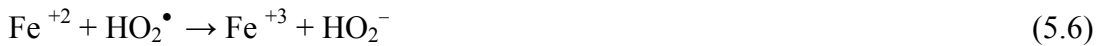
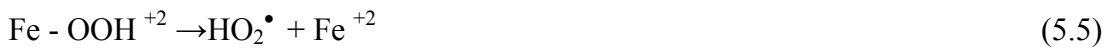
Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikallerinin ( $\text{OH}^\bullet$ ) oluşumunu destekler ve aşağıdaki denklemle ifade edilen kimyasal mekanizmalar içerir [93,94].



Ortamdaki  $\text{Fe}^{+2}$  hidroksil radikallerinin diğer bir reaksiyonu ile  $\text{Fe}^{+3}$  e yükseltgenir.



$\text{Fe}^{+3}$  ün katalitik etkisiyle aşağıda belirtilen hidroksil ve hidroperoksil ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) radikal oluşum mekanizmaları ile  $\text{H}_2\text{O}_2$  bozunur:



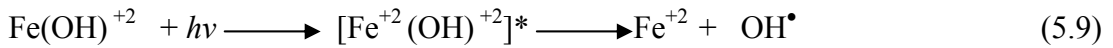
Hidrojen peroksit ile ilgili bu reaksiyonların mekanizmaları çok karmaşık olup, reaksiyon şartları ve kullanılan katalizör maddeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilir [95]. Bununla birlikte bazı kimyasal maddeler Fenton oksidasyonuna direnç gösterirler. Bu kimyasal maddeler klorlu alkanlar, n-parafinler ve kısa zincirli karboksilik asitlerdir (maleik, oksalik, asetik, malonik).

Fenton oksidasyon prosesi 4 ana bölümde gerçekleştirilir [96]. Bunlar sırasıyla; pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir. Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyon yöntemlerinin bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. Reaksiyon boyunca  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu oluşturulur. Bu serbest demir iyonu atıksudaki boya moleküllerini koagüle ederek çöktürür [97].

Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı belirli pH aralığında çalışıyor olması ve kullanılan demir içeren katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan çamurun yeniden arıtılması gerekliliği yani arıtım maliyetinin artması gibi nedenlerdir. Dolayısıyla Fenton proseslerinde gerçekleştirilen başka bir uygulama, zeolit mineralinin  $Fe^{+2}$  veya  $Fe^{+3}$  ile modifiye edilerek  $H_2O_2$ 'in varlığında oksidasyonudur [98].

### 5.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir.  $Fe^{+2}/H_2O_2+UV$  (Foto-Fenton) ve  $Fe^{+3}/H_2O_2+UV$  (Foto-Fenton benzeri) reaktanları ile organik kirleticinin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli ölçüde arttırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Bunun en önemli sebebi UV ışığının etkisiyle 5.9 no'lu reaksiyondan görüleceği üzere daha fazla  $OH^\bullet$  radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak  $Fe^{+2}$ 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar  $Fe^{+3}$ 'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır [99].

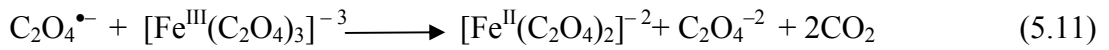
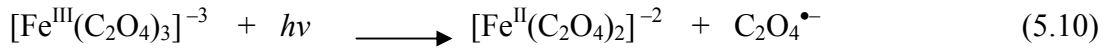


Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, 300nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV-VIS ışınlanmasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir.  $H_2O_2$ 'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri meydana gelir. Foto-Fenton proseslerine dair laboratuvar ölçekli pek çok çalışma yapılmasına rağmen büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları hakkındaki veriler yetersizdir. Fenton proseslerinin etkin pH aralığının dar olması nedeniyle dikkatli pH izlemesi gerektirir ve arıtma çamurunun bertarafı halen problemdir [100].

Kuvvetli bir oksidant olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlayan  $H_2O_2$  ve  $TiO_2$  katalizörlüğünde yürütülen ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı yaygınlaşmıştır. Ayrıca hidroksil radikalının oluşumu,  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarının kullanıldığı Fenton ve foto-Fenton proseslerinin uygulaması ile arttırılabilmektedir [98,101].

### 5.1.3. UV/Fe<sup>+3</sup> – Oksalat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

UV–VIS/Demiroksalat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminin organik kirletici degradasyon veriminin Foto-fenton proseslerinden daha yüksek olduğu ispatlanmıştır [100]. Bu reaksiyon zinciri aşağıdaki şekilde gerçekleşir:



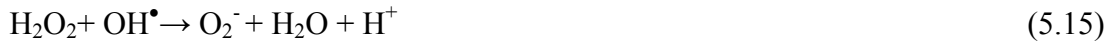
Demiroksalat, Fe<sup>+3</sup> – polikarboksilat komplekslerinin en eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması ile karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe<sup>+2</sup> veya sürekli Fenton reaktifi sağlayan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'li bileşik içindeki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Bu prosesin diğer proseslere göre veriminin yüksek olması şu verilerle açıklanabilir:

- ❖ Demiroksalat, UV–VIS ışımasını daha etkili bir şekilde kullanırken geniş dalga boyu (200 – 400nm) aralığı üzerinde absorbe eder.
- ❖ Işıma alanı üzerinde Fe<sup>+2</sup> oluşumunun kuantum verimi 1.0 – 1.2 iken foto – Fenton prosesi ile Fe<sup>+2</sup>'nin ışıması 313nm'de 0.14'den 360nm'de 0.017'ye kadar azalır [102].
- ❖ Verimler arasındaki belirgin fark H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi aynı UV aralığında kuvvetli bir şekilde absorbe edildiği birinci oksidasyon safhasında hidroksi türevlerini üreten aromatik kirleticileri ve esas moleküllerin çok yavaş oranda yok edilmesine yol açan Fe<sup>+3</sup> içeren atıksularda görülmektedir [100].



### 5.1.4. Ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesi

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girer. Hidrojen peroksitin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO<sub>2</sub><sup>-</sup> moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Glaze (1987) yaptığı çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve OH<sup>•</sup> radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler [103]. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir [104].

Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda bile HO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonları başlangıç ozon parçalanması ve hidroksil radikallerinin oluşumunda çok etkilidir. Ozon tarafından tüketilen HO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonları (5.14) denkleme göre değişen kimyasal denge sonucunda tekrar üretilir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonlarına ayrışır. Bunun sonucunda, ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. Daha sonra, hidroksil radikalleri oluşur, bu durumu radikal zincir reaksiyonlarının yayılması ve yüksek pH koşullarındaki ozonlamada meydana gelen benzer mekanizmalarla kirleticilerin oksidasyonu takip eder [105].

### 5.1.5. Ozon/UV Prosesi

O<sub>3</sub>/UV prosesi, ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarının kullanımı ile gerçekleşir. Bu proses sonucunda hidroksil radikalleri meydana gelir [105]. Ozon moleküllerinin absorpsiyonu 253.7nm dalga boyunda maksimumdur bu nedenle ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kolla sarılmış orta basınçlı civa lambalar kullanılır. Bu lambalar 200-280nm dalga boyunda ultraviyole ışık üretirler.

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek OH<sup>•</sup> radikalini oluşumunu sağlar. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Oksijen radikallerini oluşturmak amacıyla, UV ile aktive edilen ozon molekülleri arasında reaksiyon mekanizması başlar. Bu reaksiyondan sonra, oksijen radikalleri su ile tepkimeye girerek OH<sup>•</sup> radikallerini oluşturur.



Yapılan çalışmalarda, ozonun UV ile fotolizi sonucunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ortaya çıktığını gözlenmiştir. [106].

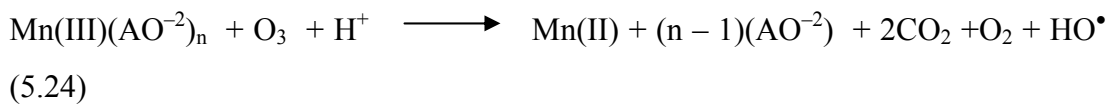


Oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, iki adet OH• radikali oluşturmak için daha sonra fotoliz olabilir. Bu duruma alternatif olarak, ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve sonra O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde meydana geldiği gibi hidroksil radikalleri oluşturmak için ozon ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine katılabilir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in fotolizi çok yavaş olduğu için, ikinci yol ozon parçalanması için nötr pH aralığında daha baskındır. Böylece, O<sub>3</sub>/UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı ozonun parçalanmasını katalize eden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile açıklanabilir. Burada üzerinde durulması gereken, bu yol ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden çok daha az verimli olmasıdır. Ayrıca, O<sub>3</sub>/UV prosesinin O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir [105].

Ultraviyole teknolojisi ile ozon teknolojisinin kombinasyonu tekstil atık sularının arıtılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda ultraviyole enerjisi, hidrojen peroksit veya klorlu bileşiklerin oluşumunda katalizör olarak görev de alabilmektedir. O<sub>3</sub>/UV teknolojisi ile, boyarmaddelerin parçalanması sonucu tekstil atık sularının rengi giderilebilmekte, organik birçok kirlilik yok edilebilmektedir [107].

### 5.1.6. Mn<sup>+2</sup>/Oksalik Asit/Ozon

HO• radikali üretecek ozonun ayrışmasını artırmak için diğer bir metot da Mn<sup>+2</sup>/oksalik asit sistemi olabilir. Oksalik asitten katalizleşmiş Mn<sup>+2</sup> ozonlama pH>4.0'da Mn(III) – dioksalat ve Mn(III) – trioksalatın olduğu radikal mekanizmaya göre geliştiği gösterilmiştir. Bu şartlar altında oksidasyon reaksiyonu:



Manganes kompleksleri ve ozon arasında reaksiyonun bir sonucu olarak OH• radikallerinin olduğundan devam eder. Sistemin priazin ve pridin gibi ateşe dayanıklı kirleticilerin azaltımı için etkili olduğu kanıtlandı [100].

### 5.1.7. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fotolizi

UV ışınlaması altında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fotolizi sonucunda iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parçalanma-oluşma döngüsüne uğrar [108].



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü arıtma süresince sabite yakın bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır. Daha öncekilerde görüldüğü gibi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hidroksil radikalleri için işe yararıcı bir rol oynar. Burada dikkat edilmesi gereken durum, aşırı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da, yeterli H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir parametredir [109].

Ozondan farklı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 200-300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorblama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir. Organik bileşikler aktive olduktan sonra, daha hızlı bir şekilde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girebilirse, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesinin başlangıcından sonuna kadar parçalanmaya daha fazla katkı sağlaması beklenebilir [105].

## 5.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

### 5.2.1 Yarı İletken Metal Oksitlerin Varlığında

#### Fotokatalitik Parçalanma

UV ışığı ve yarı iletken metal oksitlerin varlığında kirleticilerin bozunması (fotokatalitik degradasyon), bir çok organik kirletici madde ve toksik madde gideriminde etkin bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemin en aktif yükseltgenleridir [110].

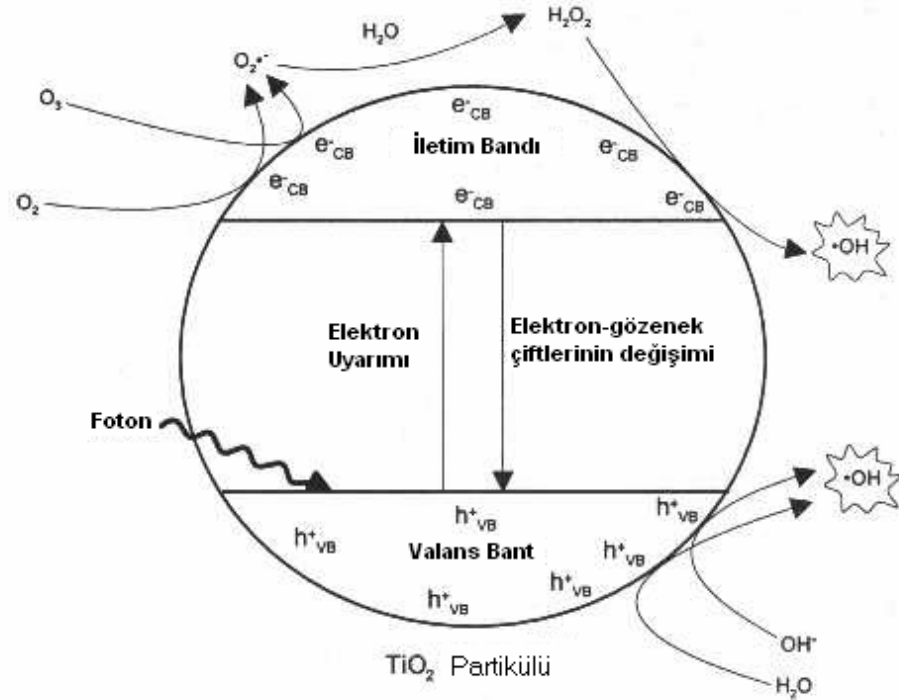
Heterojen fotokataliz prosesleri, hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenasyon, hidrojen transferi,  $O_2^{18} - O_2^{16}$  ve döteryum – alkan izotopik değişimi, metal birikimi, su toksisitesini giderme, gaz fazındaki kirletici giderimi vs. reaksiyonların büyük değişikliğini içeren bir düzendir. Heterojen fotokataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen kataliz prosesi ise birbirinden bağımsız beş aşamaya ayrılabilir [92]:

1. Reaktiflerin akışkan faz içinde yüzeye transferi
2. Reaktiflerden en az birinin yüzeyde adsorpsiyonu
3. Adsorplanmış faz içinde reaksiyon
4. Ürünün desorpsiyonu
5. Arayüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik degradasyon için  $Fe_2O_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $K_4NbO_{17}$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $MoS_2$ ,  $SiC$  ve  $ZnFe_2O_4$  gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [111,112].

Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise,  $\text{TiO}_2$  olduğu belirlenmiştir.  $\text{TiO}_2$ , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [113]. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır.  $\text{TiO}_2$ 'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve  $\text{TiO}_2$  i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır [36,114].

$\text{TiO}_2$  için bant açıklığı 3,2 eV'tur. Bu değeri aşmak için gerekli dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir.  $\text{TiO}_2$ 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması Şekil 5.1'de özetlenmiştir [115].



**Şekil 5.1.**  $\text{TiO}_2$ 'nin Basitleştirilmiş Fotokatalitik Mekanizmasının Şematik Gösterimi [115].

Yarı iletkenlerde OH<sup>•</sup> oluşumu iki şekilde gerçekleşir:

1. Değerlik bandı boşluklarının adsorblanan H<sub>2</sub>O ya da yüzey OH<sup>-</sup> grupları ile reaksiyonu yoluyla;



$e^-_{\text{IB}}$  : İletkenlik bandındaki elektron

$h^+_{\text{VB}}$  : Valans banttaki foton

TiO<sub>2</sub> taneciği yüzeyinde, bant boşlukları H<sub>2</sub>O ve OH<sup>-</sup> ile disosiasyona girerek aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi •OH radikalini oluştururlar.



