

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

**MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN SES ÖTESİ
DALGALARLA ARITILMASI**

Emine YILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Serap FINDIK**

**Ağustos 2014
ÇORUM**

Emine YILMAZ tarafından hazırlanan “ Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ses Ötesi Dalgalarla Arıtılması ” adlı tez çalışması 21.07.2014 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği /oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans /~~Doktora~~ tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ayşe TOSUN

Yrd. Doç. Dr. Serap FINDIK

Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 25.07.2014. tarih ve 2014/02...sayılı kararı ile Emine YILMAZ’ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans /~~Doktora~~ derecesi alması onanmıştır.


Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Emine YILMAZ

MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN SES ÖTESİ DALGALARLA ARITILMASI

Emine Yılmaz

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2014

ÖZET

Atıksu içinde bulunan kirleticiler önemli çevre sorunları oluşturmaktadır. Bu kirleticilerin uygun yöntemlerle zararsız hale getirilmesi ya da yok edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla ileri oksidasyon yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. İleri oksidasyon yöntemlerinin dayandığı temel hidroksil radikallerinin üretilmesi ve kirleticilerin oksitlenerek parçalanmasıdır. O_3 , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/UV , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon, fotokataliz gibi yöntemler yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan ileri oksidasyon yöntemleridir. Bu çalışmada, Orta Karadeniz Bölgesinde bulunan bir maya fabrikasının biyolojik arıtma tesisinin giriş ve çıkışından alınan atıksu kullanılmıştır. Sonokimyasal ve fotokimyasal yöntemlerle atıksuda renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi incelenmiştir. Ses ötesi dalgalar (ultrases) 20kHz frekansa sahip ultrasonik homojenizatör ile sağlanmıştır. Ultraviole ışınları ise 254 nm dalga boyuna sahip UV lamba ile sağlanmıştır. Katalizör olarak TiO_2/ZnO seçilmiştir. Çalışmada pH, sıcaklık, katalizör karışım oranı, katalizör hazırlama yöntemi, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, katalizör miktarı gibi parametrelerin KOİ ve renk giderimine etkisi incelenmiştir. 4:1 ($TiO_2: ZnO$) karışım oranına sahip, 700 °C' de, 60 dk kalsine edilmiş katalizör her iki yöntem için en iyi sonucu vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ultrases, UV, Maya Endüstrisi Atıksuyu, Renk Giderimi, Sonokimya, Fotokimya, KOİ

TREATMENT OF A BAKER'S YEAST INDUSTRY EFFLUENT WITH ULTRASOUND

Emine YILMAZ

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2014

ABSTRACT

Pollutants in wastewater constitute significant environmental problems. These pollutants must be destroyed or made ineffective with proper methods. For this purpose, advanced oxidation processes are widely used. The aim of advanced oxidation processes is to produce •OH radicals and oxidizing of pollutants. Advanced oxidation processes like O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, Fenton, photo-Fenton, sonochemical oxidation, photocatalysis produce radicals which have high oxidizing capacity. In this study baker's yeast effluent was used. It was supplied from a yeast factory which is located in the north of Turkey. Wastewater was collected before and after biological treatment. By using sonochemical and photochemical processes decolorization and chemical oxygen demand (COD) removal of wastewater were investigated. Ultrasound was supplied from ultrasonic homogenizer. Its operating frequency is 20 kHz. Ultraviolet light is supplied with UV lamp which has 254 nm wavelength. TiO₂/ZnO was chosen as catalyst. In this study, effect of some parameters like pH, temperature, molar ratio of catalyst, catalyst preparation method, calcination temperature and time, catalyst amount on decolorization and COD removal were investigated. TiO₂:ZnO catalyst which has 4:1 molar ratio, calcined at 700 °C and 60 min gave best result for both methods.

Keywords: Ultrasound, UV, Baker's Yeast Industry Effluent, Decolorization, Sonochemistry, Photochemistry, COD.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca göstermiş olduğu yakın ilgi ve desteğinden dolayı değerli danışmanım Yrd.Doç.Dr. Serap FINDIK'a teşekkürlerimi sunarım. Manevi desteği için Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ'a ve çalışmalarım süresince atıksu temin ettiğimiz ÖZMAYA SANAYİ A.Ş. fabrika müdürü, mühendisleri ve çalışanlarına özellikle Türev Ürünler İşletme Şefi Ayhan ÇELİK'e teşekkür ederim.

Göstermiş oldukları ilgiden dolayı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına teşekkür ederim.

Hitit Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine MUH19004.13.002. nolu projeye verdiği destekten dolayı teşekkür ederiz.

İlgi ve desteğiyle her zaman yanımda olan Melih GİRAY'a, kuzenim Semra ERBİR ve Ayşe REDJEB'e dostlarım Esin GÜVEN, Kıymet CİDAL, Ezgi TÜRER ve laboratuvar çalışma arkadaşlarım Emel ÇALIŞKAN ve Didem ILDIRAR'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan çok değerli annem Leyla YILMAZ'a babam Ali YILMAZ'a içtenlikle teşekkür ediyorum ve bu yüksek lisans tezini çok sevgili aileme ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZET.....	İV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
RESİMLER DİZİNİ.....	XV
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. ATIKSU VE ATIKSU ARITMA YÖNTEMLERİ.....	4
2.1. Fiziksel Arıtma Prosesleri.....	5
2.2. Biyolojik Arıtma Prosesleri.....	5
2.3. Kimyasal Arıtma Prosesleri.....	6
2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	6
2.4.1. İOP' nin su ve atıksu arıtımında uygulamaları.....	7
2.4.2. İOP verimini etkileyen su kalitesi parametreleri.....	9
2.4.3. İOP'lerin sınıflandırılması.....	10
2.5. Ultrases İle Atıksu Arıtımı.....	16
2.5.1. Tanım.....	16
2.5.2. Ultrasesin kullanım alanları.....	17
2.5.3. Ultrases dalgalarının elde edilmesi.....	18
2.5.4. Ultrases prosesinin mekanizması.....	21

2.5.5. Ultrases prosesinin atıksu arıtımında gerçekleştirdiği reaksiyonlar.....	25
2.6. Ultraviole Işın İle Atıksu Arıtımı.....	28
2.6.1. UV ışık yoğunluğu etkisi.....	29
2.6.2. Yarı iletkenlerin bağ yapısı ve bağ boşluk enerjisi.....	32
2.6.3. Fotokataliz.....	35
2.6.4. US ve UV içeren ileri oksidasyon prosesleri.....	43
2.7. Maya Endüstrisi Ve Atıksu Arıtım Teknolojileri.....	43
2.7.1. Maya.....	43
2.7.2. Kullanılan hammadde ve ürünler.....	44
2.7.3. Maya üretim prosesi.....	45
2.7.4. Maya atıksularının özellikleri ve arıtım teknolojileri.....	46
2.8. Maya ve Fermantasyon Endüstrisi Atıksuyu ve Çeşitli Kirleticiler İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	50
3. MATERYAL VE METOD.....	58
3.1. Malzemeler.....	58
3.2. Cihazlar.....	58
3.3. Katalizör Hazırlanması.....	59
3.4. Deneysel Çalışma.....	60
3.5. Renk Giderim Yüzdesinin Hesaplanması.....	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	64
4.1. Biyolojik Arıtma Girişinden Alınan Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases İle Arıtılması.....	64
4.1.1. Sıcaklık etkisi.....	64
4.1.2. pH etkisi.....	68

4.1.3. TiO ₂ /ZnO karışım oranının etkisi.....	72
4.1.4. Katalizör hazırlamada ultrasese maruz bırakılma süresinin etkisi	76
4.1.5. Kalsinasyon sıcaklığı etkisi.....	79
4.1.6. Kalsinasyon süresi etkisi.....	85
4.1.7. Katalizör miktarı etkisi.....	88
4.2. Biyolojik Arıtma Çıkışından Alınan Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases İle Arıtılması.....	92
4.2.1. pH etkisi.....	92
4.2.2. Katalizör miktarı etkisi.....	93
4.3. Biyolojik Arıtma Girişinden Alınan Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultraviole İle Arıtılması.....	95
4.3.1. Hacim etkisi.....	96
4.3.2. pH etkisi.....	98
4.3.3. Kalsine sıcaklığı etkisi.....	101
4.3.4. Kalsine süresi etkisi.....	104
4.3.5. Katalizör miktarı etkisi.....	106
4.4. Biyolojik Arıtma Girişinden Alınan Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ve Ultraviole Kombinasyonu İle Arıtılması.....	109
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	111
KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ.....	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İleri oksidasyon proseslerinin oksidasyon potansiyelleri.....	7
Çizelge 2.2. İleri oksidasyon proseslerinde bazı reaksiyon mekanizmaları... ..	15
Çizelge 2.3. UV ışın kullanılabilirliği.....	30
Çizelge 2.4. Yaygın yarı iletken fotokatalizörlerin pH 1’de sulu çözeltideki band konumları	39
Çizelge 2.5. Maya atıksuyu karakterizasyonunda bulunan kirletici parametreler .	48
Çizelge 2.6. Maya üretimi atıksuyu özellikleri.....	49
Çizelge 2.7. Maya üretimi atıksuyu karakteristik değerleri.....	49
Çizelge 2.8. Maya üretimi atıksuyu deşarj limitleri.....	50
Çizelge 3.1. Maya üretimi atıksuyu özellikleri.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atıksu arıtım yöntemleri.....	5
Şekil 2.2. Atıksu arıtımı için İOP uygulamaları.....	8
Şekil 2.3. İOP sınıflandırılması.....	11
Şekil 2.4. Transduser şekli.....	19
Şekil 2.5. a) Boynuz tipi ultrason reaktörü b) Durağan dalga tipi ultrason reaktör.....	20
Şekil 2.6. Kavitasyon olayının etkisi.....	21
Şekil 2.7. Kavitasyon şekilleri.....	23
Şekil 2.8. Kavitasyon oyuğu içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	27
Şekil 2.9. Elektromanyetik spektrum içindeki UV ışınları.....	28
Şekil 2.10. UV ışın yoğunluğu.....	30
Şekil 2.11. Titanyum oksidin bağ yapısı.....	34
Şekil 2.12. Titanyum oksidin kristal yapıları.....	35
Şekil 2.13. Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler.....	37
Şekil 2.14. Bir yarı iletkenin uyarılması sonucu bandlarda gerçekleşen olaylar.....	38
Şekil 2.15. TiO ₂ yarı iletken partikülünün ışınlanmasıyla elektron-boşluk çiftinin oluşumu.....	40
Şekil 2.16. Elektron- boşluk yeniden birleşme prosesi.....	40
Şekil 2.17. UV ışığı kullanılarak ışınlanmış kirleticinin (P) oksidasyonu.....	41
Şekil 2.18. Maya üretim prosesi.....	46
Şekil 3.1. Ultrasonik homojenizator şematik görünümü.....	60
Şekil 4.1. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde sıcaklık	

etkisi.....	64
Şekil 4.2. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ gideriminde sıcaklık etkisi.....	67
Şekil 4.3. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde pH etkisi	69
Şekil 4.4. Maya endüstrisi atıksuyunda ultrasonik KOİ giderimine pH etkisi	71
Şekil 4.5. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine TiO ₂ /ZnO karışım oranının etkisi a) 30. dakika b) 60. dakika (Kalsinasyon sıcaklığı:500 °C, Kalsinasyon süresi:60 dakika, TiO ₂ /ZnO miktarı:0,2 g/l).....	73
Şekil 4.6. Katalizör hazırlanmasında ultrasese maruz bırakma süresinin renk giderimine etkisi a) 60. dakika b) 15. dakika (TiO ₂ /ZnO=4:1, Kalsinasyon sıcaklığı=500 °C, Kalsinasyon süresi=60 dakika, TiO ₂ /ZnO miktarı=0,2 g/l).....	77
Şekil 4.7. Katalizör hazırlanmasında ultrasese maruz bırakma süresinin KOİ üzerine etkisi (TiO ₂ /ZnO=4:1, Kalsinasyon sıcaklığı=500 °C, Kalsinasyon süresi=60 dakika, TiO ₂ /ZnO miktarı=0,2 g/l).....	79
Şekil 4.8. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde kalsinasyon sıcaklığının etkisi (TiO ₂ :ZnO=4:1, Kalsinasyon süresi=60 dakika, TiO ₂ :ZnO miktarı=0,2 g/l).....	80
Şekil 4.9. Maya Endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine kalsinasyon sıcaklığı etkisi(TiO ₂ :ZnO=4:1,Kalsinasyon süresi=60 dakika, TiO ₂ :ZnO miktarı=0,2 g/l).....	82
Şekil 4.10. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine kalsine süresinin etkisi (TiO ₂ :ZnO=4:1, Kalsinasyon sıcaklığı=700°C,TiO ₂ /ZnO=0,2 g/l).....	86
Şekil 4.11. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine kalsine süresi etkisi (TiO ₂ :ZnO=4:1, Kalsinasyon sıcaklığı=700 °C, TiO ₂ /ZnO miktarı=0,2 g/l).....	88
Şekil 4.12. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine katalizör miktarının etkisi (TiO ₂ :ZnO=4:1, Kalsinasyon sıcaklığı=700 °C, Kalsinasyon süresi=60 dakika).....	89
Şekil 4.13. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine katalizör miktarı etkisi (TiO ₂ :ZnO=4:1, Kalsinasyon sıcaklığı=700 °C, Kalsinasyon süresi=60 dakika).....	92
Şekil 4.14. Anaerobik arıtma çıkış suyunun ultrasonik renk gideriminde pH	

etkisi	93
Şekil 4.15. Anaerobik arıtım çıkış suyununda ultrasonik renk gideriminde katalizör miktarının etkisi ($\text{TiO}_2\text{:ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, Kalsinasyon süresi= 60 dakika).....	94
Şekil 4.16. Anaerobik arıtım çıkış suyununda ultrasonik KOİ giderimine katalizör miktarının etkisi ($\text{TiO}_2\text{:ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, Kalsinasyon süresi= 60 dakika).....	95
Şekil 4.17. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde hacim değişiminin etkisi.....	97
Şekil 4.18. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde pH etkisi	99
Şekil 4.19. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile KOİ gideriminde pH etkisi	101
Şekil 4.20. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde kalsinasyon sıcaklığı etkisi ($\text{TiO}_2\text{:ZnO}=4:1$, Kalsinasyon süresi= 60 dakika, $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ miktarı= $0,2\text{ g/l}$).....	102
Şekil 4.21. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde kalsinasyon süresinin etkisi ($\text{TiO}_2\text{:ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ miktarı= $0,2\text{ g/l}$).....	105
Şekil 4.22. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde katalizör miktarının etkisi ($\text{TiO}_2\text{:ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, Kalsinasyon süresi= 60 dakika).....	106
Şekil 4.23. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile KOİ gideriminde katalizör miktarının etkisi ($\text{TiO}_2\text{:ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, Kalsinasyon süresi= 60 dakika).....	108
Şekil 4.24. Maya endüstrisi atıksuyunda sonofotoliz yönteminin renk giderimine etkisi.....	109

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Ultrasonik homojenizator.....	61
Resim 3.2. a) Ultraviole prosesi b) Ultraviole lamba.....	63
Resim 4.1. 4:1 karışım oranına sahip TiO ₂ :ZnO katalizörlerin SEM görüntüleri a) 500 °C (ultrasonik banyo kullanılmadı) b) 500 °C (ultrasonik banyo kullanıldı).....	74
Resim 4.2. 4:1 karışım oranına sahip TiO ₂ :ZnO katalizörlerin SEM görüntüleri a) 300 °C b) 500 °C c) 700 °C.....	83

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
OH·	Hidroksil radikali
<i>hν</i>	UV enerjisi
P	Kirletici
e	Elektron
h	Değerlik band boşluğu
)))	Ultras ses dalgası
Kısaltmalar	Açıklama
İOP	İleri oksidasyon proses
US	Ultras ses
UV	Ultraviyole
VUV	Vakum ultraviyole
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
DOM	Doğal organik madde
THM	Trihalometanlar
AKM	Askıda katı madde
TOK	Toplam organik karbon
EK	Elektrokoagülasyon
ÇOK	Çözünmüş organik karbon
ÖA	Özgün absorpsiyon
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
OY	Optik yoğunluk
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TEM	Geçirimli elektron mikroskopu

1. GİRİŞ

Suya karışan maddelerin suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirmesi sonucu su kirliliği ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği günümüzde önemli bir çevre sorunudur, çünkü kirlenen su ortamları hem insan sağlığı hem de suda yaşayan canlılar açısından tehlike oluşturmaktadır.

Su kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri sanayi tesisleridir. Gıdadan ilaca, kağıttan içkiye, kimyadan tekstile, metalurjiden petrokimyaya, çimentodan deriye büyük bir çeşitlilik gösteren sanayi tesisleri birbirinden farklı, sayılamayacak kadar çok maddeyi atık olarak sulara boşaltmaktadır. Böylece çözülmüş maddeler, zehirli kimyasal reaktifler, radyoaktif atıklar, pestisitler, yüzey aktif maddeleri ve petrol ile petrol türevleri gibi çok çeşitli maddeler kirletici olarak suya verilmektedir (Çalık, 2008).

Türkiye’de endüstriyel kirlenme konusunda 1974 yılına kadar bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanununda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır. Bunların dışında belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ($\text{OH}\cdot$) üretilmesi prensibine dayanan su arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. Hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca ($\text{OH}\cdot$) radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. Pek çok ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil ($\text{OH}\cdot$) radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, Vakum-UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrases/ H_2O_2 , Ultrases/ O_3 vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri

oksidasyon prosesler yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan proseslerdir.

Türkiye’de biyoteknoloji alanının önemli bir dalı olan Maya Endüstrisi toplam endüstriyel üretimin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Yüksek su tüketiminin yanı sıra atıksuyun yüksek organik içerikli ve dirençli karakteri sebebi ile arıtım teknolojilerinin uygulanabilirliği ve verimliliği çok önemlidir. Özellikle yapısında yüksek organik madde olmasından dolayı, bu türden atıklar doğrudan çevreye verildiğinde kolayca fakültatif, aerobik ve anaerobik fermantasyona yol açmakta, yoğun kötü kokunun yanı sıra her türlü hastalık ve zararlılara da kaynak oluşturabilmektedir.

Bu endüstrinin atıksularının anaerobik-aerobik arıtma kombinasyonu sonrasında proses suyundaki KOİ giderimi büyük ölçüde sağlanmış olsa bile atıksudaki renk ve koku (bozuk yumurta ve lağım kokusuna benzeyen spesifik bir koku) giderilmiş olmamaktadır. Bu koyu renk, maya üretiminin hammaddesi olan melastan kaynaklanmaktadır. Yeterli renk ve koku giderimi sağlanamadığı durumlarda, maya atıksuları alıcı su ortamlarında birikerek suyun hem estetik görünümü bozar hem de ışık geçirgenliğini azaltır. Işık geçirgenliğinin azalması ve çözülmüş oksijen miktarının düşmesi canlıların yok olmasına sebep olmakla beraber suyun yeniden kullanım imkânlarını da kısıtlamaktadır.

Maya Endüstrisi’ndeki çıkış proses atıksuları evsel atıksuların karakterinde olmakla birlikte yüksek organik yüke sahip olduğundan biyolojik arıtma (anaerobik-aerobik) teknolojileri ile arıtılmaktadır. Bu atıksular, nitrifikasyon ve denitrifikasyona tabi tutulmaktadır (Delipınar, 2007).

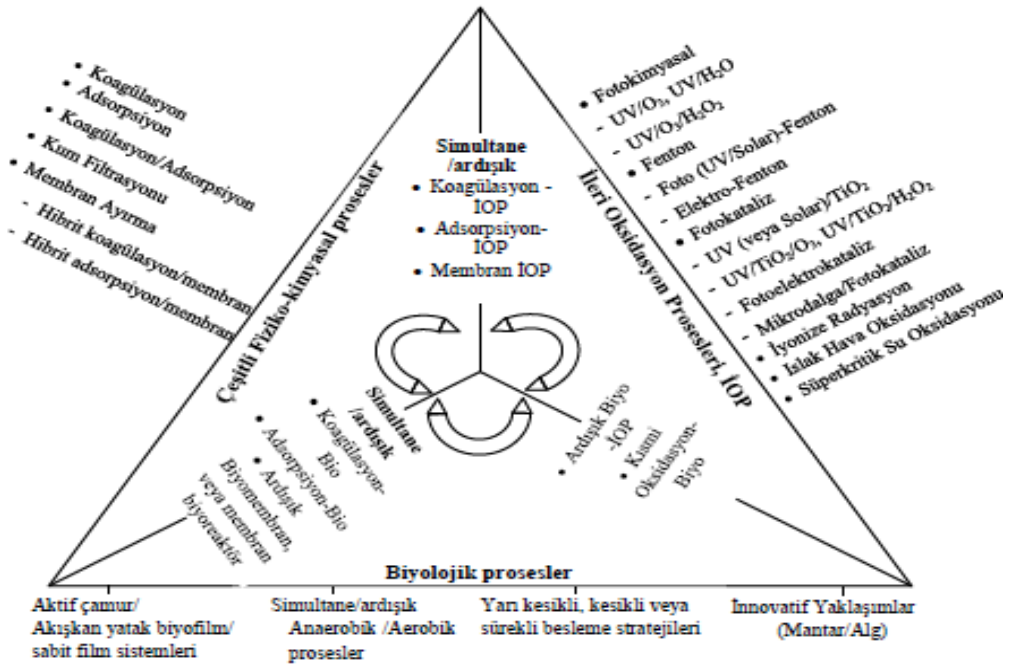
Literatürde maya atıksularından renk giderilmesi ve arıtılması konusunda birçok yöntem geliştirilmiştir. Daha önce denenmiş olan biyolojik-mekanik arıtma, biyolojik-kimyasal proseslerin kombinasyonu, kimyasal çöktürme, membran prosesler, Fenton oksidasyonu vb. gibi proseslerdir. Yaptığımız çalışmada ise maya endüstrisi atıksuyunun ses ötesi dalgalarla arıtılması incelenmiştir. İleri oksidasyon

proseslerinin genellikle beraber kullanılmasından dolayı ultraviyole ışın ile desteklenmiştir. Yarı iletken TiO_2 katalizörünün elektron-boşluk çiftinin sahip olduğu enerji, bağ yapısı, kararlı ve toksitite olmaması gibi özelliklerinden dolayı katalizör olarak seçilmiş ve $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizör karışımının farklı hazırlama yöntemleri ve farklı mol oranlarının atıksu arıtımına etkisi araştırılmıştır.

2. ATIKSU VE ATIKSU ARITMA YÖNTEMLERİ

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulara atıksu denir.

Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçına atıksu arıtma denir. Atıksuyun niteliğine göre kullanılacak arıtma prosesleri de farklılık göstermektedir. Atıksu içerisinde bulunan çözünmüş organik maddelerin bakteriyolojik faaliyetler sonucu giderilmesi için biyolojik arıtma, atıksu içerisinde çözünmüş veya askıda bulunan ve gravitasyonla (yerçekimi etkisi ile) çökelmeyen maddelerin çökeltilerek sudan uzaklaştırılması için kimyasal arıtma, suyun içerisinde bulunan ve kendiliğinden çökebilen katı maddelerin atıksudan uzaklaştırılması için fiziksel arıtma kullanılmaktadır. Bu prosesler ayrı ayrı kullanılabilirdiği gibi birbiri ardına gelecek şekilde de olabilir. Şekil 2.1’de atıksu arıtımında kullanılan yöntemleri göstermektedir.



Şekil 2.1. Atıksu arıtım yöntemleri (Cırık ve ark., 2013)

2.1. Fiziksel Arıtma Prosesleri

Fiziksel arıtma atıksu içerisinde bulunan yüzer maddeler ile kendiliğinden çökebilir katı maddelerin giderilmesi amacıyla yapılır. Bu amaçla kullanılan ekipmanlar; ızgara ve elekler, kum ve yağ tutuculardır. Genel olarak biyolojik veya kimyasal arıtma tesislerinin başında da fiziksel arıtma tesisleri kullanılır. Atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin bir kısmının giderilmesi mümkün olmaktadır. Kimyasal veya biyolojik arıtma tesislerinin başında kurulan fiziksel arıtma tesisleri, ana arıtma sistemine gelecek kirlilik yükünü azaltarak, tesis içindeki boru, vana vb. ekipmanların zarar görmesini engellemekte ve işletme maliyetini düşürmektedir.

2.2. Biyolojik Arıtma Prosesleri

Biyolojik arıtma prosesleri aerobik ve anaerobik arıtma olarak sınıflandırılabilir. Aerobik arıtma havanın bulunduğu ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir.

Aerobik arıtma uygulamaları; Aktif Çamur, Biyofilm, Stabilizasyon Havuzları, Havalandırmalı Lagünlerdir. Anaerobik arıtma ise havasız ortamlarda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Uygulamaları ise Sürekli Karıştırmalı Reaktörler, Anaerobik Filtreler ve Akışkan Yataklı sistemlerdir.

En yaygın aerobik biyolojik arıtma uygulaması, aktif çamur prosesidir. Aktif Çamur prosesleri; ön çöktürme havuzu, havalandırma havuzu, son çöktürme havuzu ve dezenfeksiyon ünitesinden oluşur. Dezenfeksiyon işlemi ise; atıksu arıtma tesisi çıkış suyunun alıcı ortama verilmeden önce içerisindeki bakteri ve virüslerin bertaraf edilmesi işlemidir.

2.3. Kimyasal Arıtma Prosesleri

Suda çözülmüş halde ve askıda bulunan katı maddelerin çökmesini ve bu şekilde sudan uzaklaştırılmasını sağlayan kimyasal arıtma tesislerinde, uygun pH aralığında atıksuya kimyasal maddeler ilave edilmektedir. Kimyasal arıtma proseslerinde çökeltme işlemini sağlayan bu kimyasal maddelere koagülant madde denir. Kimyasal arıtma prosesinin üniteleri, atıksuyun uygun pH aralığına getirildiği nötralizasyon bölümü, atıksuya çökeltimi sağlayacak kimyasal maddelerin ilave edildiği koagülasyon bölümü ve koagülant ilave edilmiş atıksuyun uygun hızda karıştırılması ile flokların oluşmasını ve çökmesini sağlayan flokülasyon bölümüdür (Öztürk ve ark., 2005).

2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ($\text{OH}\cdot$) üretilmesi prensibine dayanan, su arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. Hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca ($\text{OH}\cdot$) radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır. Bazı buhar fazlı ileri oksidasyon prosesleri, tek oksijenli veya $\text{O}(1\text{D})$ olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptir (Peyton ve ark., 1982; Loraine ve Glaze, 1992).

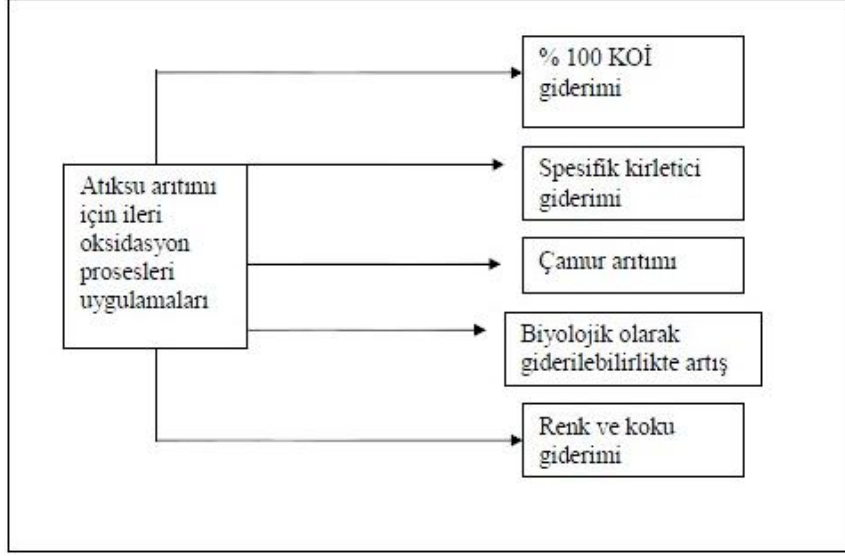
Çizelge 2.1'den de görülebileceği gibi pek çok ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil ($\text{OH}\cdot$) radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, Vakum-UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrases/ H_2O_2 , Ultrases/ O_3 vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon prosesler yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan proseslerdir.

Çizelge 2.1. İleri oksidasyon proseslerinin oksidasyon potansiyelleri (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu, 2008)

OKSİDAN	OKSİDASYON POTANSİYELİ (eV)
($\text{OH}\cdot$)	2.80
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
Perhidroksi Radikali	1.70
Permanganat Radikali	1.67
ClO_2	1.50
Cl_2	1.36
O_2	1.23

2.4.1. İOP'nin su ve atıksu arıtımında uygulamaları

Birçok farklı organik madde hidroksil radikaller sayesinde giderilebilir ya da parçalanabilir. İOP'ler kentsel veya endüstriyel atıksu arıtımında Şekil 2.2'de belirtilen amaçlar için kullanılabilir.



Şekil 2.2. Atıksu arıtımı için İOP uygulamaları (Bergendahl ve O'Shaughnessy, 2004)

İleri oksidasyon proseslerinin diğer proseslere olan üstünlükleri aşağıdaki gibi verilebilir:

1. İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerini üretmekte ve bu radikallerle ortamdaki organik bileşenler reaksiyona girmektedir.
2. Bu reaksiyon sonucunda pek çok organik bileşenin, son ve kararlı ürünler olan su ve karbondioksit kadar oksidasyonu mümkün olabilmektedir. Dolayısıyla arıtma verimi diğer proseslere oranla çok daha yüksek olmaktadır.
3. Klasik arıtma proseslerinde karşılaşılan çamur oluşumu ve çamur bertarafının meydana getirdiği sorunlar ve ek maliyetler bu tip proseslerde neredeyse yok denecek kadar azdır.
4. Hidroksil radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre kısadır.
5. İleri oksidasyon prosesleri diğer arıtma proseslerine oranla çok daha az alana ihtiyaç duymakta, işletme içerisindeki alanların daha etkin kullanımına olanak sağlamakta ve arıtma tesisi için yapılacak harcamalar daha az olmaktadır.

2.4.2. İOP verimini etkileyen su kalitesi parametreleri

Alkalinite

Hidroksil radikalleri seçici olmadıkları için hedef kirletici dışında organik ve inorganik bileşikleri de okside ederler. Hem karbonat hem de bikarbonat hidroksil radikallerini tüketerek karbonat radikallerini oluşturur. Oluşan bu radikaller de organik ve inorganikler ile reaksiyona girebilir ancak reaksiyon hızları oldukça düşüktür.

Doğal organik madde (DOM)

DOM, makro-moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır. Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik maddeler, (OH·)'ı tüketerek İOP verimini düşürür. Yüksek DOM konsantrasyonları, oluşan (OH·) miktarını azaltacağı için hedef kirleticinin giderim verimini de azaltır. Sularda yüksek konsantrasyonlarda DOM bulunması halinde etkin olarak İOP uygulanabilmesi için daha yüksek oksidan dozu ve uzun temas süresi gereklidir.

Nitrat ve nitrit

Hidrojen peroksit ve UV foto-oksidasyonu sonucu (OH·) oluşur. Su kaynağında UV absorbe edebilen bileşiklerin bulunması, hidroksil radikallerin üretimini azaltır ve daha az (OH·) oluştuğu için oksidasyon verimi de düşer. Nitrit ve nitrat, sırasıyla 230-240 nm ve 300-310 nm arasında UV ışığını absorplar. Yüksek nitrat veya nitrit konsantrasyonlarının bulunması (>1 mg/l) halinde, UV tabanlı İOP'lerin verimini önemli ölçüde azaltmaktadır.

Fosfat ve sülfat

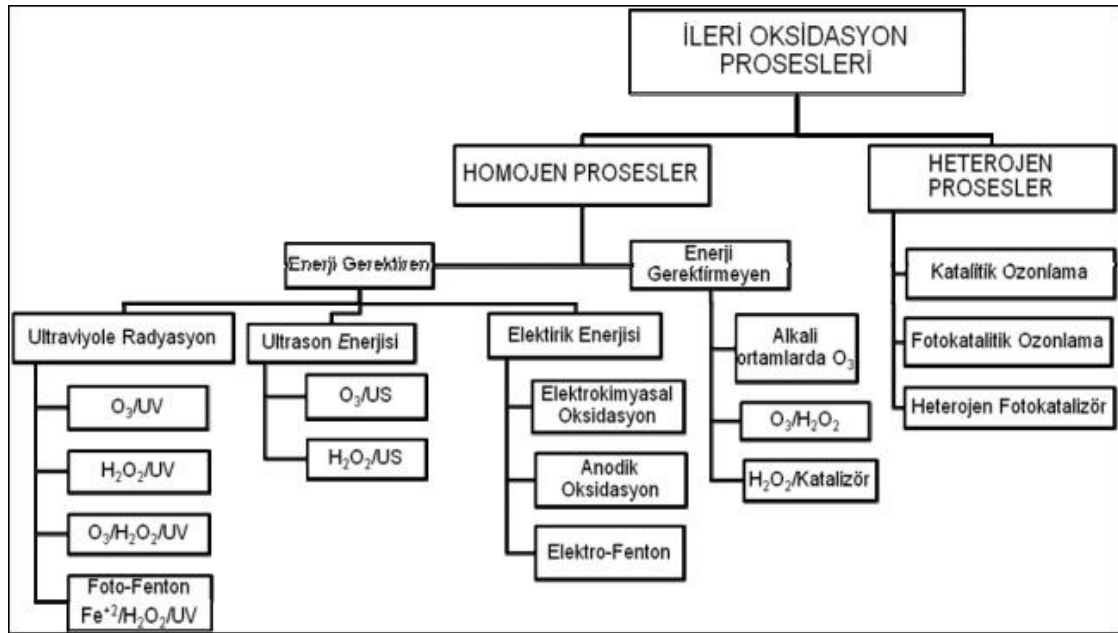
Su kaynaklarında fosfat ve sülfat genellikle düşük konsantrasyonlardadır ancak (OH·) tüketici olduklarından dolayı girişim yaparlar. (OH·) ile reaksiyonları oldukça yavaş olduğundan ozon/ H₂O₂/UV sistemleri için bu iyonların etkisi ihmal edilebilir. Ancak TiO₂ katalizörü kullanıldığı sistemlerde sülfat organik kirleticilerin bozunmasını önemli miktarda azaltmaktadır.

Bulanıklık

UV radyasyonu kullanılan İOP için suyun bulanıklığının artması oksidasyon verimini düşürür. Bulanıklık sudaki ışık geçirimsizliğini azalttığı için UV ışığının absorplanması azalacak ve UV tabanlı İOP'lerde daha az (OH·) üretilmesine sebep olacaktır.

2.4.3. İOP'lerin sınıflandırılması

İOP'ler genel olarak (OH·) üreten prosesler olarak tanımlanır. İOP'lerin sınıflandırılması şematik olarak Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Çizelge 2.2 ise bazı ileri oksidasyon proseslerinin reaksiyon mekanizmalarını göstermektedir.



Şekil 2.3. İOP sınıflandırılması

Hidrojen Peroksit/Ozon (H₂O₂/O₃)

Ozon seçici ve güçlü bir oksidandır. Oksidasyon potansiyeli asidik koşullarda 2,07 V ve bazik koşullarda 1,24 V'dur. Ozon oksidasyonunda iki temel mekanizma rol oynar. Ozonlama sırasında ozonun bir kısmı doğrudan organik madde ile reaksiyona girerken, H₂O₂, UV radyasyonu ve doğal organiklerin bulunması durumunda ozon, zincir reaksiyonlar sonucu reaktif serbest radikaller oluşturur. Hidrojen peroksit'in katalizör olarak eklenmesi, ozonun parçalanmasını ve reaktif serbest radikallerin oluşumunu hızlandırır. Bu radikaller, hidroksil radikallerdir. Zayıf bir asit olan hidrojen peroksit suda kısmi olarak çözünerek hidroperoksit iyonuna (HO₂⁻) dönüşür. H₂O₂ iyonları ozonla reaksiyonu yavaşlatır ancak hidroperoksit iyonunun reaksiyonu oldukça hızlıdır.

UV sistemleri

Fotokatalitik oksidasyon, su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan proseslerdir. Fotokatalitik oksidasyonda organik moleküllerin, hidrojen peroksit gibi çeşitli oksidanlar ve kısa dalga boylu

UV ışığı radyasyonu ile okside olup minerilizasyonun gerçekleştiği proseslerdir. Parçalanma hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelmektedir.

Ozon/UV (O₃/UV)

Hem gaz hem de sıvı fazda ozon, UV ışığını adsorbe eder. UV ışığının varlığında ozonun sudaki bozunması; hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek ve UV ışığı ile fotoliz yoluyla gerçekleşir. UV/O₃ kombinasyonu, doğal ve sentetik organik bileşiklerin gideriminde bu oksidanların tek başına uygulandıkları proseslere göre daha etkindir. UV/O₃ prosesi H₂O₂/UV prosesine göre daha fazla (OH[·]) üretir.

Hidrojen peroksit /UV (H₂O₂/UV)

H₂O₂, 290nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı ile etkileşip bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini oluşturur. Bu tepkime pH'a, H₂O₂ konsantrasyonuna, UV ışımaya süresi ve yoğunluğuna bağlıdır. Alkali koşullarda H₂O₂'nin ışıl bozunması artmakta ayrıca UV ışımaya süresi ve yoğunluğun artması da oksidasyon verimini arttırmaktadır. H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikalleri oluşması artmaktadır (Andreozzi ve ark., 1999).

Katalizör/UV

Fotokatalitik oksidasyonda TiO₂, SnO₂, SnO, ZnO, ZnS gibi çok çeşitli fotokatalizörler kullanılmaktadır. Yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlerle büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent katılardır. Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde genellikle, yarı iletken olarak metal oksit fotokatalizörler kullanılır. Metal oksit yarı iletkenler diğer yarı iletkenlere kıyasla daha pozitif valans bandı potansiyellerine sahiptir. Bu nedenle; metal oksit yarı iletkenler yüksek oksidasyon potansiyellerine sahip boşluklar oluştururlar, böylece hemen hemen bütün kimyasal maddeleri oksitleyebilirler. Yarı iletken olarak metal oksitlerin kullanıldığı süspansiyonlarda ışık etkisi ile (OH[·]) radikalleri oluşmaktadır. Pek çok durumda nano büyüklükte TiO₂

partikülleri kullanılır. Titanyum dioksit, zehirsiz oluşu ve suda çözünmemesinden dolayı tercih edilen bir katalizördür. Ayrıca TiO₂'li ortamlarda çok kuvvetli oksitleyici tanecikler oluşmaktadır. TiO₂ tabanlı fotokataliz reaksiyonlar, UV tabanlı diğer İOP'lere göre daha yüksek dalga boylarında (300-380 nm aralığında) tepkime verirler.

Fenton Tabanlı İOP

OH· kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlar ile üretilmektedir ve en yaygın kullanılan kimyasal proses Fenton prosesidir. 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından keşfedilen ve daha sonra "Fenton Reagent" olarak adlandırılan Fenton prosesi 1960'lı yıllardan itibaren toksik organiklerin parçalanması amacıyla bir oksidasyon prosesi olarak uygulanmaya başlanmıştır. Fenton arıtımı, oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olma avantajını taşımaktadır. Bu yöntem atıksuda bulunan kirleticilerin oksidasyon yoluyla arıtımının yanı sıra koagülasyon yoluyla da ikinci bir giderim sağlamaktadır. Fenton prosesi Fe²⁺ ve H₂O₂ karışımının varlığında gerçekleştirilen bir seri oksidasyon ve koagülasyon-flokülasyon uygulamasıdır. Fenton prosesinde önce H₂O₂'in, Fe²⁺ katalizörlüğünde asidik bir ortam içerisinde OH· oluşturabilmesi özelliğinden yararlanılmaktadır ve bu şartlar altında aşağıdaki kompleks redoks reaksiyonları basamaklar halinde gerçekleşmektedir.



Hidrojen peroksit, kısmen güçlü bir oksidandır bununla birlikte; uygun peroksit konsantrasyonlarında kinetik sınırlamalardan dolayı DOM veya belirli kararlı kirleticiler için tek başına kullanılması durumunda etkin değildir. Radikallerin oluşumu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir. Fe³⁺ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır. Fe²⁺ nin tüketimi sonucu hidroksil radikali üretilir. Fenton oksidasyonuna UV ışığı ilave edilirse Fe³⁺ den tekrar Fe²⁺ üretilir ve Fe²⁺ ve H₂O₂ den hidroksil radikal üretimi devam eder. Bu proses foto-fenton olarak adlandırılır (Kitiş ve ark., 2009; Cırık ve ark., 2013).