2. O<sub>2</sub><sup>•-</sup> 'den, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda O<sub>2</sub><sup>•-</sup> ile H<sup>+</sup> reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH<sup>•</sup> meydana getirmektedir [112]. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH<sup>•</sup> meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.





Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir [34].



Günümüzde  $\text{TiO}_2$  varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir [87].

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde,  $\text{TiO}_2$  iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize  $\text{TiO}_2$  kullanımının etkinliği, genellikle süspanse  $\text{TiO}_2$ 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş  $\text{TiO}_2$  kullanımı süspanse halde  $\text{TiO}_2$  kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde  $\text{TiO}_2$  kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır [116]. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (pH gibi), oksidant kullanımı ( $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.



## 1.2.2. Çeşitli İyon Yüklü Minerallerle Gerçekleşen

### Fenton ve Fenton Benzeri Heterojen Foto Oksidasyon

Literatürde katalizör olarak  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonları [101]; karışık demir oksitleri ( $MO.Fe_2O_3$ ; M: Fe, Co, Cu, Mn) [117];  $Fe^{+3}$  iyonu ve  $Fe^{+3} - Ce^{+4}$  iyonlarının karışımı [118];  $Cu^{+2}$  iyonu [119] kullanılarak yapılmış bazı boyar madde renk giderimi elde edilmesi amaçlanan heterojen foto fenton ve fenton benzeri oksidasyon çalışmaları bulunmaktadır. Farklı boyar maddelerin renk giderimi yapılan bu çalışmalarda %90 - %99 aralığında renk giderim verimi elde edilmiştir.

Hsueh ve arkadaşları tarafından düşük demir konsantrasyonunda (10 mg/L den çok daha düşük) üç ticari boyanın (Red Mx-5B, Reactive Black 5, Orange G) oksidasyonu için fenton ve fenton benzeri reaksiyonları çalışılmıştır. Bu çalışmada  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarının,  $H_2O_2$ 'nin ve pH'ın reaksiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Optimum pH aralığı 2.5-3.0 olarak bulunmuş olup yüksek hidrojen peroksit seviyelerinin boyanın renk giderimini azalttığı gözlemlenmiştir. Bu araştırma ile hem fenton hem de fenton benzeri sistemleri ile bu boyaların renginin tamamen giderildiği görülmüştür [101].

Baldrian ve arkadaşları 2006, tarafından karışık demir oksitleri kullanılarak ( $MO.Fe_2O_3$ ; M: Fe, Co, Cu, Mn) çeşitli sentetik boyaların (Bromophenol Blue, Chicago Sky Blue, Cu Phthalocyanine, Eosin Yellowish, Evans Blue, Naphthol Blue Black, Phenol Red, Poly B-411 and Reactive Orange 16) renk giderimine çalışılmıştır. Bütün katalizler hidrojen peroksiti yüksek reaktif hidroksil radikallerine ayırtmış ve sentetik boyaların renk giderimini sağlamıştır. En etkili kataliz olan  $FeO.Fe_2O_3$  ile (25mg/mL kataliz ve 100mmol/L  $H_2O_2$  konsantrasyonunda) 50mg/L konsantrasyonundaki boyanın %90 dan daha fazla renk giderim verimi elde edilmiştir [117].

Zhang ve arkadaşları tarafından heterojen proseste katalizör olarak Fe-Ce kullanılarak Reactive Brilliant Red X-3B boyasının renk giderimine çalışılmıştır. Renk giderim verim oranının büyükten küçüğe doğru UV-Fe-Ce-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV-Fe<sup>+3</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV-Fe-Ce > Fe-Ce-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > Fe-Ce sırasında olduğu görülmüştür. 34mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5g/L Fe-Ce, 36 W UV , pH 3.0 ve 100mg/L X-3B şartları altında 30 dakika içinde %99 dan daha fazla renk giderim verimine ulaşıldığı görülmüştür [118].

Nishtar ve arkadaşları tarafından noniyonik bir boyanın katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu incelenmiştir. Burada katalizör olarak zeolit içinde tutulmuş bakır II complex of *NN'*-ethylene bis(salicylidene-aminato) (salenH<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Katalizör, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının ve pH gibi çeşitli parametrelerin boyanın oksidasyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda 1 saatten daha az bir sürede 60°C sıcaklıkta, 0.175 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 0.3g/L katalizör konsantrasyonunda boyanın renk gideriminin tamamlandığı görülmüştür [119].

Garcia ve ark. 2007, tekstil atıksularında UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV/Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemleriyle kirlilik giderimini incelemiştir. Organik kirliliklerin gideriminde en etkili yöntemin, TiO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin birlikte bulunduğu UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntem olduğunu gözlemişlerdir. Çalışma sonucunda fenton reaksiyonlarının daha yavaş ve karmaşık kinetikler ortaya koyduğu gözlenmiştir. Renk ve KOİ giderim verimlerinin en yüksekte en düşüğe doğru elde edildiği yöntemler, UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/Fe<sup>+2</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub> > UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sırasında gerçekleşmiştir [120].

Tekbaş M. ve ark 2008, reaktif azo boya çözeltisinin heterojen foto-Fenton oksidasyonunu, quartz reaktörde ve yapay UVA ışık kaynağı kullanarak çalışmıştır. Heterojen katalizör olarak demir yüklü zeolit kullanılmıştır. Sıcaklık, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu, katalizör miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve ışık şiddeti parametrelerinin renk giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Optimum parametreler; sıcaklık 35 °C, pH çözeltinin kendi pH'ı 5.2, 15 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , 1 g/L katalizör miktarı bulunmuştur. Katalizörün kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Toplam organik karbon değerleri ve renk giderim analiz sonuçları, mineralizasyon ve homojen foto-Fenton prosesleri ile karşılaştırılmıştır [121].

Sanja Papić ve ark 2009, ayrı ayrı hazırlanmış, C.I. Reactive Yellow 3 (RY3), C.I. Reactive Blue 2 (RB2) ve C.I. Reactive Violet 2 (RV2) boyalarının sulu çözeltilerinde homojen ve heterojen, Fenton ve UV/Fenton proseslerini çalışmıştır. Hidrojen peroksitin etkisini belirlemek için  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^0$  konsantrasyonları pH 3.0 te ve  $23^{\circ}C$  de çalışılmıştır. 100 mg/L çözelti için  $Fe^{+2}/H_2O_2 = 0.5mM/20mM$  ve  $Fe^0/H_2O_2 = 2mM/1mM$ . optimal şartlar belirlenmiştir. Yapılan çalışma, UV ışığı altında homojen Fenton prosesinin %78-84 arasında TOK gideriminin ve %95-100 arasında renk giderim verimi verdiğini göstermiştir [122].

## 6. MATERYAL ve METOD

### 6.1. Deneysel Çalışma

Tekstil endüstrisi atıksuyunun,  $Fe^{+3}$  ile modifiye edilmiş zeolit ( $Fe^{+3}$ -Z) ve  $H_2O_2$  varlığında fotokatalitik oksidasyon prosesiyle renk giderim verimi çalışılmıştır.

Bu proste renk giderim verimi 455nm dalga boyunda Pt-Co [123] birimi kullanılarak ölçülmüştür. UV-A lamba kullanılarak ve  $Fe^{+3}$ -Z katalizör miktarı sabit tutularak; ortam sıcaklığı, pH ve  $H_2O_2$  konsantrasyonları çalışılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlar altında UV ışığı kullanılmadan da bir deneme yapılmış ayrıca UV-C tip lamba kullanılarak renk giderim verimi kıyaslanmıştır. Yine belirlenen optimum şartlar altında renk giderim verimine heterojen katalizörün etkisinin araştırılması amacıyla,  $Fe^{3+}$  iyonu homojen olarak çözeltiye katılarak verim çalışmaları yapılmıştır. Reaksiyonda kullanılan  $Fe^{+3}$ -Z katalizörünün heterojen olarak tekrar kullanılarak renk giderim verimine etkisi belirlenmiştir.

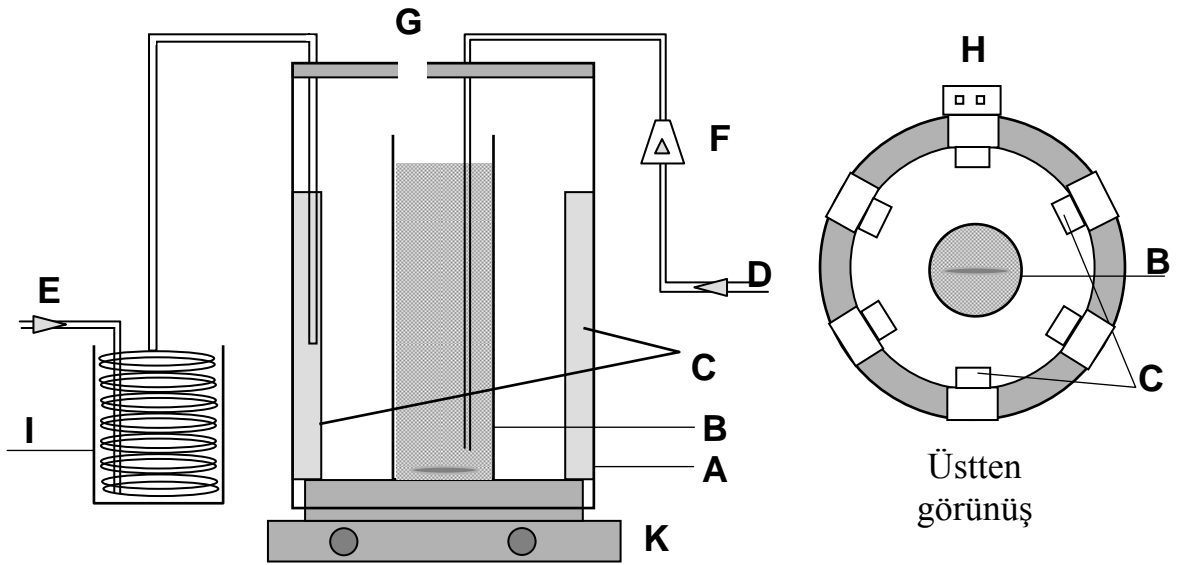
### 6.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde; fotoreaktör, tekstil endüstrisi atıksuyu, katalizör ( $Fe^{+3}$  ile modifiye edilmiş zeolit) ve gerekli olan kimyasal maddeler ile gerekli analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

#### 6.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneysel aşamalarda fotokatalitik oksidasyon prosesinin gerçekleştirilmesi için 500mL kapasiteli kesikli tip quartz reaktör sistemi kullanılmıştır. Kullanılan reaktörün şematik gösterimi Şekil 6.1. de verilmiştir.

Quartz reaktör 33cm boyunda ve 4.6cm çapındadır. Reaktördeki karışım manyetik karıştırıcı vasıtasıyla sağlanmıştır. Proseste kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemedan yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5cm ve çapı 14.3cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla hegzagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır.



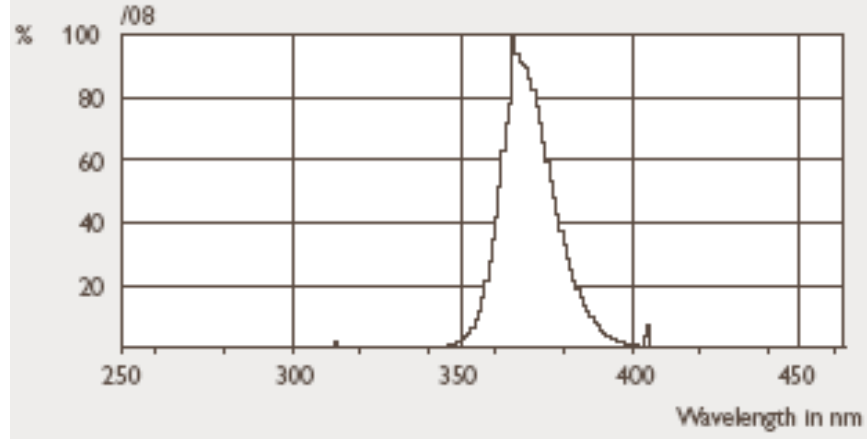
**A:** Lamba düzeneği  
**B:** Quartz reaktör  
**C:** UV Lamba  
**D:** Hava girişi  
**E:** Soğutucuya hava girişi

**F:** Debimetre  
**G:** Numune alma noktası  
**H:** Açma-Kapama anahtarı  
**I:** Soğutma kabı  
**K:** Manyetik karıştırıcı

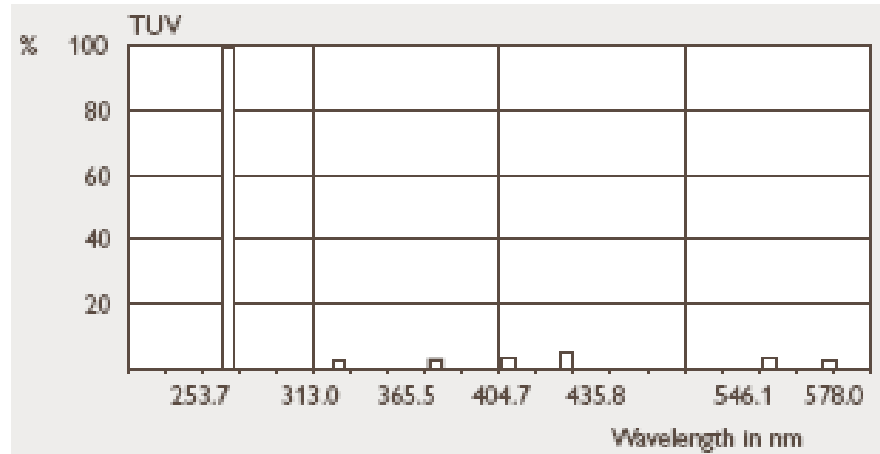
**Şekil 6.1.** Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

Işık kaynağı olarak heterojen foto fenton oksidasyon prosesinde farklı dalga boylarına sahip iki tip UV lamba seti (UV-A ve UV-C) kullanılmıştır. 6 adet 8W'lık bu lambaların hepsinin uzunluğu 21.2 cm ve çapları 15 mm'dir.

UV lambaların üreticisinin (Philips) öngördüğü dalga boyu spektral dağılımları [124] her bir lamba için (UV-A ve UV-C) Şekil 6.2. de verilmiştir.