Sonoliz

Ultrases prosesi, ses ötesi dalgalarla sağlanan kimyasal oksidasyon yöntemidir ve atıksu arıtımında kullanımı artmaktadır. İnsan kulağının duyma sınırının üzerinde olan sesler ultrases olarak tanımlanmaktadır. Sonokimyasal proseste ultrasesin kullanılması ile kavitasyon olayı gerçekleşir. Oyuk (kavite) ya da mikro baloncuklar oluşur, büyür ve çöker. Bu olay çok kısa sürelerde gerçekleşir ve büyük miktarda enerji açığa çıkar (Sangave ve Pandit, 2004a, 2004b; Padoley ve ark., 2012).

Ultrases prosesinde uygun sıcaklık ve basınçta sucul ortama verilen ses dalgaları suyun fiziksel ve kimyasal bileşimini değiştirerek sıvı içerisinde H, OH·, H₂O, H₂O₂ gibi radikaller oluşmasına neden olmaktadır. Bu radikaller atıksudaki toksik ve organik bileşiklerin CO₂, N₂, gibi kararlı son ürünlere veya daha az zararlı bileşiklere dönüşmesini sağlamaktadır (Serpone ve Colarusso, 1994).

Çizelge 2.2. İleri oksidasyon proseslerinde bazı reaksiyon mekanizmaları
(Joseph ve ark., 2009)

İLERİ OKSİDASYON PROSESİ	REAKSİYON MEKANİZMASI
UV-Hidrojen peroksit-ozon	$O_3 + OH^- \rightarrow OH\cdot$ $3O_3 + hv \rightarrow 2OH\cdot$ $H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH\cdot$ $H_2O_2 + O_3 \rightarrow 2OH\cdot$ $H_2O_2 + O_3 + hv \rightarrow OH\cdot$
Fenton Reaksiyonu	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^-$
Yarı iletken fotokataliz (TiO_2 – yarı iletken)	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2^- + OH\cdot$ (veya TiO_2^+) $TiO_2^- + O_2 + H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O$ $TiO_2^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O + OH\cdot$ $TiO_2^- + 2H^+ \rightarrow TiO_2 + H\cdot$ $H^+ + H_2O \rightarrow OH\cdot + H^+$ $H^+ + OH^- \rightarrow OH\cdot$
Islak Oksidasyon	$RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2\cdot$ $RH + HO_2\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O_2$ $H_2O_2 + M \rightarrow 2OH\cdot$ $RH + OH\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O$ $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$
Sonoliz	$H_2O +))) \rightarrow OH\cdot + OH^-$ $H_2O +))) \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} H_2O_2$
Sonofotokataliz (+ H_2O_2)	
i. Su sonolizi	$H_2O +))) \rightarrow OH\cdot + OH^-$ $H_2O +))) \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} H_2O_2$
ii. H atomuyla H_2O_2 reaksiyonu	$H_2O_2 + H\cdot \rightarrow H_2O + OH\cdot$
iii. H_2O_2 fotolitik bozunması	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH\cdot$
iv. Süperoksitlerle (TiO_2 ile birlikte UV kullanımı) H_2O_2 reaksiyonu	$H_2O_2 + O_2^- \cdot \rightarrow OH\cdot + OH^- + O_2$
v. Elektronlarla (UV+ yarı iletken katalizör)	$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH\cdot + OH^-$

2.5. Ultrases İle Atıksu Arıtımı

2.5.1. Tanım

Ultrasesin kimyasal reaksiyonlara etkisi ilk olarak 1927'de Richards ve Romire tarafından araştırılıp bir makale şeklinde yayınlanmıştır. Bu makaleden sonra bilim dünyası ultrasesin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini araştırmaya başlamış ve diğer konvansiyonel yöntemler ile ultrasesin kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Son yirmi yıl içerisinde ultrasesin fiziksel, kimyasal ve radikal etkileri anlaşılmış ve bu konu birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Dolayısıyla organik, inorganik, organometalik sentezlerde ultrasesin özel kullanımı olarak sonokimyasal çalışma alanı ortaya çıkmıştır. Ultrases prosesi; ses ile desteklenen ve geliştirilen bir kimyasal oksidasyon yöntemidir. Son yıllarda önem kazanan ve çalışılan bir yöntem olan ses ile kimyasal oksidasyon yöntemi, güçlü ses kullanımı sonucu atıksuda oluşan kimyasal reaksiyonların etkileri olarak özetlenebilmektedir. Bu yöntemdeki kimyasal reaksiyonlar uygun basınç ve sıcaklık koşulları altında hızlandırılarak, atıksudaki toksik maddelerin çeşitli daha zararlı son ürünlere dönüşmesi amaçlanmaktadır. Sesin sıvıdaki hızı yaklaşık 1500 m/s olduğundan ultrases yaklaşık olarak 7.50-0.015 cm arasında bir akustik dalga boyuna sahiptir. Buna karşılık ultrases frekans aralığı 20kHz-10mHz arasında değişim göstermektedir. Ultrases frekans aralıklarını 3 ana gruba ayırmak mümkündür.

- Düşük Frekans-Yüksek Güçlü Ultrases (Konvansiyonel Güçte Ultrases Aralığı) (20-100 kHz)

- Orta Frekans-Düşük Güçlü Ultrases (300kHz-1mHz)

- Yüksek Frekans-Düşük Güçlü Ultrases (Diagnostik Ses Aralığı) (2-10 mHz)

20 kHz 1 mHz arasındaki frekanslar sonokimyasal için kullanılırken, buna karşılık 1 mHz den büyük frekans değerleri ise tıbbi ve diagnostik çalışmalar için kullanılmaktadır.

2.5.2. Ultrasesin kullanım alanları

Ultrason teknolojisinin başlıca kullanım alanlarına örnek verilecek olunursa;

1. Maden Bilimi ve Makine Teknolojisi

- Erimiş metalleri saf hale getirme
- Ultrasonik şekillendirme, yüzey temizleme
- Ultrasonik kaynak
- Kesme
- Gözenekli materyallerin sıvılarla emdirilmesi

2. Kimyasal ve Biyo-Kimyasal Teknolojilerde

- Ekstraksiyon, sorpsiyon, filtrasyon ve kurutma
- Emülsiyon-süspansiyon hale getirme, karıştırma, dispersiyon yapma, homojenizasyon
- Parçalama, çözme, flotasyon ve koagülasyon
- Gaz giderme, buharlaştırma
- Yüzey temizleme
- Polimerizasyon ve depolimerizasyon
- İlaçların hazırlanması
- Biyo-materyallerin sentezi

3. Çevre Teknolojisinde

- Su işletmeleri
- Kontamine katı materyallerin saflaştırılması
- Sigaradaki dumanın koagülasyonu

4. Yağ ve Gaz Endüstrisinde

- Petrol ve gazın üretiminde, işlenmesinde, taşınmasında

5. Gıda Endüstrisinde

- Meyve sularının ekstraksiyonu
- Süt tozlarının hazırlanması

6. Enerji Sanayinde

- Akustik brülör
- Isı değıştiricilerin duvarlarındaki tortuların uzaklaştırılması

7. Tıp Sektöründe

- Tıbbi cihazların mikro seviyede temizliği
- Bölgesel incelme, yağ kırımı
- Tiroit bezi, karaciğer, böbrek gibi organların görüntülenmesi
- Böbrek taşları ve safra taşlarının kırılması, diş taşlarının temizlenmesi

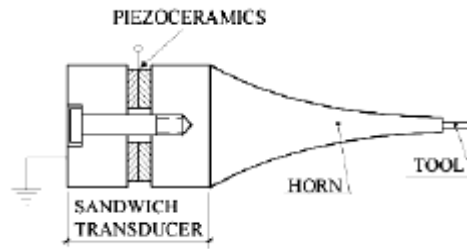
Endüstriyel maksatlarla veya savunma sanayinde kullanılan teknolojilerin tıpta kullanılması, insanlığa büyük faydalar sağlamıştır. İkinci Dünya Savaşı sırasında denizaltıların yerinin belirlenmesi daha sonraları da demiryolu raylarındaki çatlakları belirlemek maksadıyla kullanılan ultrason dalgaları, tıpta da kullanılmaya başlanmış ve geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Fizik tedavi maksadıyla düşük frekanslı ses dalgalarıyla dokunun ısıtılmasında, özellikle üst solunum yolu rahatsızlıklarında ihtiyaç duyulan soğuk buhar üretiminin sağlanmasında, cerrahi uygulamalardaki tıbbi cihazların mikro seviyede temizliğinde, teşhis maksatlı diagnostik görüntüleme ultrason teknolojisi kullanılmaktadır. Kafatasının bir tarafından ultrasonik bir sinyal yollandığında, sinyalin büyük kısmı diğer taraftan geri yansımakta ve kafatası içinde orta hattaki anatomik yapılardan gelen algılanabilir bir yankı saptanmaktadır. Bu test kimi zaman kaza geçiren insanlara uygulanmaktadır. Yankı, iki kenar arasında yarı yolda beklenen şekilde oluşmazsa, cerrah iç kanamanın beyni yerinden ittiği kuşkusuna kapılabilmektedir. Bu tekniğin daha karmaşık biçimi, özellikle gebelik sırasında karın bölgesini incelemek için kullanılmaktadır.

2.5.3. Ultrases dalgalarının elde edilmesi

Ultrasonik frekansları, titreşim hareketi üretmek ve algılamak da titreşim enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü ile açıklanmaktadır. Ultrasonik titreşimler magnetik etki veya piezoelektrik etki sonucu elde edilir. Ultrases probu elektrik enerjisinin ultrases enerjisine dönüştüğü veya bunun tersinin yapıldığı yerdir. Prob ultrases enerjisinin vericisi ve alıcısıdır. Ultrasonik sistemdeki enerji dönüşümü sistemini özetleyecek olursak; önce elektrik enerjisi voltaj ve akım halinde transdusera uygulanır, transduserde bu enerji mekanik enerjiye dönüştürülür, transduser tarafından yayılan ses dalgaları bir akustik enerji oluşturur ve son olarak da sıcaklık

ve basınç şartlarıyla oluşan kavitasyon baloncuklarının oluşturduğu kavitasyon enerjisi ortama yayılır.

Magnetostriktiv olay düşük frekanslarda ultrasonik enerji üretiminde kullanılır. Bazı malzemeler, örneğin nikel, nikel alaşımları, çelik ve ferritler, magnetik etki ile boyut değiştirirler. Üzerinden alternatif akım geçen bir bobinin içine konan nikel çubuğun boyu akım yön değiştirdikçe uzar veya kısalır. Akım yüksek frekansa çıktığında çubuk aynı frekansla titreşir. 20-40 kHz frekanslar ve azalan verimle 100 kHz'e kadar olan frekanslar bu metotla üretilebilir. Magnetostriktiv problar dış etkenlere dayanıklıdır. Bu nedenle betonun ve kayaların muayenesinde, denizaltı sonar sisteminde ve düşük ultrasonik frekanslar gerektiren diğer uygulama alanlarında örneğin ultrasesle temizleme için magnetostriktiv problar tercihen kullanılırlar.

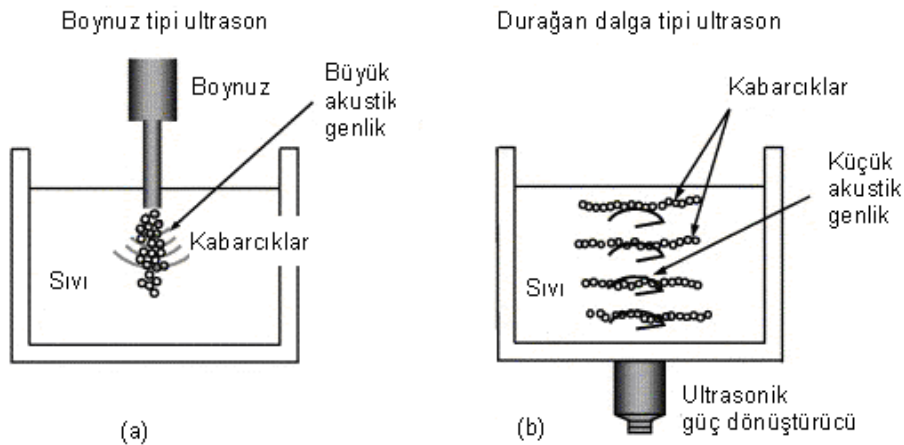


Şekil 2.4. Tranduser şekli

Piezoelektrik olay ise bazı kristallerin mekanik baskı ve gerilime maruz kaldıklarında elektrik açığa çıkarmasıdır. Elektriksel olarak yüksüz ve yapısal simetri merkezi bulunmayan bir kristale uygulanan basınç, artı yüklerin merkezi ile eksi yüklerin merkezinin birbirlerinden hafifçe ayrılmasına ve kristalin karşılıklı yüzeylerinde zıt yüklerin ortaya çıkmasına neden olur. Yüklerin bu şekilde ayrılması bir elektrik alanı yaratır ve kristalin karşılıklı yüzeyleri arasında ölçülebilir bir potansiyel farkı oluşur. Piezoelektrik etkiyi ifade eden bu sürecin terside geçerlidir. Ters piezoelektrik etkide de, karşılıklı yüzeyleri arasına bir elektrik gerilimi uygulanan bir kristalde boyutsal bir şekil değişimi oluşur ve dik olarak yüksek frekanslı ultrases dalgaları açığa çıkar. Piezoelektrik malzemeler kuvars ve turmalin gibi doğal olarak piezoelektrik etki gösteren kristaller ile kutuplanma sonrasında piezoelektrik etki gösteren ferroelektrik

malzemeler olmak üzere başlıca iki malzeme grubundan oluşur. Doğada mevcut birçok kristal piezoelektrik olmasına rağmen kurşun, zirkonyum, titanat gibi sentetik seramik maddeler ultrases prosesinde en çok kullanılan maddelerdir.

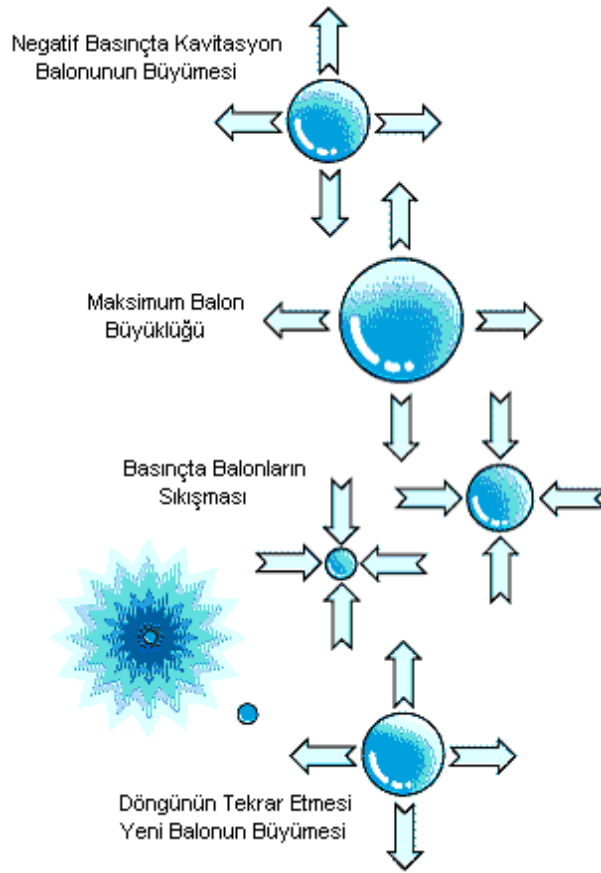
Ultrases ile ilgili yapılan çalışmalarda boynuz tipi ve durağan dalga tipi olmak üzere iki tip sonokimyasal reaktör kullanılmaktadır. Boynuz tipi sonokimyasal reaktörde ultrasonik bir boynuz sıvı içerisine daldırılır ve boynuz ucundan doğrudan bir ultrasonik dalga ile sıvı radyasyona maruz bırakılır. Boynuz ucuna yakın akustik genlik (ultrasonik dalganın basınç genliğidir), 10 atm'ye kadar yükselebilir. Ancak bir boynuzdan yayılan ultrasonik dalga yaklaşık olarak küresel bir dalgadır ve akustik genlik kısa sürede yok olur (boynuzun ucundan olan mesafe artarken). Durağan dalga türü sonokimyasal reaktörde ultrasonik bir enerji iletim sistemi sıvı kabının dış yüzeyine tutturulur ve sıvı, sıvı kabının dış yüzeyinden ultrasonik bir dalga ile radyasyona maruz bırakılır. Ultrasonik dalganın durağan dalgası sıvı içerisinde oluşur ve durağan dalga türü sonokimyasal reaktördeki tipik akustik genlik, boynuz tipi bir sonokimyasal reaktörden çok daha küçüktür. Ayrıca durağan dalga türü bir sonokimyasal reaktördeki kabarcıklar bir bölgede toplanır ki bu bölgede akustik genlik kritik değere yakın olur. Bjerknes kuvveti olarak adlandırılan durağan bir ultrasonik dalgadan gelen kabarcıklar üzerine etkiyen radyasyon kuvvetinin yönü bu kritik değerde ters döner. Ultrason frekansı 20 kHz olduğunda akustik genliğin kritik değeri 1,75 atm kadardır.



Şekil 2.5. a) Boynuz tipi ultrason reaktörü b) Durağan dalga tipi ultrason reaktör

2.5.4. Ultrases prosesinin mekanizması

Ultrases dalgaları sıkışıp seyreilmeler şeklinde maddesel ortamlarda yayılan titreşim enerjisidir. Ultrases dalgalarının bu sıkışıp seyrilme şeklindeki belirgin özelliği ultrasesle temizlemeye neden olan kavitasyon için önemlidir. Kavitasyon kavramı altında bir sıvının içinde boşlukların oluşumu ve bunu takiben de patlaması anlaşılır.



Şekil 2.6. Kavitasyon olayının etkisi

Kavitasyon genellikle sıvılar içinde herhangi bir küçük basınçta oluşur. Kavitasyon olayının oluş sırası şöyledir: Ultrases dalgalarının seyrilme fazında boşluk biçiminde bir kesilme olur. Bu boşluk ise verilen sıvının doymuş buharı ile doludur. Sıkıştırma fazında buhar yoğunlaşır ve boşluk, çeperlerin üst yüzey geriliminin, artan basıncın etkisi ile düşmesi sonucu bozunur. Sıkışma son bulduğunda ortamda hızla buharlaşan etrafı çevrili sıvı içinde, saniyelik şok dalgaları oluşur. “Kavitasyon” olarak

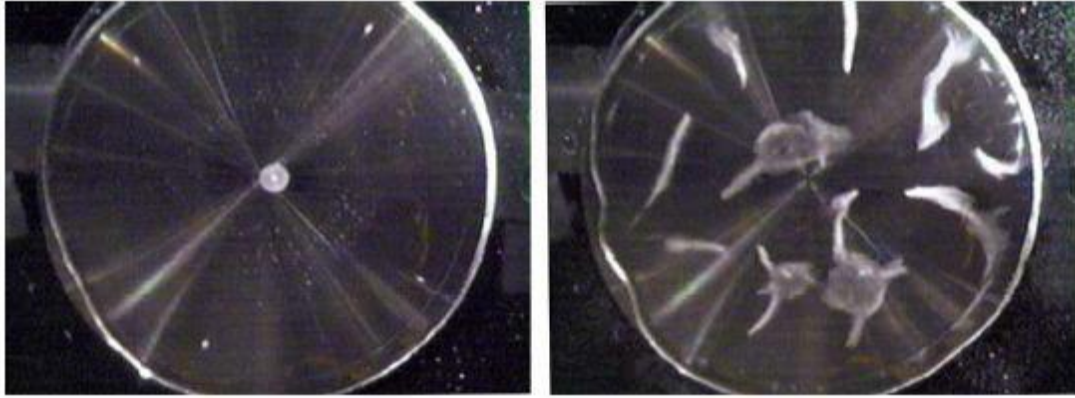
adlandırılan bu olay sonucunda 1000 atm'nin üzerinde basınç ve büyük bir enerji açığa çıkar. Bu enerji, kabarcıkların bulunduğu bölgeyi ısıtır ve kimyasal reaksiyonlara neden olur. Ultrasoniğin temel prensibi de açığa çıkan bu yüksek ısı ve enerjinin kullanılabilirliği üzerinedir.