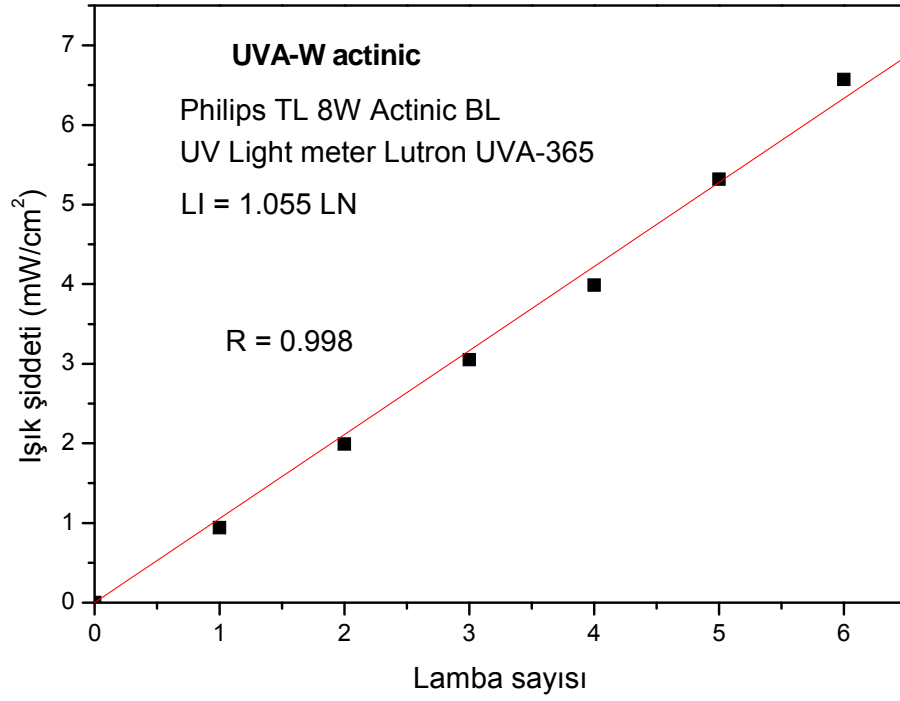
(A) UV-A



(B) UV-C

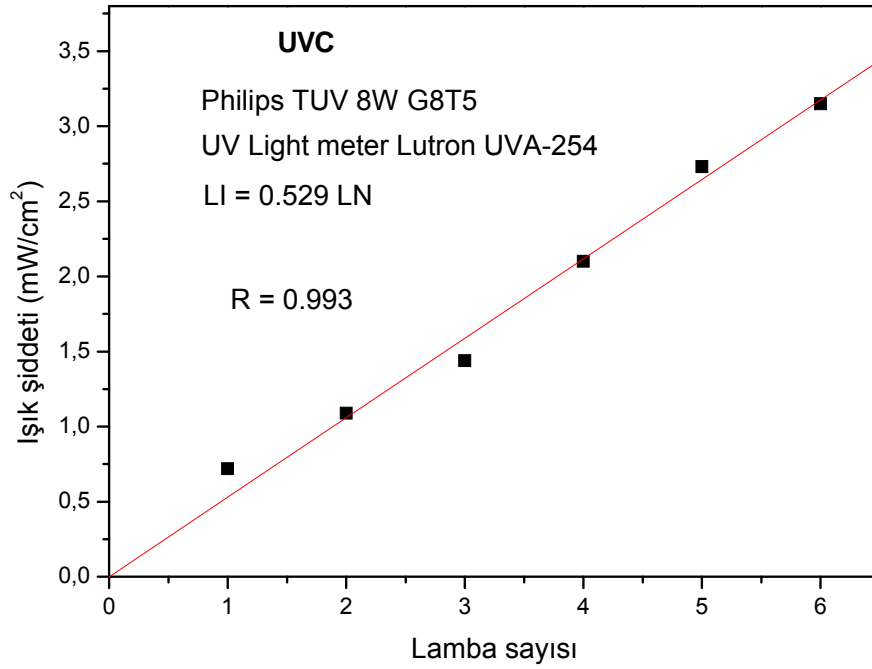
**Şekil 6.2.** (A) UV-A ve (B) UV-C dalga boyu dağılım spektrumları

UV-A ve UV-C lambaların ışık şiddetleri sırasıyla UV light meter Lutron cihazıyla UVA-365 ve UVC-254 sensörleriyle ve quartz reaktör içinde ölçülmüştür. Ölçüm için lambalar sırasıyla yakılmış ve her bir lamba sayısı için; sensör lambalara yöneltilerek ve alınan ölçümlerin ortalaması alınarak bir değer bulunmuş ve bu değerler lamba sayısı-ışık şiddeti arasında bir kalibrasyon grafiği için kullanılmıştır. Grafikler Şekil 6.3. ve Şekil 6.4. de gösterilmektedir.



**Şekil 6.3.** UVA-White Lambalarının UV light meter ile Ölçülen Işık Şiddetlerine Göre Lamba Sayısı-Işık Şiddeti Kalibrasyon Grafiği

365nm dalga boyunda ışık yayan (UVA-W ) model Philips TL 8W Actinic BL toplam ışık şiddeti 6.33 mW/cm<sup>2</sup> dir.



**Şekil 6.4.** UVC Lambalarının UV light meter ile Ölçülen Işık Şiddetlerine Göre Lamba Sayısı-Işık Şiddeti Kalibrasyon Grafiği

254 nm dalga boyunda (UV-C) ışık yayan Philips TUV 8W G8T5 toplam ışık şiddeti  $3.17\text{mW/cm}^2$  dir.

### 6.2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuyu

Çalışmada kullanılan tekstil atıksuyu Gebze’de bulunan polipropilen iplik üretimi ve boyaması yapan ve günde  $1000\text{ m}^3$  atıksu açığa çıkaran bir tekstil fabrikasının karışık boya çözeltileri içeren çıkış tankı ve boyama banyolarından alınmıştır. Atıksu bileşenleri Tablo 6.1. de gösterilmiştir [43].



**Tablo 6.1.** Kullanılan tekstil atıksuyunun özellikleri [43]

Parametre	Birimi	Aralık	Ortalama	Standart sapma
pH	-	6.5 – 7.1	6.8	0.42
KOI	mg/L	1100 – 2040	1570	42.43
TOK	mg/L	520 – 450	480	50
Türbidite	NTU	2000 – 2100	2050	70.71
İletkenlik	ms/cm	2.25-2.35	2.30	0.077
Toplam askıda katı madde	mg/L	210-250	230	28.28

### 6.2.3. Katalizör

Deneyisel çalışmalarda Balıkesir-Bigadiç bölgesinden alınmış doğal mineral olan zeolit havanda dövülerek ufalanmış ve elek analizine tabi tutularak istenilen tane boyutuna getirilmiştir. Başka bir işlem yapılmadan demir çözeltisi ile adsorpsiyon-iyon değişimi prosesine tabi tutularak zeolite demir yüklenmiştir. Doğal zeolitin mineral yapısı başlıca clinoptilolite (80%) ten oluşmaktadır. Safsızlıklar quartz-silica (10%), feldspar (4%), quartz-opal (3%), ve kalıntı kil minerallerinden (3%) ibarettir. Tablo 6.2. [125] ve Tablo 6.3. [125] de zeolitin yapısal analizi için alınmış veriler bulunmaktadır.

**Tablo 6.2.** Ham Clinoptilolite için fiziksel parametreler [125]

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

**Tablo 6.3.** Ham Clinoptilolite'in kimyasal bileşimi [125]

Oksitler	(%)
SiO <sub>2</sub>	80.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.20
FeO	1.79
MgO	0.79
CaO	3.46
Na <sub>2</sub> O	0.20
K <sub>2</sub> O	2.36

### 6.2.3.1. Katalizörün Hazırlanması

10g zeolit (tane boyutu 40–80 mesh) 100mL 0.02M'lık (1 litre çözelti içinde 1000 mg Fe<sup>+3</sup> iyonuna denk gelen konsantrasyon) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O çözeltisi içine koyulmuştur. Hazırlanan numune 250mL'lik erlenle çalkalayıcı cihazında 60°C'de ve 175 rpm devirle 1 er saatten 6 kez çalkanarak toplam 6 saat çalkalanmıştır. Her 1 saat sonunda çözelti çökelmeye bırakılmış, çökeltme işleminden sonra karışan zeolitli demir çözeltisi filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ayrılan demir yüklü zeolit saf su ile yıkanmış ve etüvde 105°C sıcaklığında kurutulmuştur. Her 1 saatten sonra bu işlem 6 saat tamamlanana kadar devam etmiş ve işleme hazır hale getirilmiştir.

İşlemler sonrasında demir iyonu konsantrasyonu ölçülmüş ve Eşitlik (6.1.) kullanılarak yükleme kapasitesi hesaplanmıştır. Çözeltide kalan konsantrasyon ölçümleri Fe<sup>+3</sup> iyonu için FAAS (alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre) cihazında ölçülmüştür. Yapılan yüklemeler, Tablo 6.4. de verilmiştir. 6 saat süre sonunda yükleme kapasitesinin 35.5mg Fe<sup>+3</sup>/g zeolit olduğu görülmüştür.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (6.1)$$

C<sub>o</sub>=Fe<sup>+3</sup>'ün başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C<sub>t</sub>=Yükleme sonrasında çözeltide kalan Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu (mg/L)

M=Kullanılan zeolit miktarı (mg)

V=Fe<sup>+3</sup> çözelti hacmi (L)

q<sub>t</sub>=Yükleme kapasitesi (mg/g)

**Tablo 6.4.** Zeolit üzerine zamanla yüklenen Fe<sup>+3</sup> konsantrasyonu

zaman (saat)	q <sub>t</sub> (mg Fe <sup>+3</sup> /g Zeolite)
1	5.90
2	12.36
3	18.40
4	24.37
5	30.12
6	35.50

#### 6.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında optimum şartları belirlemek amacıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%30) ve sistemin gerekli pH ayarı için 0.1M veya 0.01M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.1M veya 0.01 M NaOH kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

#### 6.2.5. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar

Deneylerde farklı aşamalarda çeşitli amaçlar için kullanılan diğer ekipmanlar aşağıda sunulmaktadır.

- Fotometre Cihazı (Hach-Lange DR 3800)
- Uv-vis Spektrofotometre (Hach-Lange DR 5000)
- Atomik Absorpsiyon spektrofotometre 1100 (Perkin Elmer)
- UV light meter Lutron UVA-365 ve UVC-254
- pH Metre (WTW P4 multi line)
- Hassas Terazı (Ohaus)
- Saf su cihazı (milipore )
- Santrifüj (Hettich EBA 20)
- Manyetik Karıştırıcı (IKA-RCT)
- TOK Ölçüm Cihazı (Hach-Lange IL 550)
- Çalkalayıcı-İnkübatör (Heidolph UNIMAX 1010)

### 6.3. Deneysel Metod

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamaların amacı; heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesiyle, karışık boya çözeltileri içeren çıkış tankı ve boyama banyolarından kaynaklı tekstil endüstrisi atıksuyunun renk ve TOK gideriminin yapılmasıdır. Tekstil endüstrisi atıksuyu %10 oranında saf su ile seyreltilerek 500 mL'lik çözelti her aşamada hazırlanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde Şekil 6.1. de gösterilen sistem kullanılarak 500mL çözelti quartz reaktöre konulmuştur. Optimum belirlenen katalizör miktarı 1 g Fe<sup>+3</sup>-Z/L ile [121] quartz reaktöre katalizör katıldıktan sonra katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 2dk karıştırılmış ve hemen ardından 5mL'lik numune alınmasıyla belirlenen konsantrasyonda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi konularak, lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. 150dk'lık deney süresince her 30dk'da alınan 5mL'lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 5000rpm'de 5dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan sıvı faz 0.45µm lik filtrelerle filtrasyon'a tabi tutularak süzölmüş ve başka bir numune kabına aktarılmıştır. Numuneler anlık analiz edilmişlerdir. Ayrıca oksidasyon prosesinde yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anlık ölçülmüştür.

### 6.4. Analiz Metodu

Renk ölçümü, fotometre cihazında numuneler 10mm olan quartz hücreye konularak yapılmıştır. Fotometre cihazında 455nm dalga boyunda değerler Pt-Co birimi okunarak ölçülmüştür [123].

Renk giderim verimleri Eşitlik (6.2.) kullanılarak hesaplanmıştır.

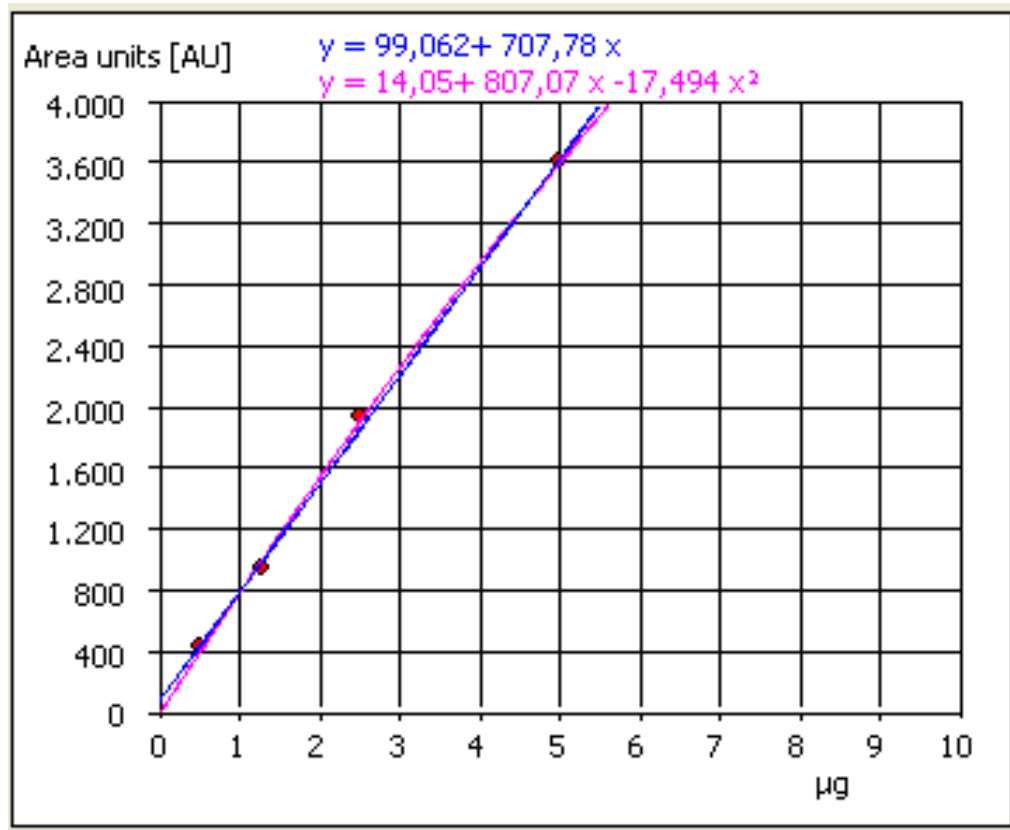
$$RGV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (6.2)$$

Burada;

RGV renk giderim verimi (%)

Co ve Ct sırasıyla başlangıç ve t anındaki Pt-Co konsantrasyonlarıdır.