Ultrases prosesinde uygun sıcaklık ve basınçta sucul ortama verilen ses dalgaları suyun fiziksel ve kimyasal bileşimini değiştirerek sıvı içerisinde H, OH[·], H₂O₂ gibi radikaller oluşmasına neden olmaktadır. Bu radikaller atıksudaki toksik ve organik bileşiklerin CO₂, N₂, gibi kararlı son ürünlere veya daha az zararlı bileşiklere dönüşmesini sağlamaktadır (Serpone ve Colaruso, 1994).

Ultrases dalgalarının (15 kHz ve 10 MHz dalga boyu sıklığı arasında) atıksuya verilmesinin hemen ardından sucul ortamda genleşme dalgaları (negatif basınç) ve sıkışma dalgaları (pozitif basınç) meydana gelmektedir. Homojen bir sıvı ortamında sıvı moleküllerinin basıncı sıvının buhar basıncından düşük olması sonucu sucul kavitasyon oluşmaktadır. Mekanik titreşim sonucu sucul ortama verilen ses dalgaları basınç ve basınçsız çevrimin çözeltide oluşmasını sağlamaktadır. Basınçsız çevrim sırasında, çözeltideki küçük kabarcıklar zayıf noktalar sayesinde hava ile dolarak, hemen yüzeyde hava kabarcıkları olarak ortaya çıkarlar. Bu kabarcıklar basınçlı ve basınçsız çevrim sırasında sırayla iyice küçülür veya büyür. Bir zaman sonra kabarcıklar, ultrases dalga boylarının sıklığına bağlı olarak, kabarcıkların yüzeyinde oluşan basıncın etrafındaki çözeltideki basıncına dayanamaz duruma gelir ve kabarcık boyutları kritik genişliğe ulaşır. Bunun sonucunda kabarcıklar jet hızı ile müthiş bir ışık patlaması (Sonoluminescence) oluşmaktadır. Bu patlama prosesi akustik kavitasyon olarak adlandırılmaktadır. Kavitasyon sırasında, organik maddenin bulunduğu sucul ortamda, hızlı karıştırma ile kütle ve ısı transferi gerçekleşmektedir. Akustik kavitasyon; dayanıklı kavitasyon ve geçici kavitasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir.

Geçici kavitasyon; bir sıvıda kısa ömre sahip alçak basınçlı içi boş kabarcıkların oluşumu, birkaç akustik çevrim ile boyutlarının büyümesi ve daha sonrada bu kabarcıkların şiddetli bir çarpma ile içe doğru çökerek ortadan kaybolmasıdır.

Dayanıklı kavitasyonda ise; aynı yarığa sahip ve sınırlı değişimi ile birçok kez salınım yapan kabarcıklar oluşmaktadır. Pratikte geçici ve kalıcı kavitasyonu ayırmak zordur. Çözeltide her ikisi de aynı anda oluşabilir. Dayanıklı kavitasyon görünümündeki bir kabarcık geçici kavitasyona dönüşebilir.



Şekil 2.7. Kavitasyon şekilleri

Sonokimya başlıca, sıvı bileşen içeren ve bu sıvı bileşenin içinde kavitasyonun meydana geldiği reaksiyonlarla ilgilendir. Ultrasonik yayınımla etkilenen kimyasal reaksiyonların bazı tipik sınıfları aşağıda verilmiştir.

- Homojen Reaksiyonlar
- Heterojen Katı-Sıvı Reaksiyonlar
- Heterojen Sıvı-Sıvı Reaksiyonlar

Genel olarak ultrases enerjisinin, kimyasal reaksiyonlar üzerinde kullanılması ile birçok yararlı etkilerin elde edilmesi mümkündür. Sonikasyonun kimyasal reaktivite üzerine olan yararlı etkilerini aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

- Reaksiyonu hızlandırır.
- Düşük basınç şartlarının kullanılmasına sebep olur.
- Ham reaktiflerin kullanımını kolaylaştırarak prosesi daha ekonomik yapar.
- Eski reaktanların reaktivitesini artırarak kullanılmayan sentez tekniklerini yeniden canlandırır.
- Reaksiyonlar için gereken adım sayısını azaltarak, tek bir reaktör kullanılmasını sağlar.

- İstenilen üretim periyodunu azaltır.
- Radikal reaksiyonları artırır.
- Katalizör verimini artırır.
- Zor reaksiyonları başlatır.

Kavitasyona etki eden parametreler

a) Frekans: Yayının frekansı arttığında gerilme fazı kısalması ile;

- Sistemdeki kavitasyon miktarının eşitliğini sürdürmesi için yayının gücünün artması gerekir. Yine aynı etkinin devam etmesi için yüksek güç ve frekans gerekir.
- Ultrasonik frekans MHz alanına yükseltirse sıvıdaki kavitasyon ürünü azalır.

b) Çözücü Viskozitesi: Sıvıdaki boşlukların biçimleri ve buhar dolu mikro kabarcıklar sıvıya etki eden gerçek korozyon kuvvetleri yine gerilme alanında negatif basınç gerektirirler. Kuvvetler büyük olunca viskoz sıvılarda kavitasyon oluşumu çok zordur.

c) Çözücü Yüzey Gerilimi: Kullanılan düşük yüzey gerilimli çözücüler kavitasyon eşiğinde azalmaya sebep olurlar.

d) Çözücü Buhar Basıncı: Düşük buhar basınçlı bir çözücüde kavitasyona sebep olmak çok zordur. Bunun için daha uçucu çözücülerdeki kavitasyonu kolaylaştırmak gerekir.

e) Sıcaklık: Atmosfer sıcaklığının artırılmasıyla buhar basıncı artar ve bundan dolayı kolay kavitasyon, fakat daha düşük şiddetli çökme sağlanır. Diğer bir faktör ise yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasına yaklaşırken aynı zamanda çok sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşur. Bunlar ses iletimine bir engel gibi davranır ve sıvı ortamına giren ultrasonik enerjinin etkisini söndürür.

f) Dış Basınç: Dış basıncı artırmak, kavitasyon oluşumu için daha fazla ultrasonik enerjiye ihtiyaç vardır. Yani dış basıncı artırmak kaviteyonal yığınin yoğunluğunu artırır ve sonuç olarak sonokimyasal etki artar.

g) Yoğunluk: Sonikasyonun yoğunluğu direk olarak ultrasonik kaynağın titreşiminin genişliğine bağlıdır. Genelde, yoğunluktaki artış sonokimyasal etkilerdeki artışı

sağlar, fakat sistemdeki ultrasonik enerji girdisi belirsiz olarak üç sebepten dolayı artmaz.

Bunlar;

- Sonikatörde kullanılan transduser, sonunda buradaki boyutsal değişmelerin artışıyla bozulacak ve maddeyi kıracaktır.
- Yüksek titreşimsel genişlikte ultrases kaynağının tam devir boyunca sıvı ile teması sürdürülmez ve bu durum kaynaktan ortama güç transferinin veriminde büyük bir düşüşe sebep verir.

Büyük miktarda ultrasonik güç sistemine girdiğinde çözeltilerde çok sayıda kavitasyon kabarcıkları meydana gelir. Bunların çoğu birleşerek büyürler ve daha kararlı kabarcıklar oluştururlar. Buda sıvı içerisindeki ses enerjisinin yolunu nemlendirerek sonokimyasal etkiler vermek üzere çöken bir çok küçük kabarcıklar çıkar.

h) Sesin Azalması: Ortam içerisinde çeşitli sebeplerden dolayı sesin yoğunluğu azalır. Azalmanın boyutu frekansla ters orantılıdır. Bu saf su içerisinde ses azalması örneğiyle gösterilebilir. 118 kHz deki ses suyu 1 km geçtikten sonra yoğunluğu yarısına azalır. 20 kHz seste ise aynı yoğunluk azalmasını sağlamak için daha fazla uzaklığa ihtiyaç vardır.

2.5.5. Ultrases prosesinin atıksu arıtımında gerçekleştirdiği reaksiyonlar

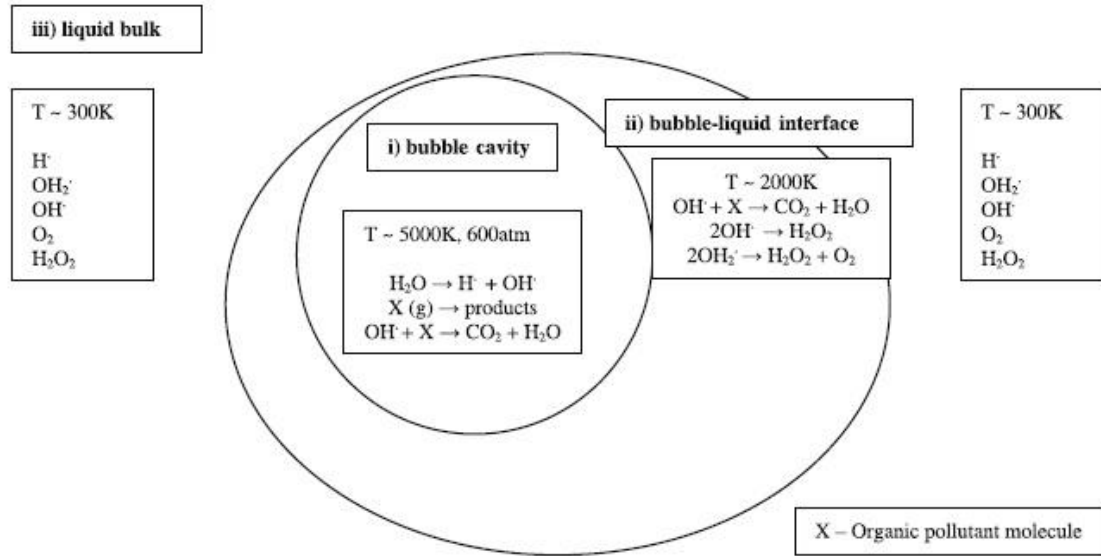
Akustik kavitasyonun oluşumu; fiziksel, kimyasal, radikal etkilere neden olmaktadır. Akustik kavitasyon mekanizmasının kimyasal etkileri olarak ortaya çıkan hidroksil radikalleri de kirleticilerin parçalanmasını sağlayan kimyasal reaksiyonların hızını arttırmaktadır. Kimyasal ve mekanik reaksiyonlar için gerekli olan enerjiler, kavitasyon sırasında kabarcıkların sıkışma devresinde içe doğru çökmesi suretiyle elde edilmektedir. Sucul kavitasyon etkisinin istenilen koşullara ulaşması sonucu, atıksudaki organik kirleticilerin iki yolla parçalanabileceği belirtilmektedir. Bu yöntemler;

- OH radikalleri ile oksidasyon
- Piroliz yöntemi'dir.

Ultrases prosesinin uygun koşullarda yürütülmesinde gerçekleşen ilk mekanizma su moleküllerinin ‘hidrojen ve hidroksil’ radikallerine dönüşmesidir. Hidrojen radikallerinin oluşumu ile gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları, sadece kabarcıkların içerisindeki ya da kabarcık yüzeyindeki organik maddelerin bağlarının parçalanmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda en iyi sonoliz sonuçlarının yüksek ultrases frekanslarında (500-600 kHz) maksimum hidroksil radikallerinin üretimi ile elde edildiği belirtilmiştir (Mason, 2007).

Ultrases prosesinde gerçekleşen ikinci mekanizma ise ‘piroliz’dir. Piroliz işlemi oksijensiz ortamda, organik maddenin ısı parçalanması olarak tanımlanabilir. Piroliz aşamasında organik maddelerin parçalanması için istenilen sıcaklığa ulaşılabilmesi ve organik maddelerin yüksek buhar basıncı olması gerekmektedir. Böylece bileşikler kabarcıkların içerisinde yüksek konsantrasyona sahiptirler Diğer bir deyişle; akustik kavitasyon konsantrasyonunun içerisinde kısa süreli mikro reaktör görevi gören sıcak noktaların ultrasonik enerjiye dönüşmesidir. Şekil 2.8 meydana gelen bu kimyasal reaksiyonları yüksek enerjili üç bölgede göstermektedir;

- i. Kavitasyon baloncuğunun içerisi (gaz bölgesi); kavitasyon baloncuğunun içerisinde ki yüksek sıcaklıktan dolayı uçucu ve hidrofobik moleküller pirolitik reaksiyonlar ile indirgenir. Oluşan OH· radikalleri bu bölgede gerçekleşen reaksiyonlarda çok az görev alırlar.
- ii. Sıvı ara yüzeyi- baloncuk; OH· radikal reaksiyonlarının baskın olduğu bölgedir.
- iii. Sıvı faz; sıvı ara yüzeyinde bulunan serbest radikaller bu bölgeye göç ederler ve burada ikincil sonokimyasal reaksiyonlar gerçekleştirirler (Joseph ve ark., 2009).



Şekil 2.8. Kaviteasyon oyuğu içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar

Ultras ses ile oksidasyon sırasında gerçekleşen iki aşama sürekli beraber gerçekleşmek zorunda değildir. Giderilmek istenen organik maddelerin özelliğine göre baskın olan aşamalar farklılık göstermektedir. Piroлиз mekanizmasının yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde, buna karşılık hidroksil radikallerinin ise düşük konsantrasyonlu çözeltilerde baskın olduğu belirtilmiştir.

Hidroksil radikalleri su ya da oksijen moleküllerinden üretilebilir:



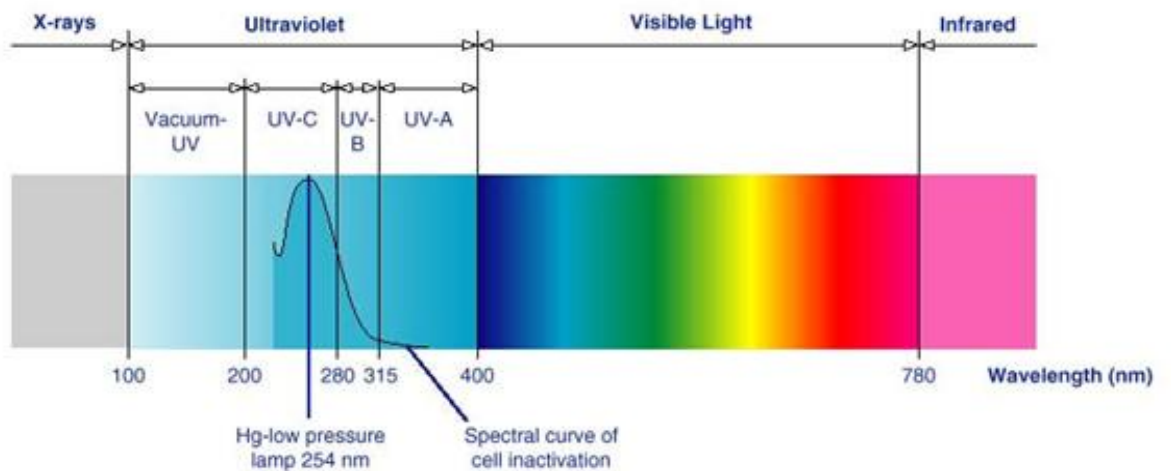
Ortamda organik maddeler mevcut olmadığında $OH\cdot$ radikalleri birleşerek H_2O_2 oluştururlar. Bu nedenle akustik kaviteasyon sırasında H_2O_2 ölçümleri, çalışılan sonokimya koşullarında kabarcıklar tarafından serbest hale geçirilen $OH\cdot$ radikallerinin miktarını tahmin etmek için kullanılabilir.

2.6. Ultraviole Işın İle Atıksu Arıtımı

Ultraviole ışın ile atıksu arıtımı radyasyon kullanarak kimyasal bileşiklere enerji teminine dayanan bir yöntemdir (Esplugas ve ark., 2002).

UV radyasyonu, suyun içerisindeki maddeler tarafından yansıtılmak veya absorblanmak üzere suda hızlı bir şekilde dağılır. Sonuçta hiçbir kalıntı bırakmaz. Bu proses, yeniden kirlenmeye (mikrobiyal büyüme gibi) maruz kalabilecek şebeke sistemlerinde, korunmayı sağlamak için ikincil bir kimyasal dezenfektanı (klor veya kloraminler) gerektirir.

UV radyasyonunun enerji dalgaları, X-ışınları ve görülebilir ışınlar spektrumları arasında kalan, 100-400 nm boyundaki elektromanyetik dalgalar alanına girer (Şekil 2.9). UV radyasyonu vakum UV (100-200 nm), UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm), ve UVA (315-400 nm) olarak sınıflandırılabilir. Öldürücü etki açısından optimum UV aralığı UV-B ve UV-C arasında olup 245-285 nm'dir. UV-A'nın öldürücü etkisi az olduğu için, pratik olmayan uzun temas süreleri gerektirir. Vakum UV mikroorganizmalara öldürücü etkiye sahip olsa da, küçük mesafelerde bile su tarafından fazlaca absorbe edilir, dolayısıyla su dezenfeksiyonunda kullanımı fizibil değildir.



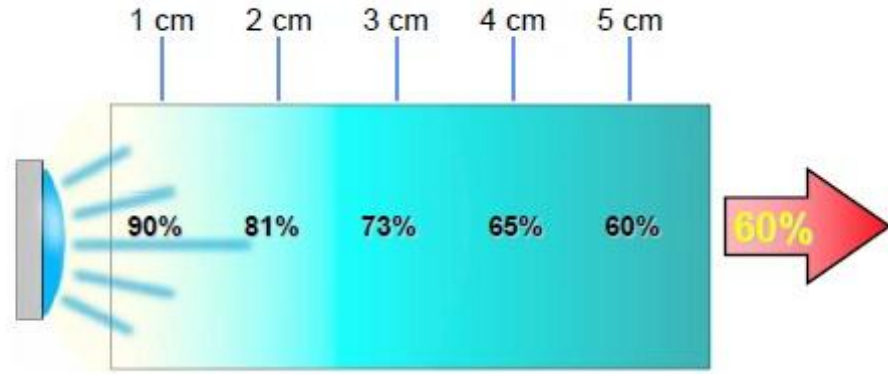
Şekil 2.9. Elektromanyetik spektrum içindeki UV ışınları

UV lambalarının üzerinde zamanla birikip film oluşturan katılar uygulanan UV ışın şiddetini, dolayısıyla da dezenfeksiyon verimini düşürür. Suyun ve lambaların güneş ışınları ile temasının kesilmesi ve düzenli temizleme ile biyofilm oluşması en aza indirgenebilir. Biyofilmlere ek olarak, lambalar üzerinde oluşan kalsiyum, magnezyum ve demir kökenli tortular da işletim problemleri arasındadır. Yüksek konsantrasyonlarda demir (>0.1 mg/l), sertlik iyonları (kalsiyum, magnezyum) (>140 mg/l), sülfidler (hidrojen sülfid, >0.2 mg/l) ve organik madde içeren sular daha fazla tortu ya da tabaka oluşturma potansiyeline sahiptirler. Su pH'ı ve sertliği metallerin ve karbonatların çözünürlüğünü etkiler. UV lambalarındaki karbonat kökenli tortular da UV ışın şiddetinin suya iletimini önemli ölçüde azaltır.

UV reaktörlerinin yetersiz tasarımı, zayıf geometrileri ve lambalar arasındaki fazla boşluktan dolayı reaktörlerde ölü hidrolik bölgeler ve kısa devreler oluşabilir. Bu durum dezenfeksiyon verimini düşürür. UV dozu ışık şiddetinin ve temas süresinin fonksiyonu olduğu için reaktörlerde hidrolik kısa devre oluşturmaktan tüm akımın homojen bir şekilde UV ile gereken sürelerde temas ettirilmesi çok önemlidir. Bu da ölü bölgeler oluşmasını engelleyecek tasarım kriterlerinin seçimi ile gerçekleşir. UV reaktörlerinde piston akımlı şartlarda çalışılır. Ancak lambalar arasında akımın radyal karışımını sağlayacak bir miktar türbülans da oluşturulmak istenir. Böylelikle, akım UV şiddetinin farklı olduğu bölgelerde (lambadan uzaklaştıkça UV transmisyonu dolayısıyla şiddeti azalır) uniform olarak dağıtılır ve tüm su parçacıklarının optimum olarak UV ile temas ettirilmesi sağlanır. UV sistemlerinde temas süreleri saniyeler mertebesinde olduğu için, sistemin çok efektif olarak hidrolik kısa devreler oluşmadan çalışması kritiktir. Son yıllarda gelişen teknolojiler ile UV sistemi üreticileri bu şartları kolaylıkla sağlayabilmektedir.

2.6.1. UV ışık yoğunluğu etkisi

Bir UV cihazında UV-C ışın kaynağı UV lambadır ve lambadan yayılan ışının yoğunluğu koruyucu kuvars cama kadar sabit kabul edilebilir. Ama ışınların su içine girdikten sonra ne kadar ilerleyebileceği ve ilerlerken gücünden ne oranda kaybedeceği suyun UV-T(1cm) değerine bağlıdır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. UV ışın yoğunluğu

Bir UV cihazının, UV-T(1cm) değeri %98 olan çok temiz bir sudaki verimi (suya verdiği UV dozu) ile UVT(1cm) değeri < %80 olan daha kirli bir sudaki verimi arasında büyük farklar oluşacaktır. UV geçirgenlik değerine göre suların basit bir sınıflandırması ve UV kullanımına uygunluğu Çizelge 2.3’de verilmektedir.

Çizelge 2.3. UV ışın kullanılabilirliği

UV-T(1cm) değeri	UV kullanımına uygunluk	Örnek su kalitesi
%99-%96	Mükemmel	Demineralize su(iletkenlik <100 μ S/cm)
%96-%92	Çok uygun	Doğal kaynak suyu, içme suyu
%92-%86	Uygun(cihaz seçimine dikkat edilmeli)	Yer altı suları, deniz suyu
%86-%75	Uygun (cihaz seçiminde dikkat edilmeli, özel dizayn UV cihazları kullanılmalı)	Kirlenmiş yüzeysel sular, yüksek organik madde ve/veya iletkenliğe sahip(>2000 μ S/cm) yer altı suları
%75-%50	Kısmen uygun (mutlaka özel dizayn UV cihazları kullanılmalı)	Arıtılmış ve filtrelenmiş atıksular
<%50	Uygun değil (çok spesifik UV cihazları ile dezenfeksiyon mümkün olabilir)	Atıksular, meyve suları

Örnek UV Uygulamaları

1. Depoda bekleyen ön arıtmadan geçmiş temiz su pompa ile kullanıma verilirken, pompa basış hattı üzerine UV cihazı takılabilir.
2. Doğal kaynak suyu veya maden suyu şişeleme tesislerinde son filtrasyondan sonra (dolundan önce) UV cihazı kullanılabilir.
3. İlaç, kozmetik, elektronik gibi sanayilerde saf suların kullanımından önce UV dezenfeksiyonu uygulanabilir.
4. Aktif karbon filtreler ve reçineli su yumuşatma cihazları gibi “bakteri üretmeye müsait” olan cihazlardan sonra ve/veya önce UV dezenfeksiyonu uygulanabilir.
5. Sıcak su hatlarında kimyasal dezenfektanlar (klor, ozon, v.b.) etki gösteremediğinden “lejyoner” gibi tehlikeli mikroorganizmalara karşı UV dezenfeksiyonu kullanılabilir. Burada seçilecek UV cihazının sıcak suya (>45 C) uygun olması şarttır.
6. Klora karşı dayanım kazanmış çeşitli parazitler sularda bulunabilir (örneğin “*cryptosporidium*”). Bu nedenle güvenlik açısından klorlamaya ek olarak UV cihazı kullanılabilir.
7. Hastahanelerde dializ sistemleri için ters ozmos cihazı ile üretilen suyun dializ cihazlarına giderken UV ile dezenfekte edilmesi şarttır.
8. Membran sistemleri (ters ozmos gibi) öncesinde UV kullanılarak membranlar üzerinde bakteri üremesi kaynaklı tıkanma sorunu (biofouling) önlenabilir.
9. Atıksuların biyolojik arıtılmasından sonra, doğal ortama verilmeden önce UV ile dezenfeksiyonu yapılabilir. Bu sular geri kazanım veya sulama amaçlı kullanılabilir.
10. Özel tasarım UV cihazları ile şeker şurubu veya ışın geçirgenliği düşük meyve suları (elma suyu gibi) dezenfekte edilebilir.
11. Özel tasarım UV cihazları ile suda bakiye klor veya bakiye ozon giderimi yapılabilir.

UV Cihazı Kullanımının Avantajları

- Çevre dostudur, kimyasal kullanmadan dezenfeksiyon sağlar;
- Su içine herhangi bir kimyasal verilmediği için suyun kimyasal özelliğini (iletkenlik, pH gibi) değiştirmez;
- Suda kanserojen yan ürünler oluşturmaz (klor veya klorlu dezenfektanlar kullanıldığında “THM - Trihalometanlar” olarak adlandırılan kanserojen bileşikler oluşmaktadır)
- Yeterli UV dozu ($> 400 \text{ J/m}^2$) sağlandığında tüm mikroorganizmalar üzerinde etkilidir;
- Suyun sıcaklığı veya pH değerinden bağımsız olarak dezenfeksiyon yapar
- Dezenfeksiyon süresi çok hızlıdır, genelde 5 saniyeden az. Bu nedenle kimyasal maddeler ile dezenfeksiyonda gerekli uzun temas süresini temin eden büyük temas tanklarına ihtiyaç yoktur;
- Tehlikeli kimyasallarla çalışma sorunu yoktur, işleticilere zarar verme riski olmayan bir yöntemdir (ancak direkt UV ışınının çıplak göze ve cilde çok zararı vardır, UV dezenfeksiyon cihazının bakımı sırasında UV lambaları mutlaka kapatılmalıdır);
- İşletme maliyeti alternatif teknolojilere kıyasla düşüktür;
- Basit işletme, kontrol ve bakım imkanı sağlar;
- Kimyasal maddeler ile dezenfeksiyona kıyasla satın alma, nakliye, depolama, kalite kontrol gibi işletme yükleri yoktur.

UV'nin su içinde herhangi bir bakiye bırakmaması yukarıda bir avantaj olarak sayılmasına karşın, bazı uygulamalar için aynı özellik UV'nin bir dezavantajı olmaktadır. Bu özelliği nedeniyle UV teknolojisi şehir şebeke suyu dezenfeksiyonunda genellikle tek başına kullanılmaz (Aydın, 2009).

2.6.2. Yarı iletkenlerin bağ yapısı ve bağ boşluk enerjisi

Atomun çekirdeği güneş sistemindeki güneşe benzetilecek olursa çekirdeğin etrafındaki elektronlarda gezegen olabilir. Bir elektronun seyahat yolu yörünge

olarak düşünebilir. Bir yörüngede olabilecek elektronların sayısı sınırlıdır. En dış yörüngedeki elektronlar değerlik elektronlardır. Değerlik elektronları atomun bağ yapmasından sorumludur. Birkaç atom olduğu zaman yörüngedeki elektronların enerji değerleri saçılır. Bununla birlikte bağ yapan atomların sayısı arttığında belirli bir aralık içerisinde değerlerde süreklilik olur. Bu aralık enerji bandı olarak adlandırılır. İki enerji bandı arasındaki alanda elektron yoktur ve yasaklanmış band olarak adlandırılır. Bandlar arası elektronlarla doldurulur, en yüksek enerjili olanlardan birisi (çekirdekten en uzaktaki yörüngedeki elektronlar) ve bunun dışındaki bağda iletkenlik bağıdır. İletkenlik ve değerlik bandı arasındaki yasaklanmış bandın enerji genişliği band boşluğu olarak bilinmektedir. Band boşluğu bir duvara benzer, elektronlar serbest kalmak için buradan atlarlar. Duvardan sıçramak için gerekli enerji miktarı band boşluk enerjisi olarak adlandırılır. Sadece bir elektron duvardan atlar ve iletkenlik bandına geçer, serbestçe hareket eder. Titanyum oksitin, rutil ve anatase tipleri sırasıyla 413 nm ve 388 nm ışınlarla uyarılırlar. Değerlik bandı elektronları iletkenlik bandına hareket ederler. Aynı zamanda iletkenlik bandına sıçrayan elektronların sayısı kadar pozitif boşluklar oluşur.

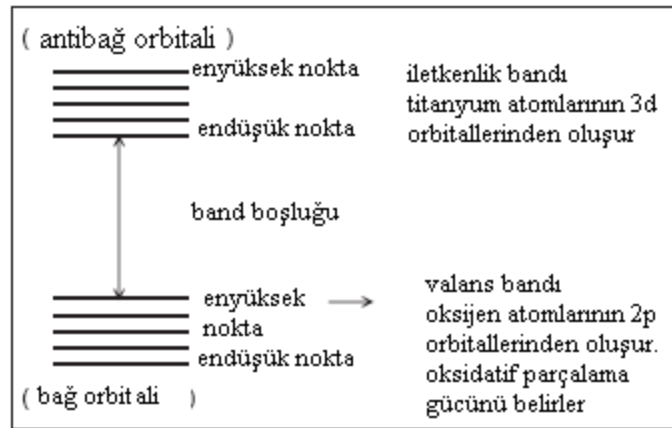
Titanyum Oksitin Enerji Yapısı ve Fotoetki

Farklı atomlardan oluşan yarı iletken bir bileşikte, değerlik band ve iletkenlik bandı prosesi karmaşıktır, ancak prensipte aynıdır. Örneğin, titanyum oksitin değerlik bandı oksijenin 2p orbitali ve titanyumun 3d orbitalinden oluşur. Geniş band boşluklu yarı iletkenlerde, değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına sıçrayamazlar. Bu arada, dışardan enerji uygulanırsa değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına uyarılma ile geçebilirler. Sonuç olarak değerlik bandında uyarılmış elektronlar kadar elektron boşlukları oluşur. Bu bağ orbitalinden anti bağ orbitaline elektronların hareketidir. Diğer taraftan fotolitik olarak uyarılmış elektronlar kararsızdır ve kolaylıkla bozunabilirler. Titanyum oksit, fotolitik olarak uyarıldığı zaman bile kararlıdır. Bu nedenle titanyum oksit mükemmel bir fotokatalizördür.

Aşağıda yarı iletkenlerin band yapısına ilişkin olarak fotokatalitik reaksiyonlar üzerine en büyük etkisi olan 3 faktör verilmiştir.

1. Bağ boşluk enerjisi
2. İletkenlik bandındaki en düşük noktanın pozisyonu
3. Değerlik bandındaki en yüksek noktanın pozisyonu

Fotokatalitik reaksiyonlarda, birinci olarak band boşluk enerjisi ve değerlik banddaki en yüksek noktanın pozisyonun belirlenmesi, fotokatalizörün oksidatif parçalama gücünün ana belirleyicileridir.

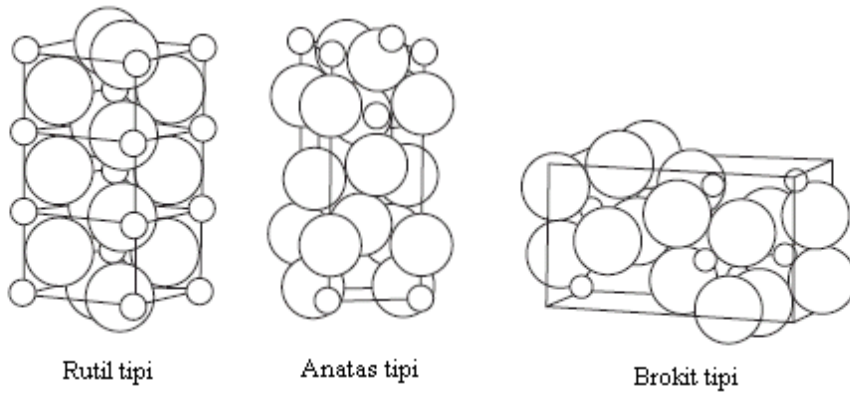


Şekil 2.11. Titanyum oksidin bağ yapısı

Titanyum Oksidin Fotokatalitik Aktivitesi ve Kristal Yapısı

Doğal titanyum oksidin 3 tip kristal yapısı vardır: rutil tipi, anatas tipi ve brokit tipi. Hepsi aynı kimyasal yapıya (TiO₂) sahiptir. Titanyum oksit band boşluğundan daha yüksek enerji seviyeli ışığı absorblar ve elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçerek değerlik bandta pozitif delikler oluşturmasına neden olur. Rutil için band boşluk enerjisi 3,0 eV, anatas için 3,2 eV dur. Rutil tipi geniş bir aralıkta ışık absorblayabilir bu nedenle uygun bir fotokatalizör sanılabilir. Gerçekte anatas tipi yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir. Bunun sebeplerinden birisi, iki tip arasındaki enerji yapısının farklılığıdır. Her iki tipte valans bandın pozisyonları anlaşılabilir ve sonuçta pozitif boşluklar etkili oksidatif etki göstermektedir. Bununla birlikte iletkenlik band, hidrojenin indirgenme yükseltgenme potansiyeline yakın

pozisyonudur. Her iki tipinde indirgeme gücü zayıftır. Anatas tipinin iletkenlik bandı rutil tipinden daha negatif pozisyonunda olduğu bilinmektedir. Böylece anatasın indirgeme gücü rutil tipinden daha fazladır. İletkenlik bandının bu pozisyonuna bağlı olarak anatas tipi rutil tipinden daha yüksek fotokatalitik etki gösterir (Yıldırım, 2009).



Şekil 2.12. Titanyum oksidin kristal yapıları

2.6.3. Fotokataliz

Fotokatalitik veya fotokimyasal bozunma süreçleri atık su arıtımında tam minerilizasyon, sıcaklık, uygun koşullar ve basınçtan dolayı önem kazanmaktadır. Foto-aktif kimyasal reaksiyonlar katalizörlü veya katalizörün varlığı olmadan çözültide bulunan kimyasal türlerin moleküller ile uygun bir enerji düzeyi bir foton etkileşimle başlatılır ve serbest radikal mekanizması ile karakterize edilir. Hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici bileşiklerinin homojen fotokimyasal bozulmasıyla UV radyasyonu kullanılarak radikaller kolayca üretilebilir. Serbest radikalleri elde etmek için alternatif bir yol yarı iletken (titanyum dioksit gibi) yüzeyinde oluşan, fotokatalitik bir mekanizmadır ve önemli ölçüde serbest radikallerin üretim oranını ve dolayısıyla bozulma oranlarını artırır. Fotokatalitik oksidasyon işlemleri önemli bir avantajı, etkili bir şekilde, özellikle büyük ölçekli işlemler için önemli bir ekonomik tasarruf sağlar, ışınlama için güneş veya benzeri UV ışık kullanma olasılığı vardır. Çeşitli bileşikler (örneğin, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , ZnS sülfidler vb gibi oksitler), literatürde bildirilen çeşitli çalışmalarda foto-katalizörler

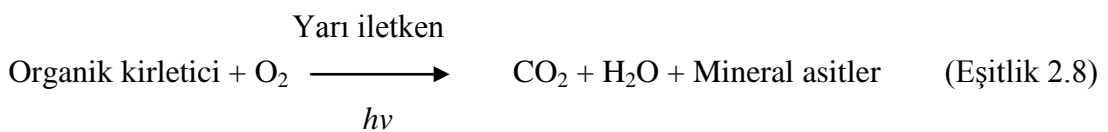
olarak kullanılmaktadır. Yüzey alanı ve katalizör tarafından sunulan aktif alanlarının sayısı (katalizör doğası, örneğin, kristal halinde ya da amorf önemlidir) genellikle adsorpsiyon aşamasında kirleticilerin adsorpsiyon bozulmasının oranları ve kontrol edilebilirliği önemli bir rol oynar. Yüksek kuantum verimleri ile en iyi fotokatalitik performansları titanyum oksit ile elde edilmektedir (Gogate ve Pandit, 2004a, 2004b; Gogate ve ark., 2006).

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

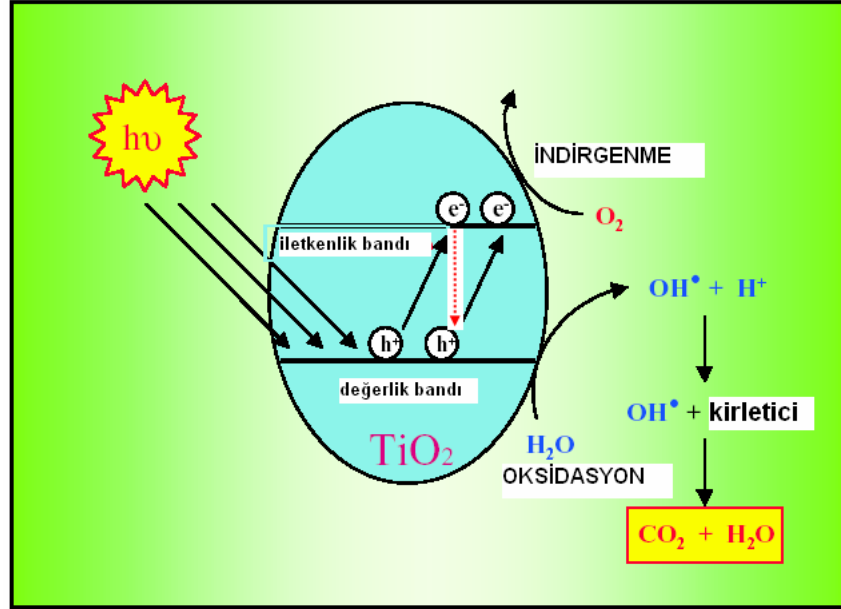


Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve başlangıç adımı elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir (Şekil 2.13). Ancak elektron ve elektron-boşluk yeniden birleşimi gerçekleşirse (Eşitlik 2.7'nin tersi) proseste verim azalmakta ve fotondan sağlanan enerji boşuna harcanmaktadır. Bu nedenle elektron - boşluk yeniden birleşmesi fotokatalitik prosesin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak bilinmektedir.

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla organik kirleticilerin giderimi aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir:



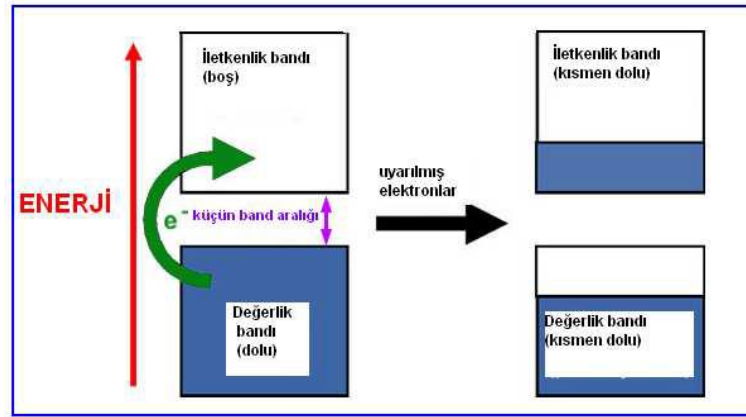
Bu proste, organik kirleticiler, yarı iletken maddelerde UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO_2 , H_2O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir.



Şekil 2.13. Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler

Bir fotokatalitik tepkimede şu adımlar gerçekleşmektedir:

- Bir yarı iletkenin uygun enerji ile uyarılarak yarı iletkende elektron-boşluk çiftlerinin oluşturulması,
- Oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ayrılması (Şekil 2.14),
- Ayrılan elektron-boşluk ile redoks tepkimelerinin gerçekleştirilmesi,
- Tepkime ürünlerinin oluşması ve yüzeyin rejenerasyonu.



Şekil 2.14. Bir yarı iletkenin uyarılması sonucu bandlarda gerçekleşen olaylar

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla, alifatik alkoller (metanol, etanol vb.), alifatik karboksilik asitler (sitrik asit, formik asit vb.), aminler, aromatikler (toluen vb.), fenolik bileşikler, halofenoller (2,4 - diklorofenol vb.), sürfaktanlar (trimetil fosfat vb.), herbisitler (atrazin vb.), pestisitler/fungisitler (fenitroton, metalaksil vb.), boyalar, sülfidler (tiyofen, trimetilen sülfid vb.) gibi birçok madde giderilebilmektedir.

Fotokatalitik oksidasyonun üstün yönleri aşağıdaki gibidir:

- Birçok organik kirleticinin tam mineralizasyonunun başarılması,
- Ortam koşullarında çalışılması (oda sıcaklığı vb.),
- Güneş ışığı gibi doğal kaynakların kullanılabilmesi,
- pH'nin geniş aralığında ve sulu ortamda TiO_2 'nin kimyasal kararlılığa sahip olması,
- TiO_2 'nin ucuz olması,
- Düşük derişimlerde sistemin uygulanabilirliği,
- Sistemin katkı maddesine ihtiyaç duymaması.