Ayrıca renk giderimi yanında oluşan yan ürünlerle beraber bütün organik maddelerin giderimi TOK (Toplam Organik Karbon) analizi cihazda 80psi O<sub>2</sub> gaz basıncı 800°C sıcaklıkta karbon detektöründe otomatik numune şırıngalama sistemi ile 50µL'er numune 3 tekrar yapılarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarını konsantrasyon olarak vermek için Şekil 6.5.'de gösterilen TOK kalibrasyon grafiği kullanılmıştır.



Şekil 6.5. TOK Kalibrasyon Grafiği

## 7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, tekstil fabrikasından temin edilen banyo boyama atıksuları kullanılarak heterojen foto-Fenton oksidasyonunun  $Fe^{+3}$  iyonu ile modifiye edilmiş zeolit katalizörü varlığında ve UV-A dalga boyu eşliğinde renk giderim verimi araştırılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde UV-A lamba kullanılarak ve  $Fe^{+3}$ -Z katalizör miktarı sabit tutularak; ortam sıcaklığı, pH ve  $H_2O_2$  konsantrasyonları parametrelerinin renk giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu parametreler incelenerek elde edilen sonuçlar ile prosesin renk giderim verimleri grafiksel olarak gösterilmiştir. Ayrıca TOK analizi ile optimum koşullarda prosesin mineralizasyonu araştırılmıştır.

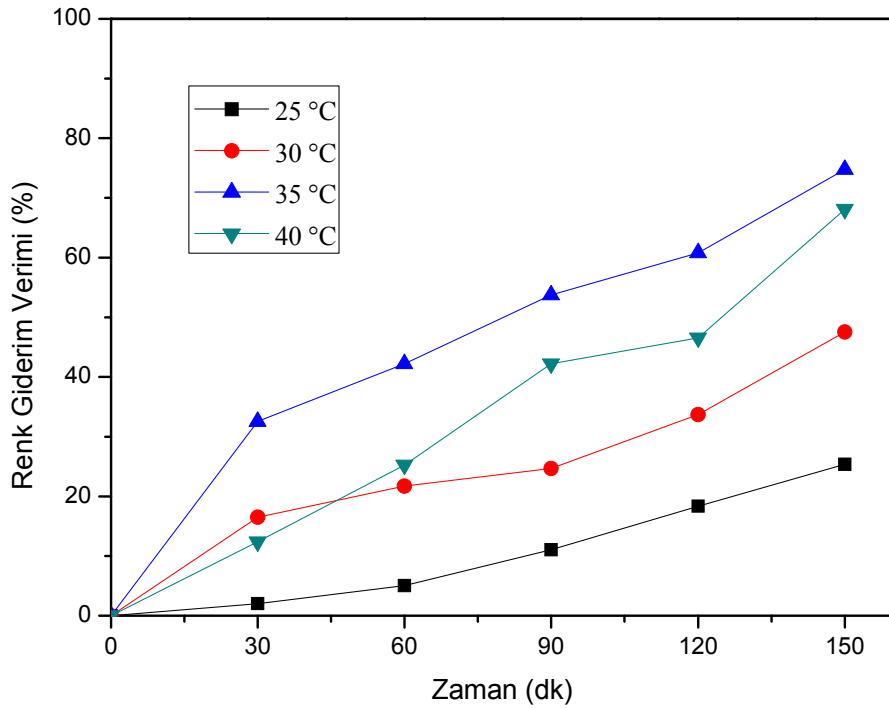
### 7.1. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyona Etki Eden Parametreler

Çalışmada kullanılan tekstil atıksuyu Gebze'de bulunan polipropilen iplik üretimi ve boyaması yapan ve günde  $1000m^3$  atıksu açığa çıkaran bir tekstil fabrikasının karışık boya çözeltileri içeren çıkış tankı ve boyama banyolarından alınmıştır. Deneyler sabit 500mL numune hacmi kullanılarak yapılmıştır.

Renk giderim verimi UV-A dalga boyu eşliğinde incelenmiştir. UV-A güneş enerjisi spektrumunda yer almaktadır ve relatif spektral dağılımın %7 sini oluşturmaktadır, güneş ışınları spektrumunda yer alan UVC (%0.5) ise yeryüzüne ulaşmadığından ancak yapay olarak kullanılabilir [62]. Işık kaynağı olarak yapay ışık yerine, güneş enerjisinin kullanılması açısından UV-A dalga boyundaki lambaların kullanılması önem taşımaktadır. Bu yüzden UV-A lambalar enerji verimliliği açısından tercih edilmiştir. Ayrıca katalizör miktarı sabit tutularak, 1g  $Fe^{+3}$ -Z/L [121] olarak alınmıştır.

### 7.1.1. Sıcaklık Değişiminin Etkisi

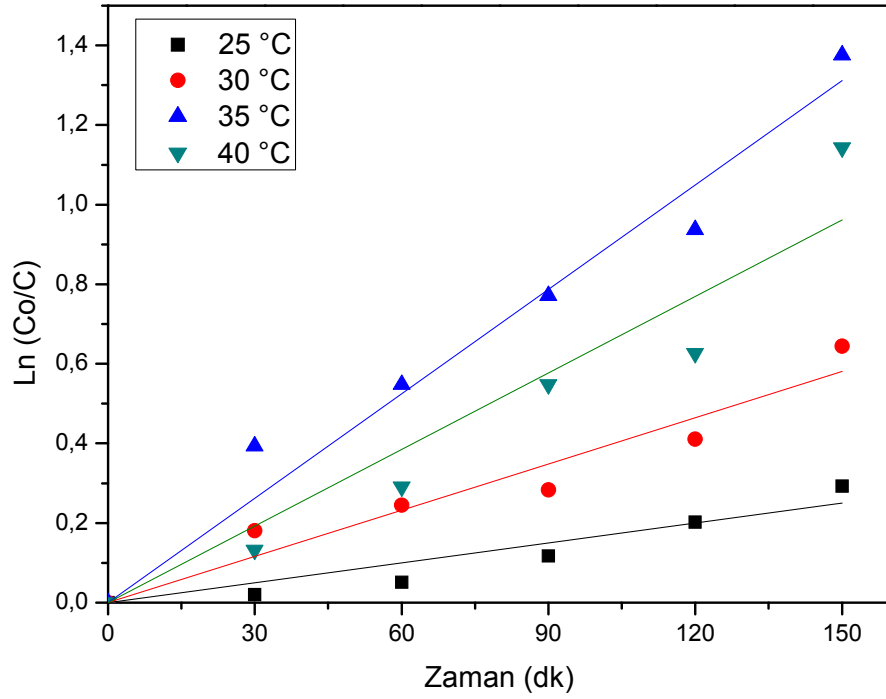
Heterojen foto-Fenton proseslerinde sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla 4 farklı sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. 500mL numune, 1g/L  $Fe^{+3}$ -Z katalizör konsantrasyonunda, numunenin kendi pH sında, 15mmol hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) konsantrasyonu kullanılarak ve UV-A lambalarıyla yapılan deneme sonuçları Şekil 7.1. de verilmiştir.



**Şekil 7.1.** Farklı sıcaklıklarda renk giderim verimi  
(500mL numune, 1g/L  $Fe^{+3}$ -Z, pH 6.8, 15mmol  $H_2O_2$ , UV-A lamba)

Bu sıcaklıklarda aşağıdaki bağıntıya göre elde edilen 1. derece hız kinetik verileri ise Şekil 7.2. de verilmiştir.

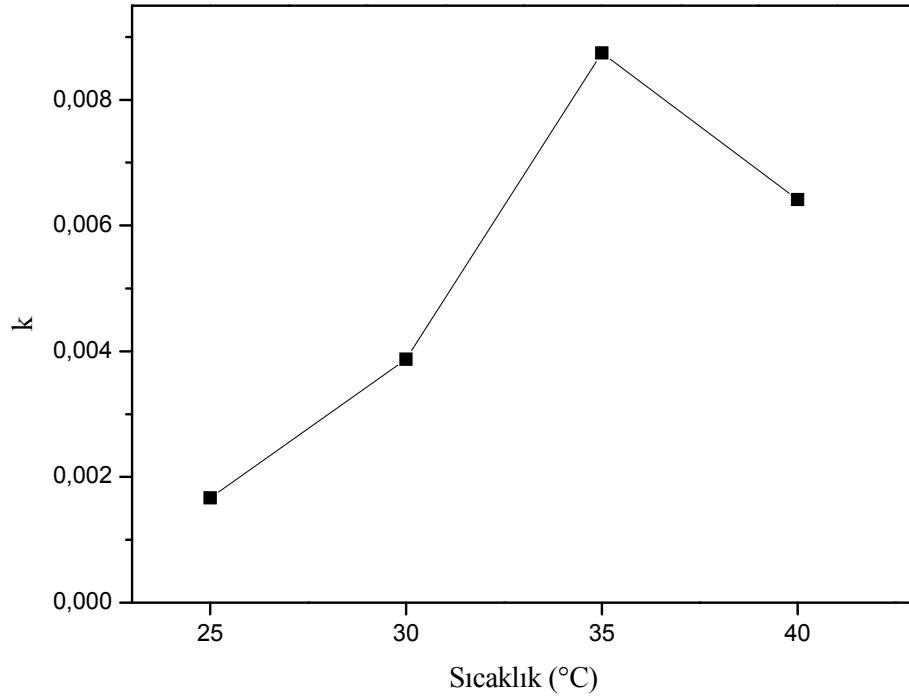
$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (7.1)$$



**Şekil 7.2.** Farklı sıcaklıklar altında 1. derece hız kinetik eğrileri

Şekil 7.2. den elde edilen 1. derece hız kinetik sabitleri farklı sıcaklıklara göre Şekil 7.3. gösterilmiştir. Bu üç grafikten de görüldüğü üzere optimum renk giderim verim sıcaklığı 35°C bulunmuştur.



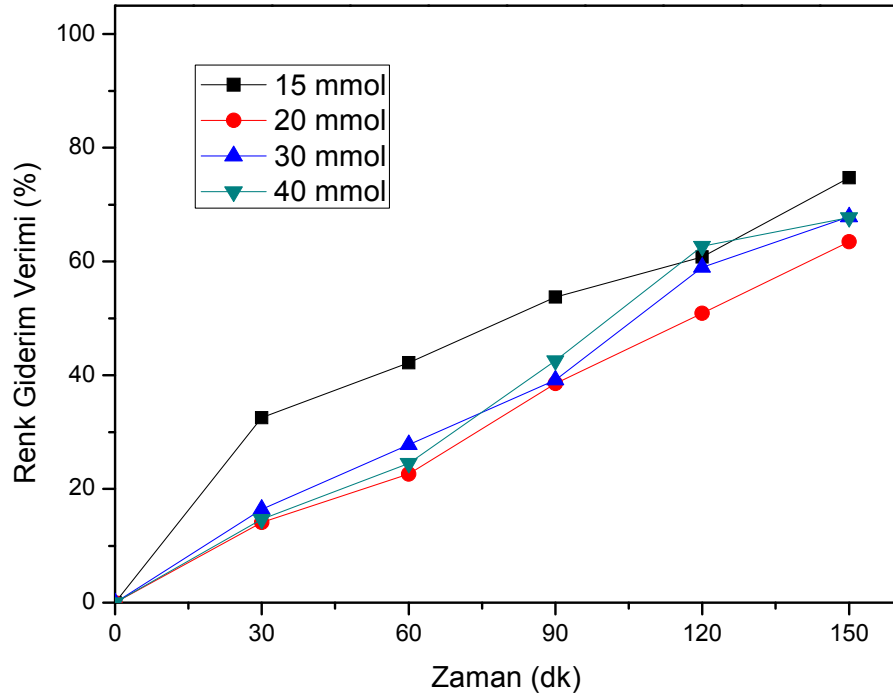


**Şekil 7.3.** Farklı sıcaklıklar altında 1. derece hız kinetik sabitleri

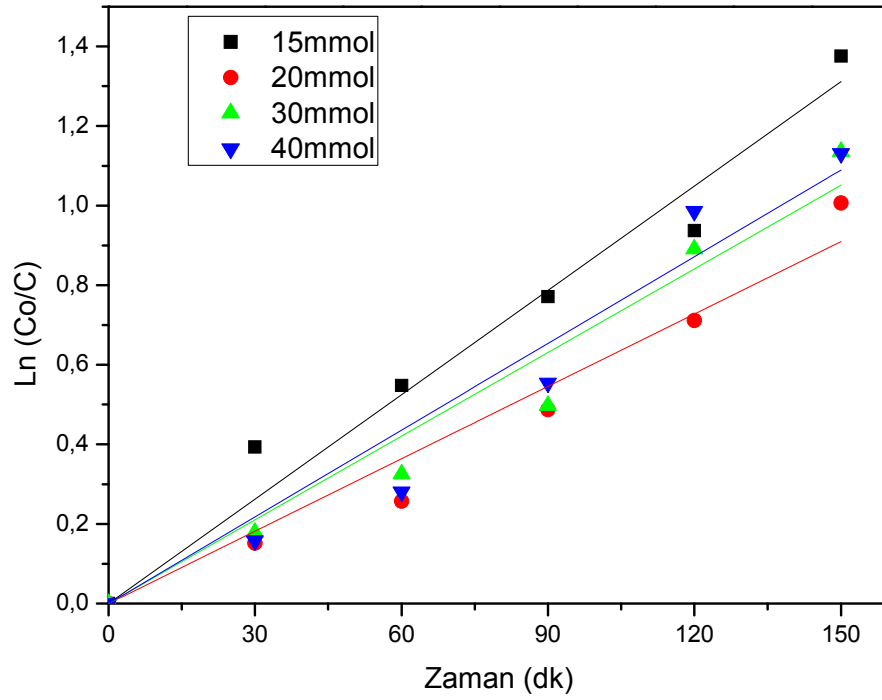
### 7.1.2. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyona $H_2O_2$ ' in Etkisi

$H_2O_2$  varlığı ve konsantrasyonunun fenton reaksiyonundaki etkisi önemlidir. Reaksiyon stokiyometresine göre gerekli  $H_2O_2$  konsantrasyonu üzerindeki değerler ortama fazla  $H_2O_2$  verilmesini sağlamaktadır. Fazla  $H_2O_2$  kullanılması durumunda  $OH\bullet$  radikalleri kendisinden daha az reaktif olan hidroperoksil radikalini ( $HO_2\bullet$ ) oluşturur, bu ise tercih edilmeyen durumdur.

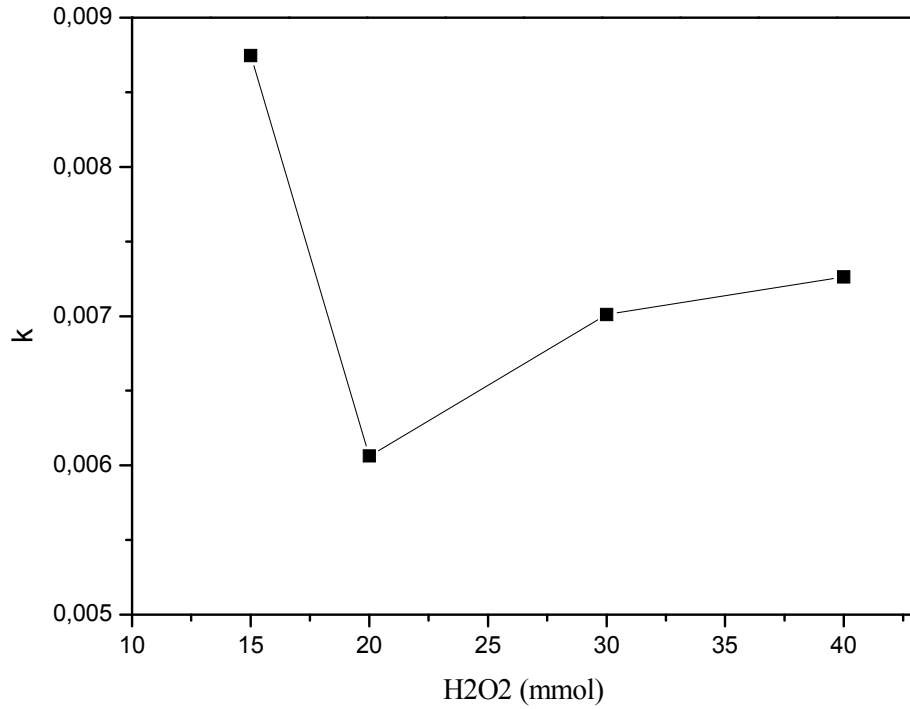
Dört farklı  $H_2O_2$  konsantrasyon değeri ile deneysel çalışmalar yapılmış ve Şekil 7.4. de verilmiştir. 1. derece hız kinetik verileri ise Şekil 7.5. deki grafikte gösterilmiştir. Farklı  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında 1. derece hız kinetik modelinden elde edilen 1. derece hız kinetik sabitleri Şekil 7.6. da verilmektedir. Bu üç grafikten de görüldüğü üzere en düşük konsantrasyon olarak belirlenen 15mmol  $H_2O_2$  konsantrasyonunda optimum renk giderim verimi elde edilmiştir.



**Şekil 7.4.** Farklı  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında renk giderim verimi (500mL numune, 1g/L  $Fe^{+3}$ -Z, pH 6.8, 35°C sıcaklık, UV-A lamba)



**Şekil 7.5.** Farklı  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında 1. derece hız kinetik eğrileri

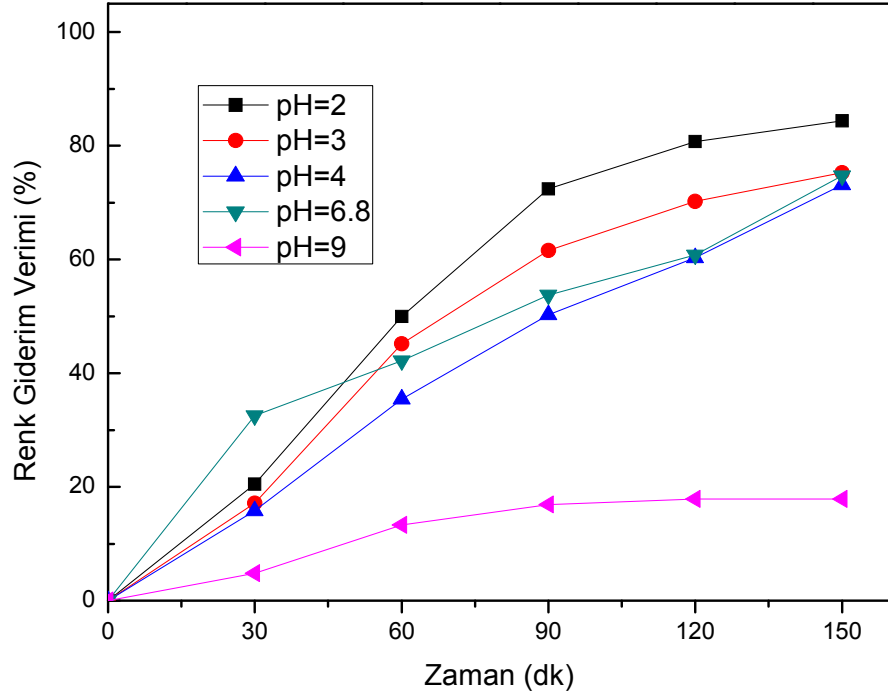


**Şekil 7.6.** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında 1. derece hız kinetik sabitleri

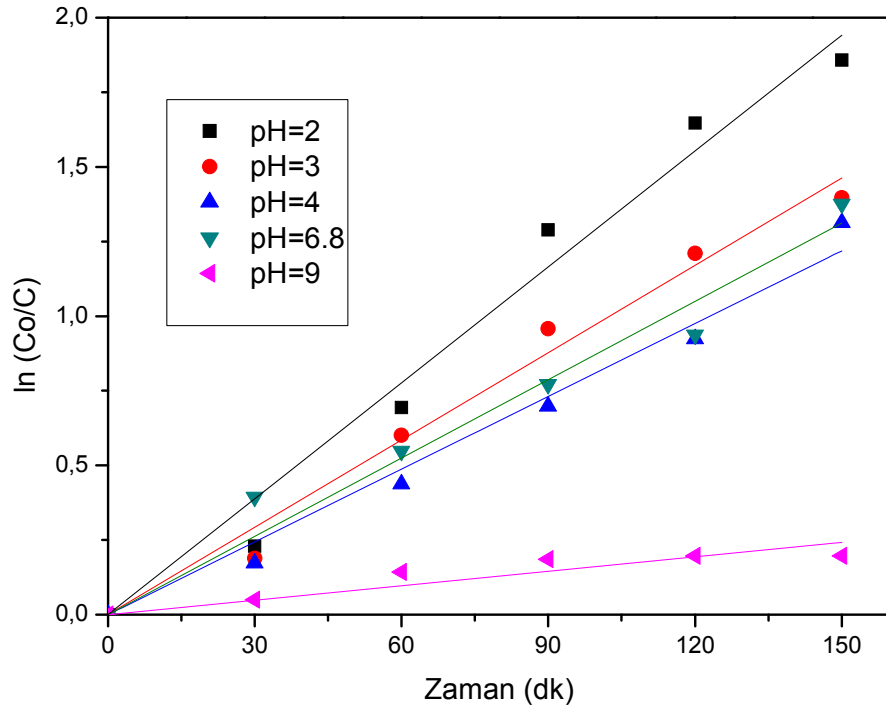
### 7.1.3. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyona pH'ın Etkisi

Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde pH önemli bir parametredir. Ortamın pH'ının heterojen foto-Fenton prosesine etkisini saptamak amacıyla 35°C sıcaklıkta, optimum 1g/ L Fe<sup>+3</sup> -Z, optimum 15mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda, UV-A ışığı ile ve 500mL tekstil fabrikası banyo boyama atıksuyu numunesinde denemeler yapılmıştır. Aydınlatma yapılmadan ve katalizör eklenmeden önce istenilen pH'a NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ayarlama yapılarak deneylere başlanılmıştır.

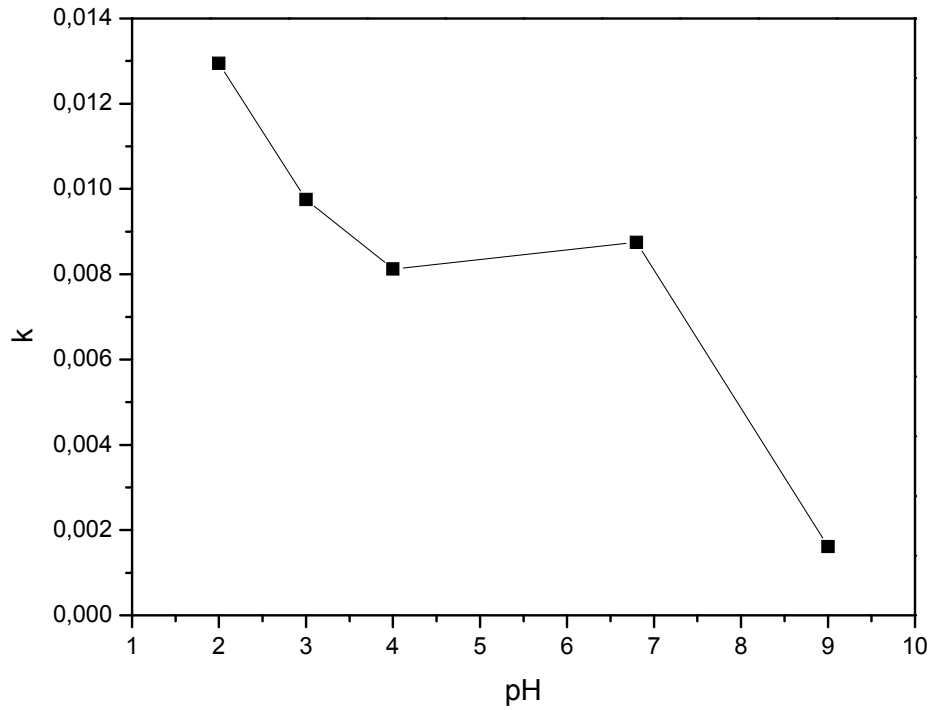
Heterojen foto-Fenton oksidasyonda pH değişiminin renk giderim verimine etkisi Şekil 7.7. deki grafikte gösterilmiştir. 1. derece hız kinetik verileri ise Şekil 7.8. de ayrıca 1. derece hız kinetik sabitleri Şekil 7.9. da verilmektedir.



**Şekil 7.7.** Heterojen foto-Fenton oksidasyonda pH değişiminin renk giderim verimine etkisi  
(500mL numune, 1g/L Fe<sup>+3</sup>-Z, 15mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35°C sıcaklık, UV-A lamba)



Şekil 7.8. Farklı pH değerlerindeki 1. derece hız kinetik eğrileri



Şekil 7.9. Farklı pH değerlerindeki 1. derece hız kinetik sabitleri

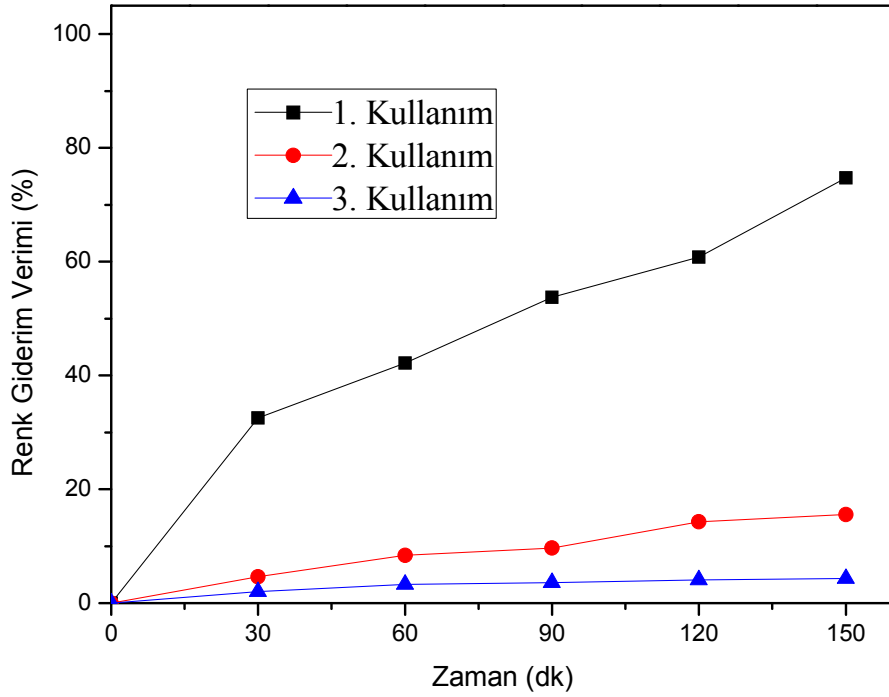
Klasik fenton reaksiyonları asidik ortamda daha iyi verim vermektedir. Yukarıdaki grafiklerden görüleceği üzere, en yüksek renk giderim verimi, pH 2'ye ayarlanarak yapılan çalışmada, en düşük renk giderim verimi pH 9'a ayarlanarak yapılan çalışmada elde edilmiştir. Numunenin kendi pH'ı olan 6.8 de, pH 3 ve pH 4 asidik ortamlarındaki verime yakın bir verim elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada reaksiyona pH ayarlaması için kimyasal madde ilavesinden kaçınmak için mühendislik açısından düşünüldüğünde optimum pH numunenin kendi pH'ı olan 6.8 olarak seçilmiştir.

## **7.2. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde**

### **Katalizörün Tekrar Kullanım Verimi**

Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin renk giderim verimine etkisinin araştırılması amacıyla; 35°C sıcaklıkta, 1g/ L Fe<sup>+3</sup>-Z, 15mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda, pH 6.8'de, ve 500mL tekstil fabrikası banyo boyama atıksuyu numunesinde UV-A lamba ile 3 kez aynı katalizör kullanılarak deneme yapılmıştır. Tekrar kullanımın grafiksel değerleri Şekil 7.10. da gösterilmiştir. Bu denemeler sonucunda 150. dakika sonunda %74.7 renk giderim verimi yanında aynı katalizörün ikinci kullanımında renk giderim verimi %15.5 değerinde görülmüş olup, üçüncü kullanımda verim daha çok düşmekte %4.3 olarak gözlenmektedir.