Fotokatalitik oksidasyonun istenmeyen yönleri aşağıdaki gibidir:

- Yaygın kimyasal tepkime hızlarıyla karşılaştırıldığında yavaş gerçekleşmektedir,
- Gerçek atıksuyun daha kompleks olması nedeniyle giderim zorlaşmaktadır,
- Uzun süre katalizörün kullanımı yapısını bozmaktadır,
- Katalizörün uniform ışınlanması büyük ölçekli sistemlerde zor olmaktadır,
- Katalizörün sıvı fazdan ayrımı zor ve pahalı olmaktadır (Gogate ve Pandit, 2004a).

Fotokatalitik oksidasyonda katalizör olarak çeşitli soy metaller (Ru, Pt, Ir ve Pd) ve bazı metal oksitler (Cu, Mn, Co, Cr, Ti, Bi, V ve Zn) kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalar için katalizörde aranan özellikler aşağıdaki gibidir:

- Yüksek aktivite,
- Yüksek sıcaklıkta kararlılık,
- Zehirlenmeye karşı direnç,
- Mekanik kararlılık ve aşınmaya karşı direnç,
- Her türlü maddede uygulanabilme,
- Fiziksel ve kimyasal kararlılık (Pirkanniemi ve Sillanpaa, 2002).

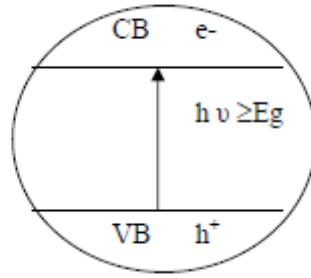
Çizelge 2.4. Yaygın yarı iletken fotokatalizörlerin pH 1’de sulu çözeltideki band konumları (Robertson, 1996)

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

Yarı iletken içeren bir çözelti, uygun dalga boylu (Çizelge 2.4) foton absorpladığı zaman meydana gelebilecek tepkimeler aşağıdaki gibidir (CB: İletkenlik bandı VB: Değerlik bandı):

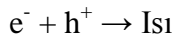
1-İşın adsorbsiyonu (Garcia ve ark., 2007) (Şekil 2.12):



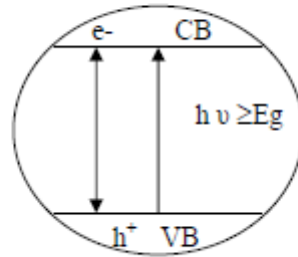


Şekil 2.15. TiO₂ yarı iletken partikülünün ışınlanmasıyla elektron-boşluk çiftinin oluşumu

2-Yeniden birleşme (Şekil 2.13)

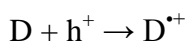


(Eşitlik 2.10)



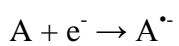
Şekil 2.16. Elektron- boşluk yeniden birleşme prosesi

3-Oksidasyon (Şekil 2.14):

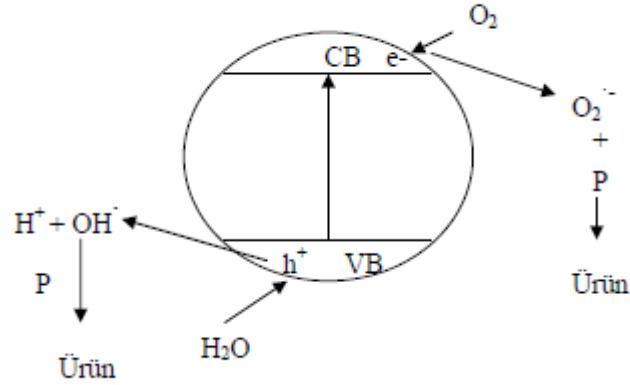


(Eşitlik 2.11)

4-İndirgenme (Şekil 2.14):



(Eşitlik 2.12)



Şekil 2.17. UV ışığı kullanılarak ışınlanmış kirleticinin (P) oksidasyonu

Yarı iletkenin uyarılması sonucu oluşan elektron ve boşluk çiftleri ya ısı açığa çıkararak birleşmekte ya da çözeltide bulunan diğer maddelerle (A ve D gibi) redoks tepkimesine girmektedirler (Andreozzi ve ark., 1999; Çalık, 2008).

Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarının çoğunda katalizör olarak TiO₂ kullanılmaktadır. TiO₂ zehirli değildir, ucuzdur, geniş band aralığına sahiptir, UV-A ve UV-B ışınması altında iyi sonuçlar vermekte, oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında çalışılabilmekte, moleküler oksijene hızlı elektron aktarımından dolayı kirliliklerin fotokatalitik gideriminde çok verimli olmakta, foto-korozyona karşı direnç göstermektedir. Ayrıca spesifik yüzey alanı geniş, fotokatalitik aktivitesi yüksek, fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olmasından dolayı ayırım yapmaksızın birçok maddenin gideriminde kullanılabilir.

TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi, spesifik yüzey alanına, adsorpsiyon kapasitesine, elektron - boşluk çiftinin yeniden birleşim prosesine, ışık kaynağının şiddetine, kristal morfolojisine, ortamda elektron alıcıların bulunmasına, kirleticilerin derişimine, fototepkime kabı tasarımına ve işletme koşullarına bağlıdır.

Su arıtımı için fotokatalitik tepkime kapları tasarım karakteristiklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

a) Katalizörün konumuna göre tepkime kabı: Fotokatalizör askıda ya da bir desteğe tutturulmuş olabilmektedir.

1- Fotokatalitik çamur (slurry) tepkime kapları

2- Sabitlenmiş katalizörlü fotokatalitik tepkime kapları: Katalizör fiziksel güçlerle ya da kimyasal bağlarla desteğin üzerine sabitlenmektedir. Sık kullanılan TiO_2 destekleri :

- Aktif karbon
- Fiber optik kablolar
- Cam
- Cam parçaları
- Cam yünü
- Membranlar
- Kuvarz
- Zeolitler
- Silika jel
- Paslanmaz çelik
- Teflon

Çamur sisteminde, katalizör partikülleri sıvı fazda (su) serbestçe dağılmış halde bulunurken, sabitlenmiş katalizörlü tepkime kabında katalizör sabit bir destek maddesinin üzerinde dağılmış olarak bulunmaktadır.

b) Işınlamanın türüne göre tepkime kapları: Fotokatalitik sistemlerde ışınlamanın türü en önemli parametrelerden biri olarak bilinmektedir. Tepkime kapları:

1- UV polikromatik lambalar

2 - Güneş ışığı kullanacak şekilde tasarlanabilir olarak sınıflandırılabilir.

c) Işın kaynağının konumuna göre tepkime kapları: Lambanın konumu farklı şekillerde olabilmektedir, bu durumda sınıflandırma aşağıdaki gibidir:

1- Sistemin içine daldırılmış şekilde ışık kaynağı olan tepkime kapları

2- Sistemin dışında ışık kaynağı bulunan tepkime kapları

3- Dağılmış ışık kaynaklı tepkime kapları (Işık kaynağından tepkime kabına ışınlama reflektör “yansıtıcı” gibi optik cihazlar aracılığıyla sağlanır) olarak sınıflandırılmaktadır (Çalık, 2008).

2.6.4. US ve UV içeren ileri oksidasyon prosesleri

Sonikasyon, fotokataliz ve her iki yöntemin kombinasyonları şeklinde kullanılan ileri oksidasyon prosesleri altı grup altında incelenir. Bunlar;

- Fotoliz: Katalizör kullanmadan UV-A,B veya C ışınları yardımıyla kirli solüsyonun UV radyasyonuna maruz bırakılmasıdır. Organik kirlilikler tam olarak ayrışmamasına rağmen çok tehlikeli kirliliklerin üretimini engeller.
- Fotokataliz: TiO_2 veya ZnO gibi katalizörlerle birlikte UV ışınlarının da kullanılmasıdır.
- Sonoliz: Katalizör kullanmadan ultrases ışına ile solüsyon içerisinde $OH\cdot$ radikallerinin üretilmesidir. Fotoliz yöntemi ile aynı dezavantajlara sahiptir.
- Sonokataliz: Katalizör ile birlikte US kullanılmasıdır. UV radyasyonu kullanılmaz.
- Sonofotoliz: Katalizör kullanmadan ultrases dalgalarının ve ultraviyole ışınlarının birlikte kullanılmasıdır.
- Sonofotokataliz: UV, US ve TiO_2 gibi katalizörlerin birlikte kullanılmasıdır (Joseph ve ark., 2009).

2.7. Maya Endüstrisi Ve Atıksu Arıtım Teknolojileri

2.7.1. Maya

Ekmeek Mayası üretimi; Türkiye‘de ve Dünya‘da önemli bir yere sahiptir. Ekmeğin tarihi 8 bin yıl öncesinden; insanların hububatı taşlar arasında kırıp ufaladığı, sonra da bunlara su katıp elde ettiği hamuru yassı bir kaya üzerine yayarak ateşte pişirdiği günlere kadar uzanmaktadır.

1835‘te Caignard de Latour, Scwann ve Kutsing gibi bilim adamları tomurcuklanma yoluyla yeniden üretilebildiğini gördükleri mayanın canlı bir organizma olduğu

sonucuna vardılar. 1838'de bira mayasına Meyer tarafından '*Saccharomyces cerevisia*' adı verildi.

1859'da ünlü Fransız bilim adamı Louis Pasteur fermantasyona yol açan organizmanın maya olduğunu ortaya çıkarmıştır. Endüstriyel maya üretimi ise yine 19.yüzyılda Avusturya'da başlamış ve o günden bu yana teknolojiye çok hızlı ilerlemeler kaydedilmiştir.

Genel olarak toplam üretimin yaklaşık %85'i yaş (krem) maya ve %15'i kuru mayadır. Yaş ve kuru maya benzer yollarla üretilir, ancak kuru maya farklı maya soyundan geliştirilir ve proses sonrasında kurutulur. Aktif ve instant olmak üzere iki çeşit kuru maya üretilir. Bu iki çeşit kuru maya arasındaki ana fark; aktif kuru maya ılık suda çözünürken instant kuru mayanın çözünmemesidir.

2.7.2. Kullanılan hammadde ve ürünler

Ekmek mayası üretiminde saf maya kültürü ve melas hammadde olarak kullanılır. Yaş mayanın üretiminde kullanılan maya türü, '*Saccharomyces cerevisiae*' tir ve bu mayanın stoplazmik membranının yaklaşık %49'u protein, %45'i yağdır. Maya üzerinde bulunan gözeneklerin büyüklüğü 0,42 nm'dir. Diğer maya türleri, kuru maya üretimi için gereklidir. Şeker kamışı ve şeker pancarı melasları, maya büyümesi için temel karbon kaynağıdır. Melas; içinden ekonomik olarak daha fazla şeker alınamayan şeker fabrikalarının yan ürünü olup, kristalizasyon aşamasından sonra elde edilen koyu kahve renkli bir sıvıdır. Melas, %45-55 oranında fermente edilebilir şeker (sukroz, glukoz ve fruktoz formlarında) içerir. Genellikle, pancar ve kamış melasları karıştırıldıktan sonra fermantasyonda kullanılır. Önce melaslar karıştırılır ve pH: 4,5-5 arasına ayarlanır, çünkü çözeltinin alkalileşmesi durumunda bakteri oluşabilir. Maya büyümesi ile aynı şartlar altında bakteri büyümeside olabileceğinden pH izlenmesi çok önemlidir. Melas karışımından çamurlar giderilir ve yüksek basınçlı buhar ile sterilize edilir. Sterilizasyon sonrasında, su ile seyreltilir ve fermantasyonda kullanılabilecek kadar tanklarda depolanır.

Maya üretiminde çeşitli besi maddeleri ve vitaminleri de kullanılır. Bu maddeler; azot, potasyum, magnezyum ve kalsiyum ile eser miktarda demir, çinko, bakır, manganez ve molibdenyum içerir. Normalde, azot amonyum tuzları, sulu ve susuz amonyak ile sağlanır. Fosfatlar ve magnezyum, fosforik asit veya fosfat tuzları ve magnezyum tuzları şeklinde ilave edilir. Bakteri gelişimi için vitaminler de gereklidir.

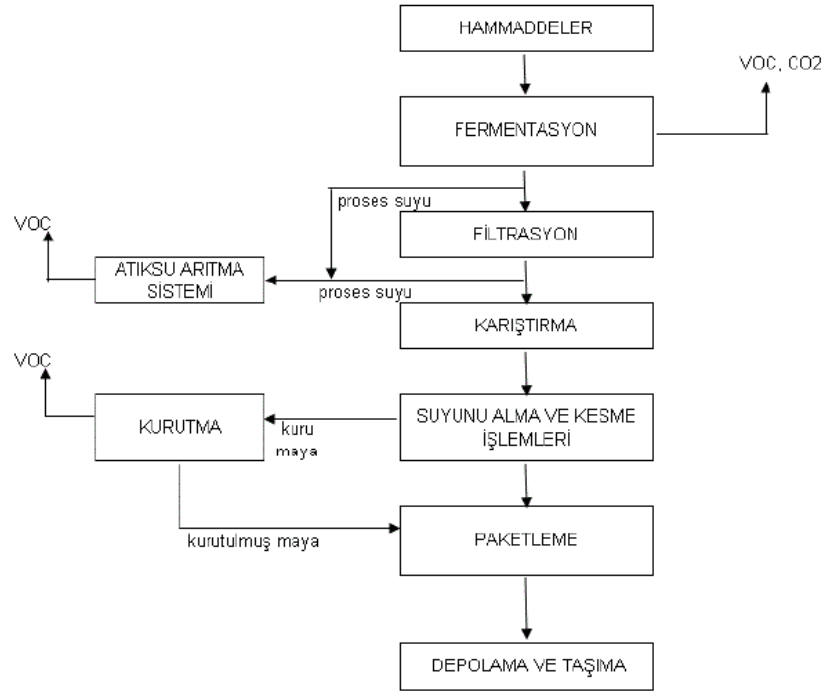
2.7.3. Maya üretim prosesi

Şekil 2.18 ekme mayası üretiminin akış diyagramını göstermektedir. Üretimin 1. aşaması saf maya kültüründen (aşı) bir dizi fermenter içinde maya üretilmesidir. Maya hücreleri, bir dizi fermantasyon tankları içinde geliştirilirler. Maya fermantasyon tankları, aerobik şartlar altında (serbest oksijen veya aşırı hava ortamı) işletilirler, çünkü anaerobik (oksijensiz) şartlarda, fermente olabilen şekerler, etanol ve karbondioksit oluşumunda tükenirler ki, bu da maya üretim verimini düşürür.

Maya büyümesinin ilk aşaması, laboratuvar şartlarında çoğaltılarak hazırlanır. Maya 2-4 gün içinde büyür. Bu saf kültür fermantasyonu olup kesikli fermantasyonlardır ve burada 13-24 saat içinde maya gelişimi oluşur. Tipik olarak bu aşamada 2 fermentör ünitesi kullanılır. Saf kültür, fermantasyonunu takiben, maya karışımı orta fermentere transfer edilir. Sonraki aşama, stok fermantasyondur ve transfer sırasında iyi havalandırma olmalıdır. Bu aşamada, maya santrifüj ile sıvı kısmından ayrılır ve sonraki adım için koyu maya üretilir. Son fermentere alınan tohum mayaya, kontrollü biçimde melas şurubu ve besleyiciler ilave edilir. Aynı anda fermentöre yüksek dozda steril hava tedariki ile hücre sayısının hızla artmasını sağlayacak gerekli oksijen verilir. Bu son aşama, 11- 15 saat sürer. Tüm gerekli melaslar fermentöre girdikten sonra, ilaveten 0,5-1,5 saat daha havalandırma yapılır ve stabil hale getirilen maya soğutucularda depolanır.

Fermantasyonun ana aşamalarındaki maya büyümesi, her bir aşamada artarak gelişir. Tipik olarak maya büyümesi, orta fermentörde 120 kg iken, stok fermentörde 420 kg,

ve en son (ticari) fermentörde 15,000-100,000 kg olabilmektedir. Ana fermantasyon aşamaları üreticiden üreticiye değişmektedir.



Şekil 2.18. Maya üretim prosesi

2.7.4. Maya atıksularının özellikleri ve arıtım teknolojileri

Maya Üretiminde Su Kullanımı

Maya üretiminde su;

- Hammadde olan melasın temizlenmesi ve sterilize edilmesinde,
- Fermantasyon prosesinin her aşamasında ve sonrasında,
- Filtreleme, karıştırma, ekstrüzyon ve kesme aşamalarında,
- Üretim alanlarının ve donanımın temizliğinde kullanılmaktadır.

Genel olarak, yaklaşık 3000 m³/gün atıksu sirkülasyonu olmaktadır.

Temel Kirletici Parametreler ve Maya Atıksularının Özellikleri

Gıda endüstrisinin en önemli karakteristik özelliği; yüksek organik bileşikler, şeker, karbonhidrat, fermantasyon ürünleri gibi bileşiklerin atıksu içerisinde bulunmasıdır. Gıda endüstrisi atıksuyunda organik bileşikler arıtma tesisinde ve çevresinde bir çok probleme neden olurlar. Şeker fabrikası ürünü olan melas, maya üretiminde esas madde olarak kullanılmaktadır. Melas; %45-50 tortu şeklinde şeker, %15-20 şeker olmayan organik bileşikler, %10-15 mineral ve yaklaşık olarak %20 su içermektedir. Melas içerisinde bulunan şeker, maya fermantasyonu sırasında karbon ve enerji kaynağıdır. Ancak, melas içerisinde büyük oranda bulunan şeker olmayan bileşikler maya tarafından özümsemmez ve proses atıksuyunu değiştirmemesi için serbest bırakılır. Maya üretim prosesinde bu bileşikler esas kirliliği oluşturmaktadır. Buna ek olarak, atık su içerisinde; maya fermantasyonu sırasında eklenen köpük önleyici, propanik asit gibi maya metabolitleri, maya kalıntı hücreleri de bulunmaktadır. Bu atıklar yüksek KOİ ve BOİ ye sahip olduklarından, deşarj öncesi arıtım yapılması gerekmektedir. Yüksek dayanıklılığa sahip ve yüksek organik madde konsantrasyonları içeren ekme mayası fermantasyonu atıksuları biyolojik işlemler ile kolayca bozunmazlar. Genellikle iki aşamalı (anaerobik + aerobik) arıtma sistemleri etkin bir şekilde kullanılmıştır. KOİ azalması anaerobik bozulma adımında gerçekleşir. Ancak, mevcut arıtımın hala uygun olmamasına rağmen KOİ bakımından toplam arıtım verimi %80'dir. Hatta çok aşamalı arıtmadan sonra bile atık su içerisinde melanoidin adı verilen ve yüksek miktarda kirletici içeren, biyolojik olarak yavaş parçalanmayan ya da parçalanmayan, organik bileşikler içermektedir. Melanoidinler; artık KOİ, ekme mayası içerisindeki azot ve kahverengi renkten sorumlu yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerdir (Balakrishnan, 2008). Özet olarak, maya atıksuyu arıtımındaki esas problemler, atık içerisinde yüksek KOİ konsantrasyonu, renk, koku, atıksu arıtım prosesinden çıkan fazla miktarda aşı çamurudur. Eğer yüksek kademeli saflaştırma gerekli ise, biyolojik arıtma, membran, elektrokimyasal ya da ileri oksidasyon işlemleri gibi diğer fiziksel-kimyasal işlemler ile kombinasyon halinde kullanılabilir (Koby ve Delipınar, 2008).

Maya endüstrisinde temel kirletici parametreler; KOİ, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), askıda katı madde (AKM), türbidite, yağ ve gres, toplam azot, toplam fosfordur. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Maya atıksuyu karakterizasyonunda bulunan kirletici parametreler

Maya Atıksuyu Karakterizasyonunda Bulunan Kirletici Parametreler			
Fiziksel Parametreler	Kimyasal Parametreler	Biyolojik Parametreler	Deşarj Bilgileri
Renk	pH	BOİ ₅	Ortalama günlük akış oranı
Koku	KOİ	Patojenik mikroorganizmalar	Sürekli maksimum akış oranı
Radyoaktivite	TOK	Toksisite	Akış değişimin maksimum oranı
Sıcaklık	İnorganik bileşikler		
AKM	Klor ihtiyacı		
Çözülmüş Oksijen	Yağ ve hidrokarbonlar		
Köpük	Fenol		
Korozyon	Toplam çözülmüş tuzlar		
Bulanıklık	Sülfatlar		
	Azot ve fosfor		
	Sertlik		
	Klor iyonu		

Ekmek mayası üretimi atıksuyu çeşitli kirleticiler içerir. İşlem sonrası veriler, Çizelge 2.6’de verilmiştir. Renk değeri ölçülmemekle beraber, çıkış suyu her zaman çok koyu bir renktedir.

Çizelge 2.6. Maya üretimi atıksuyu özellikleri

Maya Atıksuyu Özellikleri			
Parametreler	Proses Çıkış Suları (Anaerobik girişi)	Anaerobik Çıkışı(Aerobik Girişi)	Aerobik Çıkışı
pH	5,9-6,12	7,6-8	7,6-8
KOİ (mg/l)	20100-22122	3746-4400	601-899
BOİ (mg/l)	14120-15420	2250-3004	90-148
Yağ ve Gres(mg/l)	9-10	9-10	9-10

Maya endüstrisi atıksuları kolaylıkla asitlendirilemeyen yüksek konsantrasyonlu organik maddeler içermektedir. Çizelge 2.7’de yüksek dirençli proses suyunun karakteristik değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.7. Maya üretimi atıksuyu karakteristik değerleri

Parametreler	Değer Aralıkları
pH	5-6
Sıcaklık (°C)	20-28
KOİ (mg/l)	10000-30000 (ort.20000)
BOİ ₅ (mg/l)	7000-21000 (ort. 20000)
Süspanse Katılar (mg/l)	50-1200
Sülfatlar (mg/l)	1300-2700
Toplam Azot (mg/l)	250-1200
Toplam Fosfor (mg/l)	27
Atıksu Üretimi (m ³ /ton)	7,8

Maya Atıksuları Deşarj Limitleri

Maya Endüstrisi atıksularının arıtılmasında sınırlayıcı faktör atıksuyun deşarj standartlarıdır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde Maya atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartlarında kısıtlama getirilen parametreler; BOİ₅, KOİ, toplam AKM, yağ ve gres parametreleridir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği ’nde sektör

bazında maya endüstrileri için alıcı ortama deşarj standartları Çizelge 2.8’de verilmiştir. Bu Yönetmelik, 4 Eylül 1988 tarihli ve 19919 sayılı Resmî Gazete’de yayınlanmıştır.

Çizelge 2.8. Maya üretimi atıksuyu deşarj limitleri

Parametre	Birim	Kompozit numune (2 saatlik)	Kompozit numune (24 saatlik)
BOİ5	(mg/l)	300	250
KOİ	(mg/l)	1200	1000
AKM	(mg/l)	200	100
Yağ-gres	(mg/l)	60	30
pH		6-9	6-9

2.8. Maya ve Fermantasyon Endüstrisi Atıksuyu ve Çeşitli Kirleticiler İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Koby ve Delipınar (2008) maya atıksuyunun elektrokoagülasyon (EK) yöntemi ile arıtılmasını araştırmışlardır. Çalışmada Al ve Fe elektrotları kullanılarak pH, akım yoğunluğu ve işletme süresi gibi proses değişkenlerinin KOİ, TOK, bulanıklık giderimi ve işletme maliyeti üzerine etkileri incelenmiştir. Elektrokimyasal proseslerin performansını etkileyen en önemli parametre pH’dır. Ortalama 3-9 pH aralığında çalışılmıştır. Fe ve Al elektrot ile KOİ, TOK ve bulanıklık gideriminin başlangıç pH’ına bağlı olduğu görülmüştür. Al ve Fe elektrot kullanılarak işletme süresi araştırılmıştır. Deneysel çalışma süresinin 10 dakikadan 60 dakikaya doğru kademeli artışı incelenen tüm parametreler için pozitif etkiye neden olduğu belirlenmiştir.

Apollo ve arkadaşları (2013) distilasyon ünitesi atıksuyu ve sentetik melanoidin bileşiği kullanarak ileri oksidasyon prosesi ve biyolojik arıtım yöntemlerinin atıksuda renk ve KOİ giderimi etkisini araştırmışlardır. İleri oksidasyon yöntemi olarak UV prosesi, biyolojik arıtım prosesi olarak da anaerobik arıtım kullanılmıştır. UV prosesinin yüksek moleköl ağırlığına sahip melanoidin bileşiği üzerinde etkisi

araştırılmıştır. UV prosesi, anaerobik basamağından önce ve sonra kullanılarak biyobozunma etkisi incelenmiştir. UV prosesi melanoidin bileşimini parçalayabiliyor ise biyolojik arıtım basamağından önce ön-arıtım basamağı olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiş ve olumlu sonuç alınmıştır. Yapılan çalışmalarda proses atıksuyu içerisinde bulunan melanoidin ve sentetik melanoidin bileşiminin biyobozunma etkisi karşılaştırıldığında ise sentetik melanoidin bileşiminin arıtıma daha kolay ve kısa zamanda cevap verdiği belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak da distilasyon atıksuyu içerisinde bilinmeyen bileşiklerin varlığı olarak açıklama yapılmıştır.

Coca ve arkadaşları (2005) tarafından melas fermantasyonundan oluşan atıksuda ileri oksidasyon prosesi olan ozonlama yöntemini kullanarak renk ve organik bileşik giderimi araştırılmıştır. pH, bikarbonat iyonu, sıcaklık, karıştırma hızı gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Yüksek alkali durumunda ozonlama yaparak renk ve KOİ gideriminin arttığı görülmüştür fakat atıksuyun sahip olduğu pH'da maksimum verim elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak da hidroksil radikallerinin direk oksitleme özelliğinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Melas içeren atıksu çok kompleks bileşikler içermektedir. İçerisinde bulunan her bileşimin farklı özellikleri ve hidroksil radikalleri ile farklı etkileşimleri vardır. Ozonlama sırasında sadece melas bileşimine etki edilememektedir bu da bileşiklerin rekabet halinde olmasını sağlamaktadır. Genellikle sulu çözeltilerde ozonun ayrışması sırasında üretilen hidroksil radikalleri melas içeren atıksu içindeki bikarbonat iyonları tarafından tutulmaktadır ve buda yüzde KOİ giderim oranı düşürmektedir. Sıcaklığın ise renk ve KOİ gideriminde çok az etkisi olduğu görülmüştür.

Liang ve arkadaşları (2009) düşük maliyet ve yüksek şeker oranından dolayı maya ve etanol üretim tesislerinde hammadde olarak kullanılan melasın atıksu içerisinde renk ve KOİ değerlerinin azaltılmasını araştırmışlardır. Bunun için kimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan koagülasyon yöntemini kullanmışlardır. Literatürde genellikle koagülant madde olarak kullanılan alüminyum tuzlarının yerine demir tuzlarının etkilerini incelemişlerdir. Koagülant maddenin etkisi incelenirken koagülant dozu ve farklı pH' larda renk ve KOİ değerleri incelenmiştir. Demir tuzları kullanarak yapılan koagülasyon prosesinde farklı pH değerlerinde çalışılmıştır. pH

eğiliminin asidik olduğu durumlarda redoks reaksiyonlarının arttığı belirlenmiştir. pH 6'da ise minimum koagülant dozu ile KOİ ve renk giderimi elde edilmiştir.

Pala ve Erden (2005) biyolojik ön arıtmaya tabii tutulmuş maya endüstrisi atık suyuna Fenton prosesi uygulayarak KOİ, çözünmüş organik karbon (ÇOK), özgül absorbans (ÖA) parametrelerini araştırmışlardır. Jar testi uygulayarak en uygun koşulları belirlemişlerdir. 600 mg/l H₂O₂ ve 600 mg/l Fe²⁺ sabit konsantrasyonda pH 3-6 arasında değiştirilerek ÇOK, KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi incelenmişlerdir. Bütün temel parametreler için pH 4 en iyi sonuç veren pH değeridir. pH 4'de maksimum KOİ ve ÇOK giderim verimi her ikisi için %78'dir. pH ile renk giderimi arasındaki ilişkilerde araştırılmış ve pH 4'de Pt-Co yöntemine göre %97 renk giderimi sağlanmıştır.

Mutlu ve arkadaşları (2002) membran esaslı arıtım kullanarak maya endüstrisi atık suyunda renk giderimi üzerine çalışmışlardır. Araştırmalarında mikrofiltrasyon(MF), ultrafiltrasyon(UF), nanofiltrasyon(NF) membranlar test edilmiştir. Geçirgenlik akıları ile birlikte atıksu akışı, optik yoğunluk (OY), KOİ, renk gideriminde membran proseslerinin etkisi incelenmiştir. 4000 mg/l KOİ, 11000 Pt-Co renk özelliklere sahip ekmek mayası endüstrisi atıksuyu, seri MF ve NF membran kombinasyonu içeren arıtmaya tabii tutulmuştur. KOİ, renk giderimi, OY için sırasıyla %72, %89 ve %94 verim elde edilmiştir. Kimyasal çöktürme ve kaba filtrasyonun spesifik atıksularda etkisiz olduğu görülmüştür. MF mekanizmasının kaba filtrasyondan daha ekonomik ve verimli olduğu belirlenmiştir.

Vineetha ve arkadaşları (2013) güneş ışınları yardımıyla fotobozunma prosesini araştırmışlardır. Araştırmalarında distilasyon atığında KOİ ve renk giderimi üzerine çalışmışlardır. Fotobozunma prosesinde H₂O₂ konsantrasyonu, pH, TiO₂ miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. H₂O₂ konsantrasyon miktarı 0,3 M H₂O₂'e kadar renk ve KOİ giderimi artmış, daha sonra ise renk giderimi azalmıştır. H₂O₂ ile birlikte TiO₂ katalizörünün kullanılması ise renk ve KOİ giderimini arttırdığı belirlenmiştir. pH etkisi incelenir iken H₂SO₄ ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. pH 2-10 arasında değiştirilmiştir. En iyi sonuç pH 6'da alınmıştır. pH 6'dan sonra ise KOİ

ve renk gideriminde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni olarak da yüksek pH değerinde OH⁻ radikallerinin ve H₂O₂ moleküllerinin hızlı ayrışması olduğu tespit edilmiştir.

Santal ve arkadaşları (2011) distilasyon atıklarında anaerobik arıtım sonrasına organik kirliliğe ve koyu renge neden olan melanoidini laboratuvar koşullarında hazırlamışlardır. Çeşitli bakterilerin pH, sıcaklık ve renk gibi parametreler üzerindeki etkilerini incelemek için izole hale getirmiştir. Sıcaklık 25-55 °C, pH 5-9 arasında değiştirilmiştir. Renk gideriminde optimum sıcaklık 37 °C olarak belirlenmiş ve 10 günlük izolasyon sonunda %60 renk giderimi sağlanmıştır. Optimum pH'ın ise 7,5 olduğu görülmüştür.

Verma ve arkadaşları (2011) melas esaslı endüstriyel atıksuyun arıtılmasında üç adımlı yeni teknoloji ile renk, KOİ ve bulanık değişimini incelemiştir. Bu adımlar sırasıyla; 1) atığın sonikasyona tabii tutulması, 2) ligninolitik deniz mantarı ile tam arıtım ve 3) ısı ile etkisizleştirilmiş aynı mantarın biyokütlesi ile artık renginin biyosorpsiyonudur. Sonikasyon işlemi 30 kHz frekans, 2 mm çapa sahip ultrasonik prob kullanarak gerçekleştirilmiştir. Sonikasyon sonrasında atık; bulanıklık, renk, KOİ, toplam fenolik ve toksisite miktarını belirlemek için analiz edilmiştir. Akustik radyasyon sonrası kötü koku önemli derecede azalmış, bulanıklıkta da %10-40 arası azalma görülmüştür. Ancak, KOİ, renk ve toksisite de azalma meydana gelmemiştir. Düşük frekanslı ultrases ile arıtım tek başına (sonifikasyon) kirleticileri mineralleştirmemekte ve zaman-ölçek ve enerji gereksinimi fazla olduğu için kullanışsız olduğu tespit edilmiştir. Ancak, diğer bilinen oksidasyon yöntemleri ile sonikasyon birlikte kullanılarak atıksu arıtımı önerilmektedir. Sonikasyon ile fermantasyon atık suyunun ön arıtıma tabii tutulması, geleneksel aerobik oksidasyon sırasında biyolojik bozunabilirliği arttırmaktadır. Yapılan çalışmada ise ancak üçüncü aşamadan sonra renkte % 60-80 azalma ve KOİ de toplam % 50-70 azalma meydana gelmiştir.

Liang ve arkadaşları (2008, 2009) koagülasyon/flokülasyon arıtım yöntemlerini melas içeren atıksuda uygulamışlardır. Koagülant tipi ve dozu, solüsyon pH'ı, hızlı

karıştırma koşullarının kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), renk, bulanıklık giderimi ve yumakların çökme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlarda demir klorür ile %89 KOİ ve %98 renk giderimi elde edilmiştir. Buda geleneksel koagülantlar arasında en etkili olduğunu göstermektedir. Alüminyum sülfat, sırasıyla %66 KOİ ve %86 renk giderimi vererek, en az etkili koagülant olduğu belirlenmiştir. Koagülasyon işleminde en önemli parametre olan pH 4-8 arasında değiştirilerek optimum pH 4-5 arasında olduğu belirlenmiştir.

Simaratanamongkol ve Thiravetyan (2010) sentetik melanoidin üzerinde dip külü ile hazırlanmış aktif karbon absorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Langmuir ve Freundlich modelleri ile desteklenmiş denge adsorpsiyon kapasiteleri, artan sıcaklıkla birlikte arttığı belirlenmiştir. 100 ppm sentetik melanoidin solüsyonu ticari aktif karbon ve dip külü ile hazırlanan aktif karbondaki renk giderim verimi karşılaştırılmıştır. Sırasıyla %4,10 ve %97,75 renk giderim verimi elde edilmiştir. Bunun nedeni ise ticari aktif karbonun gözenek çapının küçük olması ve çok az miktarda melanoidin absorblayabilmesidir.

Ojijo ve arkadaşları (2010), Onyango ve arkadaşları (2012) kömür uçucu külü kullanarak zor parçalanmış melanoidin bileşimini absorblanmasını araştırmışlardır. Renk giderim etkinliğinin çeşitli değişkenlere bağlı olduğu saptanıp en etkili parametrenin pH olduğu belirlenmiştir. pH değişim etkinliği araştırılırken atıksu pH'ı 2-12 arasında değiştirilmiştir. Maksimum %54 renk gideriminin 298 K'de, pH 6 civarlarında olduğu belirlenmiştir. pH 2-6 arası renk gideriminde artış gözlenir iken pH 6-12 arasında renk gideriminde azalma meydana gelmiştir. Atıksu derişimi arttıkça renk giderimi yüzdesinin arttığı da görülmüştür. Kömür uçucu külün parçacık boyutunun renk giderimine etkisi incelendiğinde ise boyut değişiminin renk gideriminde ihmal edilebilir olduğu görülmüştür.

Sangave ve Pandit (2004a, 2006a, 2006b) damıtma tesisi prosesinden çıkan atık su üzerinde ön arıtım olarak US banyosunun etkileri incelemişlerdir. Deneyler sistemden yeni çıkan ve belli bir süre depolanmış atıksular üzerinde gerçekleştirilmiştir. US'nin biyobozunurluğa etkisi araştırılmıştır. Ön-oksitleme

basamağında kavitasyonun etkisi incelendiğinde KOİ değişiminde ihmal edilebilir bir azalma gözlenmiştir. Buda US'nin moleküller üzerinde yeniden yapılanma gibi bir etkisi olduğunu göstermektedir. KOİ giderimi en basit yöntem olan depolama ile gerçekleşebileceği belirlenmiştir. Depolama etkisi 4 aylık süreden sonra etkili olduğu görülmüştür. Fakat bu etki; depolama koşullarına ve atıksu bileşimine bağlı olduğu için tam olarak açıklanamamıştır. US prosesinin etkisi depolanmış ve prostenen yeni alınmış atıksu ile kıyaslanmıştır. Depolamanın KOİ giderimini attırdığı belirlenmiştir.

Zeng ve arkadaşları (2009) melas fermantasyonu atıksuyunu ozon varlığında SnO₂ katalizörü kullanarak renk giderimi üzerine çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar SnO₂ katalizörü varlığının ozon oksidasyonu reaksiyonunu hızlandırdığı ve rengin açılmasını sağladığını göstermiştir. SnO₂ katalizörü varlığında ozonlama yöntemi ile renk giderimi araştırılır iken oda sıcaklığında pH etkisi incelenmiştir. pH 3-13 arasında değiştirilmiştir. Asidik ortam koşullarında partiküller ve ozon molekülleri arasında direk reaksiyon mekanizması kurulduğu belirlenmiştir. Alkali ortamda ise seçicilik artarak renk giderimi azalmıştır. KOİ gideriminin ise renk giderimi ile aynı değişimi gösterdiği belirlenmiştir.

Anju ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada ultrases, ultraviole ve yarı iletken katalizör olan ZnO, TiO₂, ZnO-TiO₂ katalizör kombinasyonunu kullanarak fenol içeren atıksuyun organik yükünün azaltılmasını araştırmışlardır. Çalışmalarında; katalizör, katalizör çeşidi, katalizör miktarı, konsantrasyon etkisi, H₂O₂ üretim yöntemleri ve pH etkisini incelemişlerdir. Organik kirlilik içeren su 2 saat süre ile sonokatalitik prosese tabii tutulmuş ve % organik yükü azalışına göre; ZnO-TiO₂> ZnO> TiO₂ sonucu elde edilmiştir. ZnO ve TiO₂ katalizörleri ile US, UV ve US+UV prosesleri ile çalışılmıştır. ZnO katalizörünün US+UV prosesinde %85 fenol giderimi gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

Jagannathan ve arkadaşları (2013) ilaç aktif maddesi olarak kullanılan parasetamolun solüsyon içerisinde sonokatalitik, fotokatalitik ve sono-fotokatalitik prosesler kullanarak azaltılması ile ilgili çalışmışlardır. Çalışmada parasetamol

konsantrasyonu, güç, TiO_2 etkisi, azalan ürün etkisi, minerilizasyon gibi etkiler incelenmiştir. 0,03 mM ve 0,12 mM arasındaki konsantrasyonlarda 1 saat süre ile US maruz bırakılmış ve en iyi sonucu 0,03 mM parasetamol konsantrasyonunda elde edilmiştir. $\ln(C_0/C)$ ' in zamana göre çizilen grafiği incelendiğinde ise lineer bir değişim gösterdiği görülmüştür. Bu da sistemin birinci dereceden kinetiğe sahip olduğunu göstermektedir. Fakat sabit oranların değişmesi ile lineerliğin bozulduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni ise $\bullet OH$ radikallerinin üretim miktarının, kavitasyon sıcaklığı, yüksek parasetamol konsantrasyonlarında azalmasının ters etki yapması ile açıklanmıştır. US proseslerine eklenen TiO_2 katalizörlerin az da olsa güç yitimine sebep olduğu belirlenmiştir. UV lamba ile proses desteklenmiştir. US+UV+ TiO_2 kombinasyonu gibi proseslerde elektron ve boşluklardan dolayı en yüksek verimin elde edildiği belirlenmiştir. Sonuç olarak; sonikasyon parasetamol ve türevleri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

Joseph ve arkadaşları (2009)'na göre sonofotokimyasal veya sonofotokatalizde ultrasonik ses dalgası varlığında UV radyasyon ile fotokatalizörler ışınlanır. Bu kombinasyon, yüksek reaktif serbest radikaller nedeniyle kirleticilerin bozunmasını arttıracak sinerjistik etkiyi sağlamaktadır. Bu tamamlayıcı radikaller TiO_2 partiküllerinin UV radyasyonu ile uyarılarak elektron-boşluk çiftinin yaratılmasıyla üretilir. TiO_2 partiküllerinin varlığı oyuk çökerken sıvı bölgeye serbest radikallerin transferini destekleyerek oyuk oluşumunu arttırmaktadır.