**Şekil 7.10.** Katalizörün tekrar kullanım verimi

(500mL numune, 1g/L Fe<sup>+3</sup>-Z, 15mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35°C sıcaklık, pH 6.8, UV-A lamba)

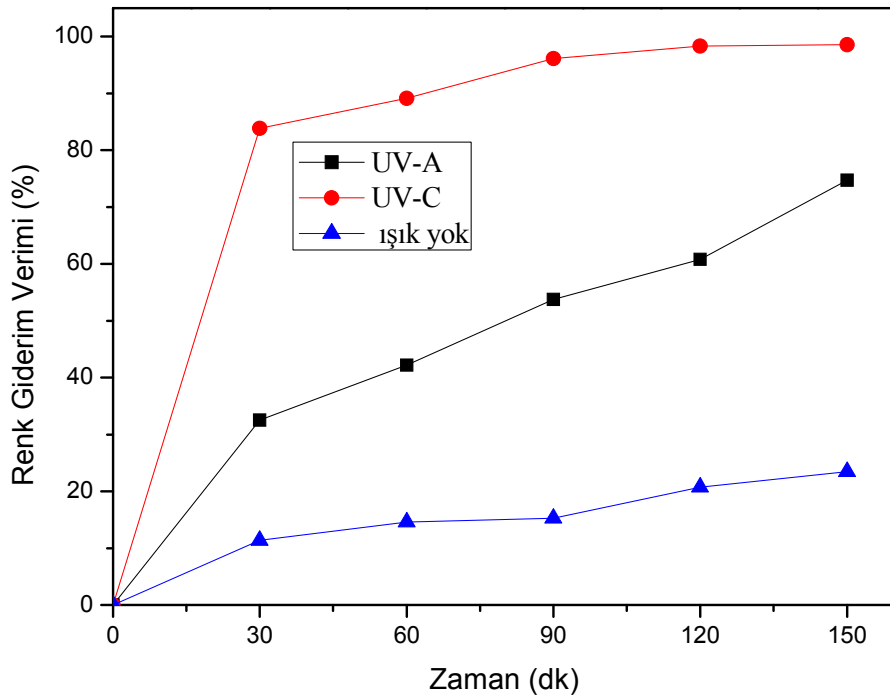
Katalizör yüzeyinin reaksiyon sonunda değişikliğe uğradığı düşünülmektedir. Benzeri bir çalışmada yalnızca boyar madde kullanılarak hazırlanan çözeltilerle yapılan tekrar denemelerinde de verimin düştüğü gözlenmiştir [121]. Ancak gerçek tekstil atıksuyu kullanılarak katalizörün tekrar kullanımında renk giderim veriminin çok daha düşük verim verdiği gözlenmiştir. Bu ise gerçek tekstil atıksu karakterizasyonunun katalizör yüzeyinde daha fazla olumsuz etkisi olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

## 7.3. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinin Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesi ile Karşılaştırılması

### 7.3.1. Işığın Etkisi ile Karşılaştırma

#### 7.3.1.1. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Işığın Etkisi

Belirlenen optimum şartlarda; 35°C sıcaklıkta, 1g/ L  $Fe^{+3}$  -Z, 15mmol  $H_2O_2$  konsantrasyonunda, pH 6.8'de ve 500mL tekstil fabrikası banyo boyama atıksuyu numunesinde UV-A lamba kullanılarak renk giderim verimi bulunmuştur. UV ışığı kullanılmadan da bir deneme yapılmış ayrıca UV-C tip lamba kullanılarak renk giderim verimi kıyaslanmıştır. Şekil 7.11. de görüldüğü gibi UV-C tipi lamba ile yapılan denemede 30. dakikaya kadar hızla artan verim gözlenmiştir. UV ışığı kullanılmadan yapılan denemede ise verim düşük kalmıştır.



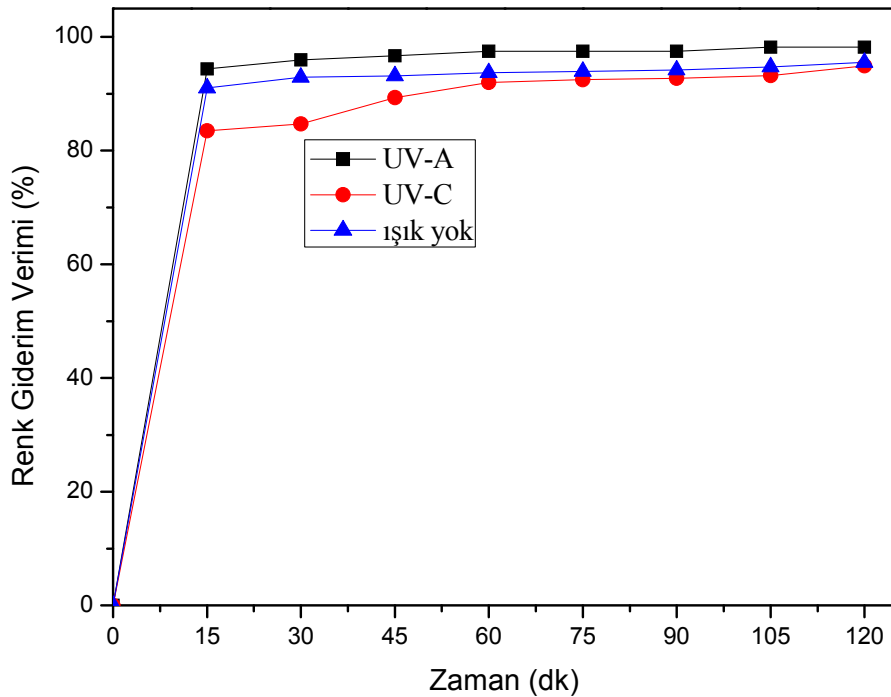
Şekil 7.11. Heterojen foto-Fenton oksidasyonda ışığın verime etkisi (500mL numune, 1g/L  $Fe^{+3}$ -Z, 15mmol  $H_2O_2$ , 35°C sıcaklık, pH 6.8)



### 7.3.1.2. Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Işığın Etkisi

Belirlenen optimum şartlar altında renk giderim verimine heterojen katalizörün etkisinin araştırılması amacıyla  $Fe^{+3}$  iyonu homojen olarak çözeltiye katılarak verim çalışmaları yapılmıştır. Zeolit üzerine yüklenen  $35.5mg Fe^{+3}/g$  zeolit miktarına eşdeğer  $Fe^{+3}$  iyonu kadar  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  maddesinden çözeltiye ilave edilerek homojen Foto-Fenton Oksidasyonda renk giderim verimi çalışmaları yapılmıştır.

Homojen foto-Fenton oksidasyon proseslerinde UV-A, UV-C lamba ve UV ışığının yokluğunda yapılan denemelerde ilk 15 dakikada renk giderim veriminin gerçekleştiği görülmüştür. Işıksız ortamda yapılan çalışmadan da anlaşılacağı üzere UV ışığının ve UV ışık tipinin reaksiyon üzerindeki etkisinin ihmal edilecek düzeyde olduğu görülmüştür.

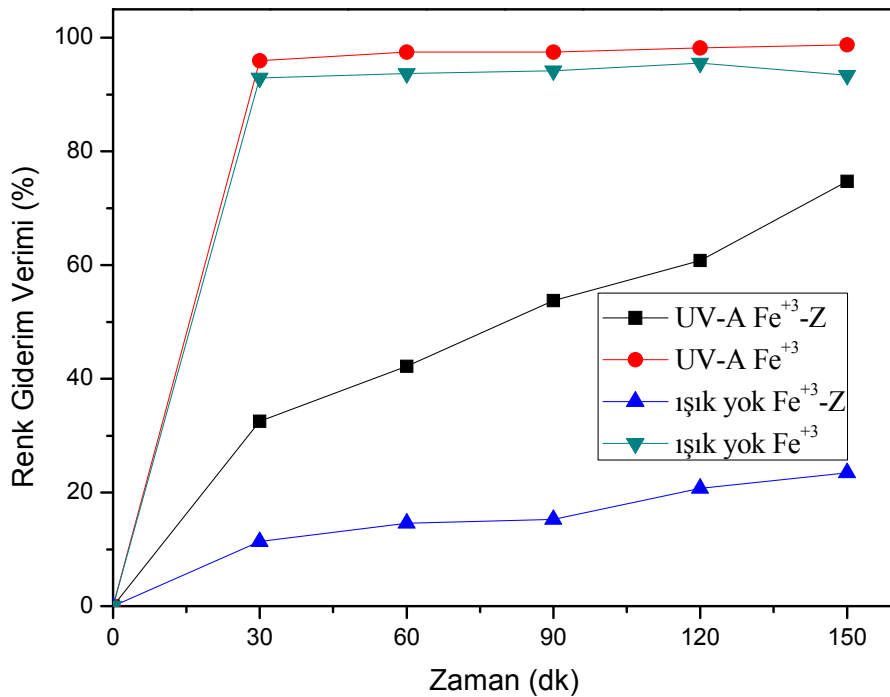


**Şekil 7.12.** Homojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde UV-A, UV-C ve ışıksız ortamda renk giderim verimleri  
(500mL numune,  $1g/L Fe^{+3}$ -Z,  $15mmol H_2O_2$ ,  $35^\circ C$  sıcaklık, pH 6.8)

### 7.3.1.3. Homojen ve Heterojen Foto Oksidasyon Proseslerinde Işığın Etkisinin Kıyaslanması

$Fe^{+3}$  yüklü zeolit mineralinin ve Fe iyonunun homojen olarak; UV-A ışığı kullanılarak ve ışıksız ortamda renk giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

Homojen ve heterojen foto-Fenton proseslerinde kullanılan ışık etkisi ile mukayese edilecek olursa homojen prosesin daha hızlı gerçekleştiğini görülmektedir. Heterojen foto-Fenton oksidasyon renk giderim verimlerinin homojen prosese kıyasla daha düşük kaldığı görülmektedir. Şekil 7.13 deki grafiklere göre, Homojen foto-Fenton prosesin UV-A ışığı ile en yüksek renk giderim verimi (%98.2) olduğu, heterojen foto-Fenton prosesin ışıksız ortamda en düşük renk giderim verimi (%23.4) gösterdiği görülmektedir.



**Şekil 7.13.** Heterojen ve homojen foto-Fenton oksidasyon proseslerinde UV-A ışığı ile ve ışıksız ortamda renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (500mL numune, 15mmol  $H_2O_2$ , 35°C sıcaklık, pH 6.8)

Homojen Fenton prosesleri ortamda  $Fe^{+3}$  iyonunun serbest olarak bulunması nedeniyle hızlı gerçekleştiği anlaşılmıştır. Katalizör yüzeyindeki  $Fe^{+3}$  iyonunun reaksiyona etkisi ise daha yavaş gerçekleşmektedir.

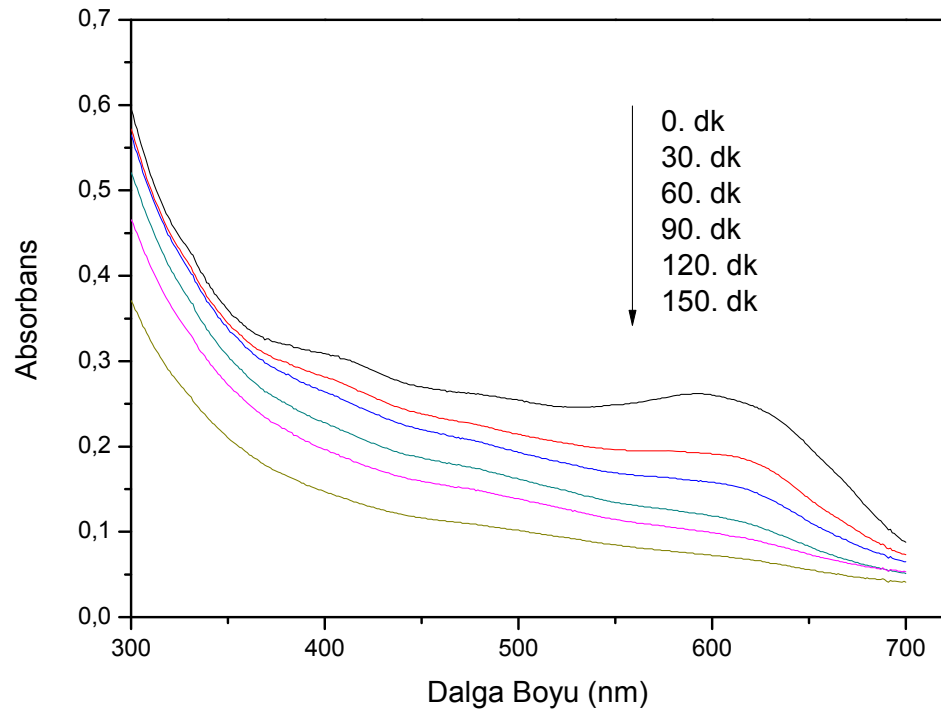
## **7.3.2. Mineralizasyon Verimleri**

### **7.3.2.1. Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde**

#### **Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi**

Heterojen foto-Fenton oksidasyon proseslerinde renk giderimindeki ara ürünlerin görülmesi ve araştırılması amacıyla, 35°C sıcaklıkta, 1g/L  $Fe^{+3}$ -Z, 15mmol  $H_2O_2$  konsantrasyonunda, pH 6.8'de, ve 500mL tekstil fabrikası banyo boyama atıksuyu numunesinde UV-A lamba ile deneme yapılmıştır. Numuneler 30 dakikada bir alınarak UV-vis Spektrofotometrede absorbans spektrum eğrileri çıkarılmıştır.

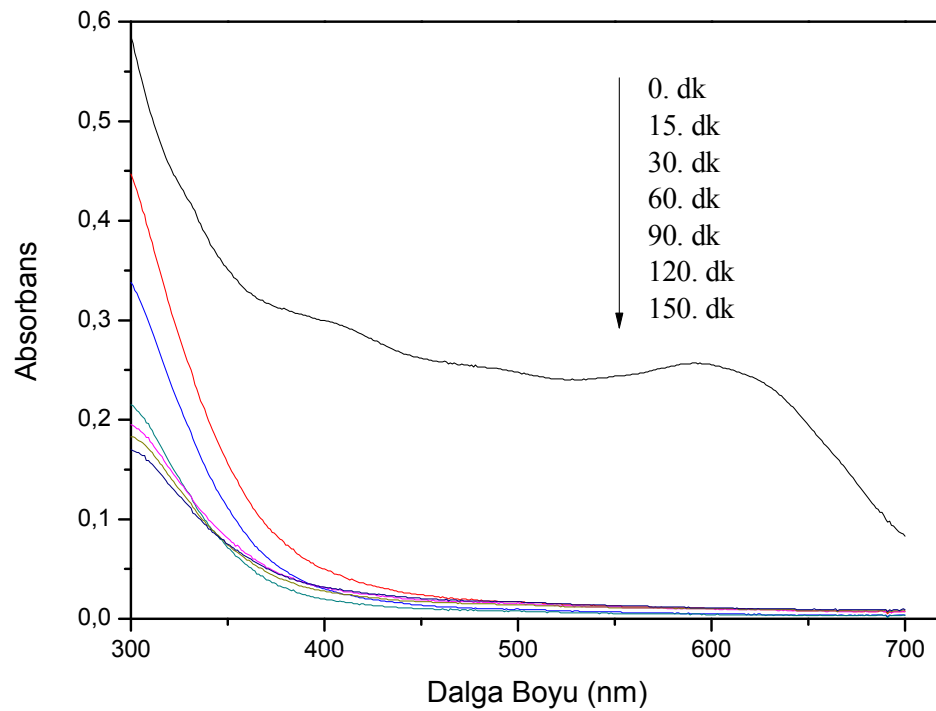
Şekil 7.14. den de görüldüğü üzere renk giderim verimini gösteren yalnızca görünür bölgedeki absorbans düşüşleri yanında UV bölgesindeki absorbans azalmaları da reaksiyon sırasında oluşan yan ürünlerin de zamanla giderildiğini göstermiştir.



Şekil 7.14. Heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde absorbands spektrumu

### 7.3.2.2. Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi

Homojen foto-Fenton oksidasyon proseslerinde renk giderimindeki ara ürünlerin görülmesi ve araştırılması amacıyla, 35°C sıcaklıkta, 1g/L Fe<sup>+3</sup>-Z, 15mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda, pH 6.8'de, ve 500mL tekstil fabrikası banyo boyama atıksuyu numunesinde UV-A lamba ile deneme yapılmıştır. Numuneler 15 dakikada bir alınarak UV-vis Spektrofotometrede absorbands spektrum eğrileri çıkarılmıştır.



Şekil 7.15. Homojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde absorbands spektrumu

Şekil 7.15. den de anlaşılacağı gibi heterojen prosese benzeri biçimde yan ürünlerin de giderildiği görülmektedir. Ancak homojen proseslerde bu daha hızlı gerçekleşmektedir.

### 7.3.2.3 Heterojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde TOK Giderimi

Renk giderim veriminin yanında ortamda oluşan yan ürünler de dahil tüm organik madde giderim veriminin araştırılması amacı ile çözeltinin TOK (Toplam Organik Karbon) değerleri standart metotlara göre ölçülmüş olup bulunan değerler aşağıdaki Tablo 7.1 de verilmektedir.

TOK verimleri UV-A ve UV-C lambaları ile yapılmış olan optimum deneme üzerinde araştırılmıştır.

**Tablo 7.1.**  $Fe^{+3}$ -Z Katalizörünün UV-A ve UV-C ortamında TOK analiz sonuçları

	(500mL numune, $1g/L Fe^{+3}$ -Z, 15mmol $H_2O_2$ , 35°C sıcaklık, pH 6.8)			
	UV-A		UV-C	
zaman(dk)	TOK (mg/L)	TOK Verimi (%)	TOK (mg/L)	TOK Verimi (%)
0	38.50	0.00	34.92	0.00
30	35.40	8.05	15.49	55.64
60	34.90	9.35	4.23	87.89
90	34.50	10.39	2.33	93.33
120	25.00	35.06	2.30	93.41
150	21.00	45.45	1.97	94.36

Tablo 7.1 den görüldüğü üzere absorbans verilerindeki azalmaya paralel olarak aynı şekilde Toplam Organik Karbon giderim veriminin de gerçekleştiği görülmüştür.

### 7.3.2.4. Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Prosesinde Mineralizasyon

$Fe^{3+}$  iyonu homojen olarak çözeltiye katılarak TOK (Toplam Organik Karbon) değerleri standart metotlara göre ölçülmüş olup bulunan değerler aşağıdaki Tablo 7.2 de verilmektedir.

**Tablo 7.2.**  $Fe^{+3}$  homojen katalizörünün UV-A ve UV-C ortamında TOK analiz sonuçları

zaman (dk)	(500mL numune, $1g/L Fe^{+3}$ , 15mmol $H_2O_2$ , 35°C sıcaklık, pH 6.8)			
	UV-A		UV-C	
	TOK (mg/L)	TOK Verimi (%)	TOK (mg/L)	TOK Verimi (%)
0	36.22	0.00	34.11	0.00
15	16.74	53.78	7.59	77.75
30	11.95	67.01	4.12	87.92
45	8.76	75.81	3.98	88.33
60	6.97	80.76	3.54	89.62
75	4.89	86.50	3.37	90.12
90	4.88	86.53	2.86	91.62
105	4.80	86.75	2.66	92.20
120	4.50	87.58	2.36	93.08

Tablo 7.2 den görüldüğü üzere absorbans verilerindeki azalmaya paralel olarak homojen proseste, heterojen prosese nazaran daha hızlı Toplam Organik Karbon giderim veriminin gerçekleştiği görülmüştür.

## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 8.1. Sonuç

Heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde, bir tekstil fabrikasından temin edilen banyo boyama atıksuları kullanılarak, UV-A dalga boyu eşliğinde bu atıksu çözeltilerinden renk giderim verimi çalışılmıştır. Işık kaynağı olarak enerji verimliliği açısından güneş ışığı spektrumunda yer alan UV-A dalga boyundaki lambaların kullanılmasının önem taşıması açısından UV-A lamba tipi tercih edilmiştir.

Heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde yapılan renk giderim verimi çalışmalarında,  $Fe^{+3}$  iyonu ile modifiye edilmiş zeolit katalizörü miktarı (1g/L  $Fe^{+3}$ -Z) sabit tutulmuş ve denemeler UV-A ışığı altında yapılmıştır. Sıcaklığın etkisini incelemek üzere; 25°C-30°C-35°C-40°C de çalışmalar yapılmış ve optimum sıcaklık 35°C olarak bulunmuştur. Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) konsantrasyon denemeleri, 15mmol-20mmol-30mmol-40mmol  $H_2O_2$  kullanılarak dört farklı konsantrasyonda çalışılmış ve optimum renk giderim verimi 15mmol hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) konsantrasyonu kullanılarak elde edilmiştir. pH değişiminin renk giderim verimine etkisini incelemek üzere pH 2 – pH 3 – pH 4 – pH 9 da ayrıca numunenin kendi pH'ı 6.8 de çalışılmış ve optimum pH numunenin kendi pH'ı olan 6.8 olarak seçilmiştir. Belirlenen optimum şartlar altında heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde optimum renk giderim verimi %74.7 olarak bulunmuştur.

Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin renk giderim verimine etkisi araştırılmış, yapılan tekrar denemelerinde verimin düştüğü gözlenmiştir. Bu ise, gerçek tekstil atıksu karakterizasyonunun, katalizör yüzeyinde olumsuz etkisi olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

Heterojen ve homojen foto-Fenton prosesler renk giderim verimleri; UV-A, UV-C lamba kullanılarak ve ışıksız ortamda mukayese edilmiştir. Homojen prosesin daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Homojen foto-Fenton prosesinde, UV-A ışığı ile en yüksek renk giderim verimi (%98.2) elde edilmiştir. Heterojen foto-Fenton oksidasyon renk giderim verimlerinin homojen prosese kıyasla daha düşük kaldığı



görülmektedir. Heterojen foto-Fenton prosesinde, ışısız ortamda en düşük renk giderim verimi (%23.4) görülmüştür. Bu yüzden, homojen foto-Fenton prosesleri ortamda  $Fe^{+3}$  iyonunun serbest olarak bulunması nedeniyle hızlı gerçekleştiği ve katalizör yüzeyindeki  $Fe^{+3}$  iyonunun reaksiyona etkisinin ise daha yavaş olduğu düşünülmektedir.

Heterojen ve homojen foto-Fenton prosesler ayrıca renk giderimindeki ara ürünlerin görülmesi ve araştırılması amacıyla karşılaştırılmıştır. UV-vis Spektrofotometre'den alınan absorbans spektrum eğrileri kıyaslandığında heterojen ve homojen proseslerin her ikisinde de yan ürünlerin de giderildiği görülmektedir. Ancak homojen proseslerde bu daha hızlı gerçekleşmektedir.

Heterojen ve homojen foto-Fenton prosesler, renk giderim veriminin yanında ortamda oluşan yan ürünler de dâhil tüm organik madde giderim verimi karşılaştırılmıştır. Bunun için TOK (Toplam Organik Karbon) değerleri standart metotlara göre ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, absorbans verilerindeki azalmaya paralel olarak homojen proseste, heterojen proseze nazaran daha hızlı Toplam Organik Karbon giderim veriminin gerçekleştiği görülmüştür.

## 8.2. Öneriler

- ❖ Farklı endüstrilerden alınan renkli atıksular için, heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde organik madde giderim verimlerinin araştırılması.
- ❖ Heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde yapay ışık yerine, güneş ışığı kullanılarak organik madde giderim verimlerinin araştırılması.
- ❖ Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak heterojen foto-Fenton oksidasyon parametrelerinin ve uygulaması yapılan arıtım sisteminin organik madde giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesi.
- ❖ Heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde katalizör üzerine yüklenecek farklı iyon tipleri kullanılarak organik madde giderim verimlerinin araştırılması.
- ❖ Farklı iyon ve iyon karışımlarının zeolit üzerine, farklı şartlar ve konsantrasyonlar kullanılarak yükleme yapılması ve zeolit üzerindeki yüklü miktarların oksidasyon prosesini ne kadar etkilediğinin araştırılması.
- ❖ Heterojen foto-Fenton oksidasyon prosesinde katalizör olarak farklı minerallerin kullanılması ile organik madde giderim verimlerinin araştırılması.
- ❖ Bu tip heterojen foto-Fenton oksidasyon proseslerinin diğer fotokatalitik proseslerle verim karşılaştırılmasının araştırılması.

## KAYNAKLAR

- [1] Reid R., Go gren-a sound business decision (part I). J. Soc. Dyers Color., 103-112 (5), 1996.
- [2] Kalliala E., Talvenmaa P., Environmental profile of textile wet processing in Finland, *Journal of Cleaner Production*, 8 (2), 143-154, 2000.
- [3] Xu X.-R., Li H.-B., Wang W.-H., Gu J.-D., Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process, *Chemosphere*, 57 (7), 595-600, 2004.
- [4] Chang D.-J., Chen, I.-P., Chen M.-T., Lin, S.-S., Wet air oxidation of a reactive dye solution using CoAlPO<sub>4</sub>-5 and CeO<sub>2</sub> catalysts, *Chemosphere*, 52 (6), 943-949, 2003.
- [5] Cooper, P., Removing Colour From Dyehouse Waste Waters—A Critical Review of Technology Available, *JSDC*, 109(3), 97-100, 1993.
- [6] O'Neill C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Lourenço N.D., Pinheiro H.M., and Dele W., Colour in Textile Effluents-Sources, Measurement, Discharge Consents and Simulation: A Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1009-1018, 1999.
- [7] Anış P. ve Eren H.A., Boyahane atıksularından rengin uzaklaştırılmasında uygun teknolojilerin gözden geçirilmesi, *Tekstil Terbiye & Teknik*, 3(31), 74-79, 1998.
- [8] Pala, A., , Tekstil atıksularının istatistiksel karakterizasyonu ve kaynakta renk giderim çalışmaları, İTÜ. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 15-27, İstanbul, 3-5 Haziran 1998.

- [9] Barlas, H., Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi, Türkiye’ de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, 14-15 Ekim Gebze YTE., 576-585, 1999.
- [10] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Yayımlandığı Resmi Gazete, Sayı: 25687, Tarih 31 Aralık Cuma 2004.
- [11] Correia V.M., Stephonson T. and Judd S.J., Characterisation of textile wastewaters-a review, *Environmental Technology*, 15, 917-929, 1994.
- [12] Cooper, J., Overview of the effect of environmental legislation on the UK textile wet processing industry. *J. Soc. Dyers Color* 108, 176-182, 1992.
- [13] Pierce, J., Colour in textile effluents ± the origins of problem. *J. Soc. Dyers Color* 110, 131-133, 1994.
- [14] Venceslau, M.C., Tom, S., Simon, J.J., Characterization of textile wastewater - a review. *Environmental Technology* 15, 917-929, 1994.
- [15] Vendevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W., Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 72, 289-302, 1998.
- [16] Azbar N., Yonar T., Kestioglu K., Comparison of various advanced processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, 55 (1), 35-43, 2004.
- [17] Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, *İ.T.Ü. Yayınları*, İstanbul, 1996.

- [18] Turabik M. ve Kumbur H., Sulu Çözeltilerden Bazı Azo Boyaların Bentonit Kili Kullanımı ile Giderilmesi, 8. *Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 2002.*
- [19] Arslan İ., Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, *Submitted to the Institute of Environmental Sciences in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogazici University, İstanbul, 2000.*
- [20] Shereve R. N., ve Brink J. A., Kimyasal Proses Endüstrileri, Washington State Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 1985.
- [21] Reife A., Freeman, S., Environmental Chemistry of Dyes and Pigments, John Wiley&Sons, Inc., Kanada, 1996.
- [22] Başer İ., İnancı Y., Boyar Madde Kimyası, *MÜ Döner Sermaye İşletmesi Matbaası, İstanbul, 1990.*
- [23] Toröz İ. , Altay A. , Turan M. , Kınacı C. , Demir A. , İstanbul'da Tekstil Endüstrisinin Atıksu Miktar ve Özellik Yönünden Değerlendirilmesi, *İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 29-35, 1998*
- [24] Galindo C., Jacques P., Kalt, A., Photochemical and Photocatalytic Degradation of an Indigoid Dye: A Case Study of Acid Blue 74 (AB74), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 141, 47-56, 2001
- [25] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in Textile Industry, 2003.
- [26] Şentürk E. , Dispers Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Giderimi Yük. Lis. Tezi, *GYTE Çevre Müh. A.B.D. , Gebze, 2004.*

- [27] Robinson T., McMullan G., Marchant R. and Nigam P. , Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255, 2001.
- [28] Yeh R.Y., Hung Y.T., Liu R.L.H, Chiu H.M., Thomas A., Textile Wastewater Treatment with Activated Sludge and Powdered Activated Carbon, *International Journal of Environmental Studies*, 59, 607-622, 2002.
- [29] Machenbach I., Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, *Membrane Technology*, 96, 7-11, 1998.
- [30] Rozzi A., Antonelli M. and Arcari M., Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse, *Water Science and Technology*, 40 (4-5), 409-416, 1999.
- [31] Van der Bruggen B., Curcio E., Drioli E., Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology, *Journal of Environmental Management*, 73, 267-274, 2004.
- [32] Socha K., Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-56, 1991.
- [33] Kang, S.F. and Chang, H.M., Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, *Water Science and Technology*, 36 (12), 215-222, 1997.
- [34] Linsebigler A.L., Lu G., Yates Jr. J.T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758, 1995.
- [35] Strickland A.F. and Perkins W.S., Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15, 1995.

- [36] Perkins W.S., Walsh W.K., Reed I.E. and Namboodri C.G., A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37, 1995.
- [37] Wu J. and Wang T., Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, *Water Research*, 35(4), 1093-1099, 2001.
- [38] Slokar Y. M. and Marechal A.M.L., Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356, 1998.
- [39] Tünay O., Kabdaslı I., Eremektar G. ve Orhon D., Color Removal From Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 9-16, 1996.
- [40] Gouvêa C.A.K. , Wypych F. , Moraes S.G. , Durán N. , Nagata N. , Peralta-Zamora P. , Semiconductor – Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution, *Chemosphere*, 40, 433-440, 2000.
- [41] Swamy J., Ramsay J.A., The Evaluation of White Rot Fungi in the Decoloration of Textile Dyes, *Enzyme and Microbial Technology*, 24, 3-4, 130-137, 1999.
- [42] Ihara I., Kanamura K., Shimada E., et.al., High Gradient Magnetic Separation Combined With Electrocoagulation and Electrochemical Oxidation for the Treatment of Landfill Leachate, *Ieee Transactions On Applied Superconductivity*, 14-2, 1558-1560, 2004.
- [43] Şensoy M.T., Sürekli akış kontrollü bir elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, *GYTE Çevre Müh. A.B.D.* Gebze, 2008.
- [44] Sekerci S, Çerezci O., Çevremizdeki Radyasyon ve Korunma Yöntemleri, *B.Ü. Yayınları*, 42-45, 1997.

- [45] The International Commission on Illumination – CIE- <http://www.cie.co.at>, Methods of Characterization and Calibration of Broad-Band UV Radiometers, CIE TC2-47.
- [46] Oller I. ,Gernjak W. ,Maldonado M. I. ,Fernández-Ibáñez P. ,Blanco J. , Sánchez-Pérez J. A. and Malato S., Photocatalytic Treatment of Dimethoate by Solar Photocatalysis at Pilot Plant Scale, *Environmental Chemistry Letters*,118-121, 2005.
- [47] Pichat P. , Vannier S. ,Dussaud J. , and Rubis J-P.,Field Solar Photocatalytic Purification of Pesticides-Containing Rinse Waters from Tractor Cisterns Used for Grapevine Treatment, *Solar Energy*, 77, 533–542, 2004.
- [48] Serge Chironi, Amadeo Fernandez-Albal, Antonio Rodriguez and Eloy Garcia-Calvo,Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-art PII, *Water Res.* 34(2), 366-377, 2000.
- [49] Fung P.C. , Huang Q. , Tsui S.M. , Poon C.S. , Treatability Study of Organic and Colour Removal in Desizing/Dyeing Waste Water by UV/US System Combined with Hydrogen Peroxide, *Fourth International Symposium on Waste Manengment Problems in Agro-Industries, İstanbul*, 37-44, 1998.
- [50] Arslan Alaton İ. ve Gürses F., Penisilin Prokain G., Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton –Benzeri ve Foto-Fenton –Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, *SKKD* cilt 14, sayı:1, 11-16, 2004.
- [51] Auguliario, V., Davi E., Palmisano L., Schiavello M., Sclafani A., Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion, *Applied Catalysis*, Volume 65, Issue 1, Pages 101-116,1990.
- [52] Lin S.H. and Peng C.F. , Treatment of Textile Waswater by Electrochemical Method, *Water Res.*, 28, 277-282, 1994.



- [53] Parsons S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, Cornwall, UK, 86-96, 2004.
- [54] Burrows HD, Canle LM, Santaballa JA, Stenken S, Reaction pathways and mechanism of Photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 67, 71-108, 2002.
- [55] Leach M.R., *Lewis Acid/Base Reaction Chemistry*, Meta-Synthesis, Brighton, 1999.
- [56] Sai Wei Lam, Ken Chiang, Tuti Mariana Lim, Rose Amal, Gary K.-C. Low, The Role of Ferric Ion in the Photochemical and Photocatalytic Oxidation of Resorcinol, *Journal of Catalysis*, Volume 234, Issue 2, Pages 292-299, 2005.
- [57] Serpone N., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons, *Photocatalysis Web Edition*, 2005.
- [58] Chu W., Chan K.H., Kwan C.Y., Lee C.K., The System Design of UV-Assisted Catalytic Oxidation Process—degradation of 2,4-D, *Chemosphere*, 57, 171–178, 2004.
- [59] Raquel F., Nogueira P., Alam G. Trov O., Daniela F., Mod\_Solar Photodegradation of Dichloroacetic Acid and 2,4-dichlorophenol Using an Enhanced Photo-Fenton Process, *Chemosphere*, 48, 385–391, 2002.
- [60] Hamlin J.D., Phillips D.A.S., Whiting A., UV/Visible Spectroscopic Studies of the Effects of Common Salt and Urea upon Reactive Dye Solutions, *Dyes and Pigments*, *Chemosphere*, 41, 137-142, 1999.
- [61] Prof. Dr. Ç. Algüneş, Radyasyon Biyofiziği, *Trakya Üniversitesi Rektörlüğü Yayınları No:51, Edirne*, 2002
- [62] VanLoon G.W. ,Duffy S.L. ,*Environmental Chemistry, A Global Perspective*, Oxford University Press, Oxford, 2000.

- [63] A.D. Ryer, Light Measurement Handbook Technical Publications Department, *International Light Inc.*, Newburyport, MA, USA, 1997.
- [64] Scandola F., Balzani V., Interaction between light and matter. Photochemistry, Ch 2, 9-44, 1988.
- [65] Kase W., Göpel W., Hesse J., Zemel J.N., Fundamental and Limitation of Optical Radiation Measurements in Sensors, Vol.6, VCH, *Weinheim*, 1992.
- [66] Anonymous, Guidelines for safe warehousing for pesticides, Gifap, 1988.
- [67] Herrmann J-M., Guillard C., Photocatalytic Degradation of Pesticides in Agricultural Used Waters, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series IIC-Chemistry* 3 (6) 417–422, 2000.
- [68] Ollis D.F., Photocatalysis and Environment Trends and Applications, *In Schiavello M (Editor), Kluwer Academic, Dordrecht.*, 663, 1998.
- [69] Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacopy W.A., Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction. Toward an Understanding of Its Killing Mechanism, *Applied and Environmental Microbiology*, 65(9), 4094-4098, 1999.
- [70] Matthews R.V., Photocatalysis in Water Purification. Problem and Prospects in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, *Elsevier Science Publishers*, 121-138, 1993.
- [71] Gottardi G. and Galli E., Natural Zeolites, Mineral and Rock, Springer Verlag, 18, 409 p., 1985.
- [72] Bhatia S., Zeolite Catalysis: Principles and Applications, Chapter 2, CRC Pres, Inc. Boca Raton, Florida, 1989.
- [73] Dyer A., An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley, 149 p., 1988.

- [74] Kaya A., Durukan S., Ören A. H., Yükselen Y., Bentonit-Zeolit Karışımlarının Mühendislik Özelliklerinin Belirlenmesi İMO Teknik Dergi, 3879-3892, Yazı 256, 2006.
- [75] Altan A. , Altan Ö. , Alçıçek A. , Nalbant M. ve Akbaş Y. ,Tavukçulukta Doğal Zeolit Kullanımı I., Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt. 35, No.1-2-3, , s. 9-16, ISN 1018-6651, İzmir,1998.
- [76] Doğan H. , Doğal ve Sentetik Zeolitler ve Uygulama Alanları, Bor Teknolojileri ve Mineraller Grubu, *TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi*, 2003.
- [77] Esenli F. ve Özpeker I. , Gördes Çevresindeki Neojen Havzanın Zeolitik Diyajenezi ve Hoylandit-Klinoptilolitlerin Minerolojisi, *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni*, 8, 1-18,1993.
- [78] DPT Sekiz Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001.
- [79] [www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/zeolit.htm](http://www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/zeolit.htm)
- [80] U. Köktürk, Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bornova, İzmir 1995*.
- [81] Ayaz Z. , 21. Yüzyılın Hammaddesi: Zeolit 1.Sayı, Ocak - Mart 2004.
- [82] Ataman G., Batı Anadolu Zeolitleri Oluşumları. *Yerbilimleri*, 3, 85-94, 1997.
- [83] Andreozzi R., Caprio V., Insola A. and Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59, 1999.

- [84] Zollinger, Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1991.
- [85] Lin S.H., Lai C.L., Kinetic Characteristics of Textile Wastewater Ozonation Infludized and Fixed Activated Carbon Beds, *Water Research*, 34, 3, 763-772, 2000.
- [86] Chen G.H., Lei L.C., Hu X.J., Yue P.L., Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 31, 1, 71-76, 2003.
- [87] Standfford U. , Gray K.A. , Kamat P.V. , Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Halophenols and Related Model Compounds, *HCR Advanced–Education Rev., Het. Chem. Rev.*, 3, 77-104, 1996.
- [88] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical Proccses for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93:671-698, 1993.
- [89] Bolton J.R., Bircher K.G., Tumas W., Tolman C.A., Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric and Solar Driven Systems, *Pure Appl. Chem.*, 73,(4): 627-637, 2001a.
- [90] Bolton J.R., Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences inc., Edmonton, Canada, p.40.,2001b.
- [91] Poullos I., Tsachpinis I., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 349–357, 1999.
- [92] Qu P., Zhao J., Shen T., Hidaka H., TiO<sub>2</sub> – Assisted Photodegradation of Dyes: A Study of Two Competitive Primary Processes in the Degradation of RB in an Aqueous TiO<sub>2</sub> Colloidal Solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129, 257- 268, 1998.

- [93] Chamarro E., Marco A. ve Espluga, S., Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Research*, 35, 4, 1047-1051, .2001.
- [94] Pignatello J. J., Dark and photoassisted Fe<sup>+3</sup> - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environment Science and Technology*, 26, 944-951, 1992.
- [95] Snell, F. D. ve Ettre, L. S., *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, 14, Interscience, New York, 1971.
- [96] Bidga R. J., Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, 91, 12, 62-66, 1995.
- [97] Akyol A. , Yatmaz H.C. , Bayramoğlu M, Photocatalytic Decolorization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO Suspensions, *Applied Catalysis B: Environ.*, 54, 19-24, 2004.
- [98] Neamtu M. Zaharia C., Catrinescu C., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A., Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye *Procion Marine H-EXL*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, 287–294, 2004.
- [99] De Laat J., Gallard H., Ancelin S., Legube B., Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and Fe(II) or Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Chemosphere*, 39 (15), 2693-2706, 1999.
- [100] Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor : influence of operational parameters and mineralization products, *Journal of Hazardous Materials* 118(1-3):155-160, 2005.
- [101] Hsueh C.L., Huang Y.H., Wang C.C., Chen C.Y., Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere*, 58 ,1409–1414, 2005.

- [102] De A.K., Chaudhuri B., Bhattacharjee S., Dutta B.K., Estimation of OH• Radical Rate Constant for Phenol and Chlorinated Phenols using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photo Oxidation, *J.Hazard Mat.B* 64:91-104, 1999.
- [103] Glaze, W. H., Drinking-Water Treatment with Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224-230, 1987.
- [104] Arslan I., Akmehmet Balcioglu I. and Bahnemann D.W., Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A Processes, *Dyes and Pigments*, 47, 207-218, 2000.
- [105] Zhou H. and Smith D. W., Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ.Eng. Sci.*, 1, 247-264, 2002.
- [106] Peyton G. R. and Glaze W. H., Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 761-767, 1988.
- [107] Kabayev M., Kazakeviciute G., Plasma and UV Excimer Treatment of Textile Materials, COST 628 meeting, Bucharest, 2005.
- [108] Crittenden J. C., Hu S., Hand D.W. and Gren S. A. A., Kinetic Model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor, *Water Research*, 33, 2315-2328, 1999.
- [109] Benitez E. J., Beltran-Heredia J., Acero R. L. and Gonzalez T., Degradation of Protocatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Radiation, *Water Res.*, 30, 1597-1604, 1996.
- [110] Meshko V., Markorska L., Mincheva M., Rodrigues A. E., Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite, *Water Res.* 35 (14): 3357-3366, 2001.

- [111] İnce O., İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, S.:109-118, İstanbul, 1990.
- [112] Kural E., Yük. Lis. Tezi, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, 2000.
- [113] Rodger J.D., Bunce N.J., Electrochemical Treatment of 2,4,6-Trinitrotoluene and Related Compounds, *Environ. Sci. Technol* 35:406-410, 2001.
- [114] Keskinler B., Çakıcı A., Yıldız E., Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları, Sayı No:35, Erzurum, 1994.
- [115] ANONİM, “Advanced Photochemical Oxidation Process”, Handbook, US. EPA, 1998, Washington, DC
- [116] Herrmann J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, *Catalysis Today*, 53, 115-129, 1999.
- [117] Baldrian P., Merhautova V., Gabriel J., Nerud F., Stopka P., Hruby M., Benes M.J., Decolorization of Synthetic Dyes by Hydrogen Peroxide with Heterogeneous Catalysis by Mixed Iron Oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 66:258–264, 2006.
- [118] Zhang Y., Dou X., Liu J., Yang M., Zhang L., Kamagata Y., Decolorization of Reactive Brilliant Red X-3B Heterogeneous photo-Fenton Reaction Using an Fe-Ce Bimetal Catalyst, *Catalysis Today* 126: 387-393, 2007.
- [119] Nishtar Nishad, Fathima Rathinam Aravindhan, Jonnalagadda Raghava Rao, Balachandran Unni Nair, Dye House Wastewater Treatment Through Advanced Oxidation Process Using Cu-exchanged Y Zeolite: A Heterogeneous Catalytic Approach, *Chemosphere* 70: 1146-1151, 2008.

- [120] Garcia J. C., Oliveira J. L., Silva A. E. C., Oliveira C. C., Nozaki J. and de Souza N. E., Comparative Study of the Degradation of Real Textile Effluents by Photocatalytic Reactions Involving UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Systems, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105-110, 2007.
- [121] Tekbaş M., Yatmaz H.C., Bektaş N., Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 594–602, 2008.
- [122] Papić S., Vujević D., Koprivanac N., Šinko D., Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1137–1145, 2009.
- [123] Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri, Eugene W. Rice, Arnold E. Greenberg, Standard Methods For The Examination of Water & Wastewater, *Centennial Edition*, 2005.
- [124] Data Sheet For Philips.
- [125] Bektaş N., Kara S., Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies, *Separation and Purification Technology* 39, 189–200, 2004.



## ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Aydın/Söke’de doğmuştur. İlköğrenimini Söke, orta öğrenimini Şanlıurfa’da tamamlamıştır. Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü lisans programını 1997 yılında derece ile bitirmiştir. 1997 yılından itibaren Antalya ve İstanbul’da çeşitli özel kuruluşlarda Çevre Mühendisi olarak görev yapmıştır. 2007 yılının güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Halen bu bölümde Yüksek Lisans öğrenimine devam etmekte olup aynı zamanda SİO Çevre Müh. Müş. San. ve Tic. Ltd. Şti.’nde Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.