Kritikos ve arkadaşları (2007) US radyasyonunun reaktif siyah 5 (RB5) deki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada titanyum US probu, 350-400 nm dalga boyu aralığına sahip UVA lamba ve TiO_2 yarı iletken katalizör kullanılmıştır. 60 mg/l RB5 konsantrasyonuna sahip 0,25 g/l katalizör kullanarak ve ortam yavaş yavaş asidik yapılarak %90 renk giderimi sağlanmıştır. Farklı yöntem ve ortam şartlarıyla yapılan deneylerde ise daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Sistemin farklı yöntemlerle hazırlanması solüsyon içerisindeki aktif site yoğunluğu, partikül boyutu gibi özellikleri etkilemektedir. Katalizör kullanım miktarının belirlenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda ise katalizör miktarı arttıkça renk gideriminin de arttığı belirlenmiştir. Sonokimyasal aktiviteler; substratın fizikokimyasal özellikleri,

reaksiyon bölgelerinde baskın özelliklerdir. Yani; sonokimyasal özellikler çok hassas olup ultrases frekansı ve yoğunluğu, reaktör geometrisi, ultrases ışınlama modu (sürekli veya kesikli), solüsyon sıcaklığı, su bileşenleri gibi özelliklerden etkilenir. Reaksiyon sıcaklığının artması bozunmanın azalmasına neden olabiliyorken, farklı US frekansları hidrofilik veya hidrofobik organik bileşikler için uygun olduğu belirlenmiştir. Diğer bir durum ise; US ışınlama “açık-kapalı” konumda kullanımının sürekli kullanımından daha etkili olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarakta OH· radikallerinin daha verimli kullanımı ve daha iyi sıcaklık kontrolü yapılabilirliği olarak açıklanmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan atıksu Orta Karadeniz Bölgesinde bulunan bir maya fabrikasından temin edilmiştir. Atıksu +4 °C’de saklanmıştır. Biyolojik arıtma giriş ve çıkışından alınan atıksuyun özellikleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Maya üretimi atıksuyu özellikleri

Maya Atıksuyu Özellikleri		
Parametreler	Proses Çıkış Suları (Anaerobik girişi)	Biyolojik Arıtma Çıkışı
pH	5,0-6,5	6,5-8,0
KOİ (mg/l)	4000-6000	50-100
Renk (Pt-Co)	200-900	100-200

Deneylerde; Merck Millipore firmasından temin edilen % 98-100 saflıkta TiO₂ ve ZnO kullanılmıştır.

pH etkisi incelenen deneylerde pH’ı ayarlamak için Carla Erbe firmasından temin edilen %37 hacimsel orana sahip HCl ve ≥ %97 saflıkta pellet halinde NaOH kullanılmıştır.

3.2. Cihazlar

Ultrases ile yapılan deneyler için Bandelin firmasından temin edilen 20 kHz frekans ve 200 W güçte HD 2200 kodlu Ultrasonik Homojenatör kullanılmıştır. 12,7 mm çap ve 130 mm uzunluğu olan VS 70 T titanyum ultrases probu kullanılmıştır.

Ultraviöle deneyleri 254 nm dalga boyuna sahip 15 cm uzunlukta Light Tech GPH212T5L/4 kodlu UV lamba ile gerçekleştirilmiştir. UV lamba kuvars tüp içine yerleştirilerek kullanılmıştır.

Alınan örneklerin absorbanans ve KOİ değerlerinin ölçümü 400-880 nm dalga boyuna sahip HACH DR-2400 spektrofotometrede yapılmıştır.

KOİ reaktörü olarak HACH DRB 200 cihazı kullanılmıştır.

Alınan örneklerin santrifüjü için CN 090 kodlu cihaz kullanılmıştır.

Katalizör hazırlama aşamasında 42 kHz frekans ve 60 W güçte D SA50-SK1 kodlu ultrasonik banyo kullanılmıştır.

3.3. Katalizör Hazırlanması

Çalışmada farklı mol oranlarında TiO_2 ve ZnO içeren katalizörler iki farklı yöntemle hazırlanmıştır. Bunlar;

a. Ultrasese kullanarak

Belirlenen mol oranlarında TiO_2/ZnO karışımı bir beherin içerisine konularak ıslatacak kadar distile su eklenmiş ve spatul yardımıyla karışması sağlanmıştır. Daha sonra 42 kHz frekansa sahip ultrasonik banyoda belirlenen sürede ultrasese maruz bırakılmıştır.

b. Mekanik karıştırma

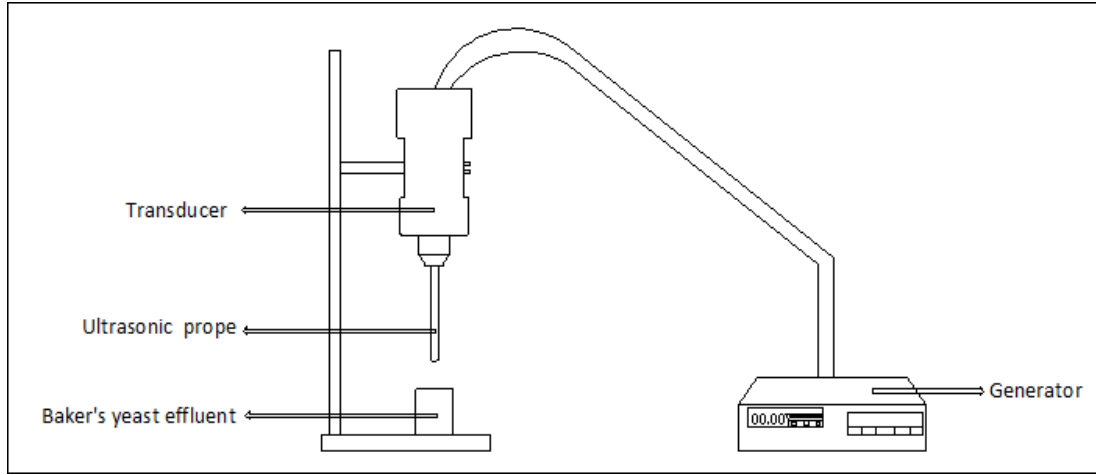
Belirlenen mol oranlarında TiO_2/ZnO karışımı bir beherin içerisine konularak ıslatacak kadar distile su eklenmiş ve belirlenen sürede karıştırılmıştır.

Her iki yöntemle hazırlanan TiO_2/ZnO karışımı porselen kroze içerisine konularak 100 °C de 10 saat etüvde bekletilmiştir. Daha sonra belirlenen sıcaklıklarda ve sürede ön ısıtma yapılmış fırında kalsine edilmiştir.

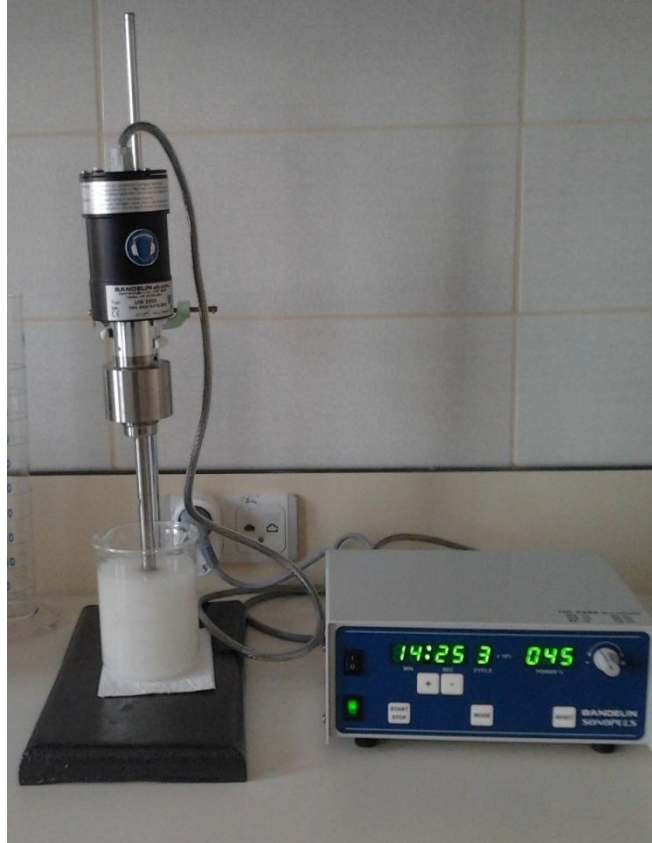
3.4. Deneysel Çalışma

Ultrasonik homojenizator (Şekil 3.1) kullanılarak yapılan deneyler 500 ml hacimli, 12 cm yüksekliğe ve 10 cm çapa sahip cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Maya işletmesinden alınan biyolojik arıtma giriş suyu önce küçük gözeneklere sahip mavi filtre kağıdında süzülmüştür. Atıksu $\frac{1}{4}$ oranında saf su ile seyreltilmiştir ve deneylerde 500 ml seyreltilmiş atıksu kullanılmıştır. Deneyler katalizörsüz ve belirlenen miktarlarda katalizör eklenerek yapılmıştır. Ultrases probu tabandan 3 cm'lik boşluk kalacak şekilde cam reaktör içerisine daldırılmıştır. Deney süresi 1 saat olarak belirlenmiştir ve 15 dakika aralıkla örnek alınmıştır. Deneyler en az 3, en fazla 10 defa tekrarlanmıştır.

Ultrasonik homojenizator ile yapılan çalışmalarda; güç ortalama %40 ve atık su içerisine ultrases salınım döngüsü 3 olarak belirlenmiştir. Tüm deneyler bu şartlar altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Ultrasonik homojenizator şematik görünümü



Resim 3.1. Ultrasonik homojenizator

15 dakika aralıklarla alınan numune 10 dakika boyunca 4000 devirde santrifüj edilmiştir.

Renk ve KOİ analizi için HACH DR-2400 spektrofotometresi kullanılmıştır.

Absorbans ölçümleri farklı dalga boylarında yapılmıştır. En yüksek absorbans değeri 400 nm'de ölçülmüştür. Bu nedenle örneklerin absorbans ölçümleri 400 nm dalga boyunda yapılmıştır.

KOİ ölçümleri için belirli aralıklarla alınan ve santrifüj yapılan örnekten 2 ml alınarak 0-1500 ppm aralığına sahip KOİ tüplerine konmuş ve tüp içerisindeki kimyasal ve atıksu örneğinin karışması için çalkalanmıştır. KOİ tüpleri, KOİ reaktörüne konularak 150 °C'de 2 saat bekletilerek reaksiyonun gerçekleşmesi

sağlanmıştır. Daha sonra HACH-DR 2400 spektrofotometresinde 0-1500 ppm aralığında KOİ ölçümü yapılmıştır.

Maya fabrikasından alınan biyolojik arıtma çıkış suyu deneylerde seyreltme yapılmadan kullanılmıştır.

Biyolojik arıtma çıkışından alınan su ile deneylerin yapılışı ve analiz yöntemleri yukarıda anlatıldığı gibidir.

Ultraviole lamba ile yapılan deneyler hacmi 250 ml yüksekliği 20 cm ve çapı 5 cm olan cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ultraviole ışınların atıksu içerisinde alacağı yol azaldıkça ultraviole ışın yoğunluğu arttığı göz önüne alınarak küçük çaplı reaktör seçilmiştir. Ultraviole lamba kuvars tüp içerisine yerleştirilerek kullanılmıştır. Ultraviole lamba kullanımı boyunca ışık kaçağını önlemek ve UV ışınların zararlı etkilerinden sakınmak amacıyla cam reaktörün dış kısmı alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Deneyler sırasında katalizör ve atıksuyun karışımını sağlamak için en yüksek hıza ayarlanmış magnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Deneyler 15 dakikada örnek alarak belirlenen sürelerde yapılmıştır. Reaktör içerisinden örnek alırken ultraviole lamba kapatılmıştır. Absorbans ve KOİ ölçümleri ultrases deneylerinde olduğu gibi yapılmıştır.

Ultrasonik homojenizator veya ultraviole lamba ile yapılan deneyler ortam sıcaklığında başlatılmış olup deney sırasında yaklaşık 20 °C'lik sıcaklık artışının olduğu gözlenmiştir.

Ultrasonik homojenizatorde sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerde 500 ml hacimli ceketli reaksiyon kabı kullanılmış, sıcaklığın istenilen aralıklarda olması sağlanmıştır.



a)



b)

Resim 3.2. a) Ultraviole prosesi b)Ultraviole lamba

3.5. Renk Giderim Yüzdesinin Hesaplanması

Maya endüstrisi atıksuyunda renk giderimi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ renk giderimi} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$

A_0 : Numunenin başlangıçta absorban değeri

A: Belirli sürede alınan numunenin absorban değeri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

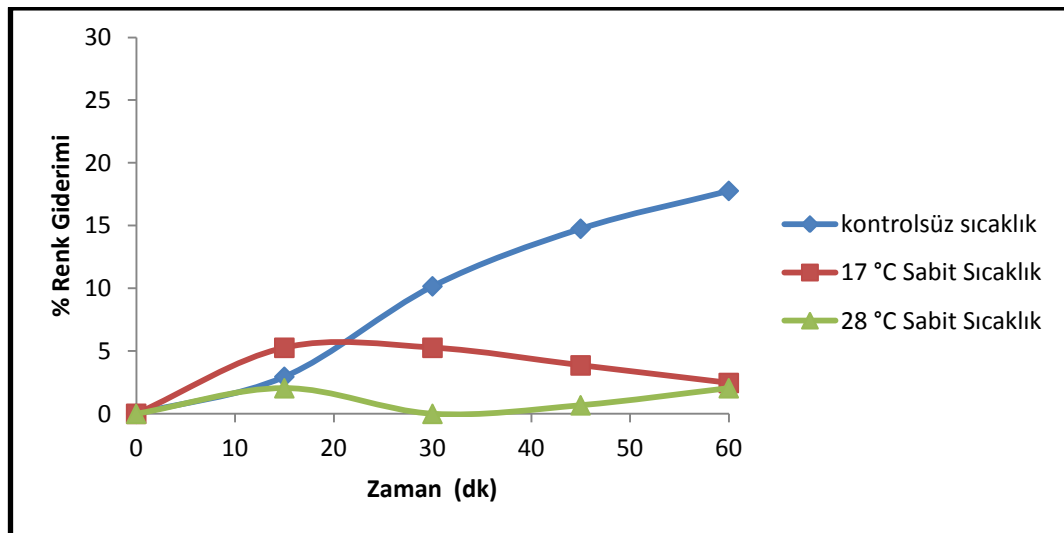
4.1. Biyolojik Arıtma Girişinden Alınan Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases İle Arıtılması

4.1.1. Sıcaklık etkisi

Sonokimyasal yöntem kullanılarak organik kirliliklerin parçalanmasında önemli rol oynayan OH· ve H· serbest radikalleri ultrasonik prob veya banyo kullanılarak elde edilir (Eşitlik 4.1). Üretilen serbest radikaller atıksu içerisinde bulunan organik kirliticilerle reaksiyona girerek renk ve KOİ değerlerinde azalmaya neden olmaktadır (Anju ve ark., 2012).



Biyolojik arıtma girişinden alınan maya endüstrisi atıksuyu ceketli reaktör içerisinde kontrolsüz sıcaklık, 17 ± 2 ve 28 ± 2 °C sabit sıcaklıklarda 1 saat süre ile ultrases prosesine tabii tutulmuştur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde sıcaklık etkisi

Sıcaklık kontrolünün olmadığı deneyler ortam sıcaklığında başlatılmış ve 1 saat ultrasese maruz bırakılma sonucunda 20 °C'lik sıcaklık artışı gözlenmiştir. Sıcaklık deneyin ilk zamanlarında hızla artarken 60. dakikaya doğru sıcaklık artış hızında azalma meydana gelmiştir. Sabit sıcaklıklarda yapılan deneylerde ise ceketli reaktör kullanarak atıksu sabit sıcaklıkta tutulup deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi kontrolsüz sıcaklık artışının renk giderimine olumlu katkısı olurken, sabit sıcaklığın renk giderimine olumsuz etki ettiği görülmüştür. Çeşitli kirleticilerin ultrasonik bozunma ile ilgili çalışmalarda sıcaklığın negatif ve pozitif etkileri olduğu belirlenmiştir. 2-4-6 triklorofenolün sono-fotokimyasal yöntem ile giderilmesi sıcaklığın artışı ile artmaktadır, p-nitrofenolün giderilmesinde ise solüsyon sıcaklığı reaksiyon kinetiği üzerinde negatif etki yapmaktadır. Damıtma ürünleri giderimi çalışmalarında ise sıcaklığın akustik kavitezyon ile iş birliği yaptığı belirlenmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında akustik kavitezyonun pirolitik bozunma ve OH· radikalleri üretimi ile kimyasal ürün transferinde büyük etki yaptığı belirlenmiştir. Pirolitik bozunma, oluşan kavitezyon baloncuklarının içerisine hapsolan çözünen organik bileşiklerin sıvı halden buhar hale geçmesi ile oluşur. Bu yüksek enerji konsantrasyonu ise kimyasal bağların kırılmasına neden olur. Yani; pirolitik reaksiyon suyun çözünmesi ile alakalıdır. Termal çözünme ise; çözünebilir kirliliklerin kavitezyon boşluklarına geçerek burada oksidasyonu sağlayan OH· radikalleri ile etkileşime geçmesi işlemidir (Pandit ve ark., 2001). Wu ve Yu (2009) reaktif kırmızı 2 azo boyanın UV/US/TiO₂ sisteminde sıcaklık değişiminin renk giderimine etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık artışı ile birlikte UV/US/TiO₂'nin k değerinde de artış olduğu belirlenmiştir. Genel olarak artan sıcaklık reaksiyon hızını arttırmaktadır. k değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Reaktif kırmızı 2 azo boyanın UV/US/TiO₂ sistemi ile renk giderim çalışmalarında pH 4, 7 ve 10 sırasıyla 6,58 kJ/mol, 11,62 kJ/mol ve 21,32 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde etmişlerdir. Aktivasyon enerjisinin düşük olduğunu belirlemişlerdir. Düşük aktivasyon enerjisi; sonokimyasal bozunma mekanizmalarının difüzyon basamağı ile kontrol edildiğini göstermektedir. Merouani ve arkadaşları (2010) sonolitik bozunma ile Rhodamine B giderimine sıcaklık etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık artışı ile Rhodamine B gideriminin de arttığını gözlemlemişlerdir. Sıcaklığın 25 °C'den 55 °C'ye artışı ile Rhodamine B

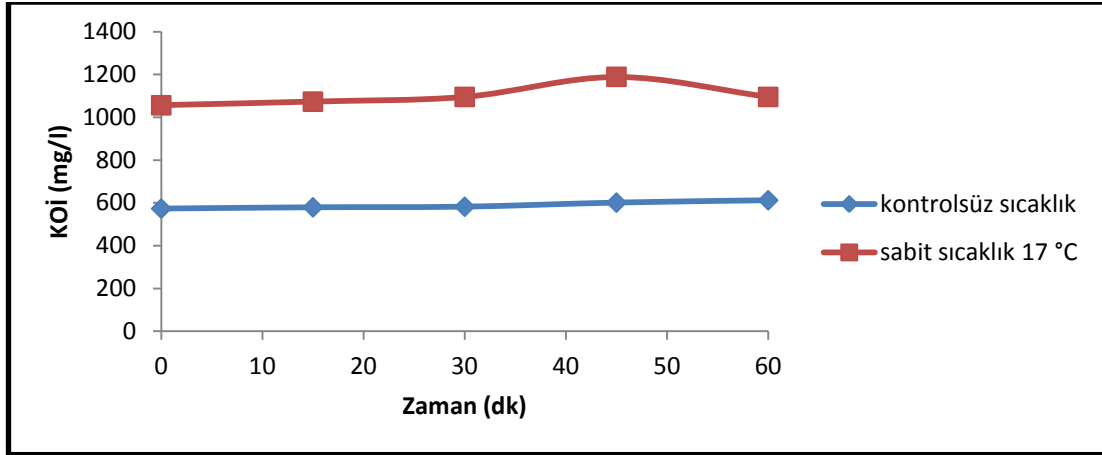
gideriminde 1,7 kat artış olduğu belirlenmiştir. Solüsyon sıcaklığının artması kaviteasyon oyuklarının sayısını ve radikal üretim hızını artırır. Bununla birlikte sıvının ısınmasına bağlı olarak buhar basıncındaki artış kaviteasyon eşiğinin azalmasına neden olur. Coca ve arkadaşları (2005) alkol fermantasyonu sırasında melasın neden olduğu kirlilikleri ozonlama yöntemi kullanarak renk ve KOİ giderimini araştırmışlardır. Sıcaklığın değişiminin renk ve KOİ gideriminde çok az etkisi olduğu saptanmıştır. Chandra ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmalarda distilasyon atıksuyunda bakteriler yardımıyla biobozunma prosesinin renk gideriminde en etkili yöntem olduğu sonucuna varmışlardır. Mikrobiyal çalışmalar süresince sıcaklığı 30 °C'den 37 °C'ye kademeli olarak arttırmıştır. Sıcaklığın artmasıyla renk gideriminin arttığı görülmüştür. Maksimum renk gideriminin %70 olduğu belirlenmiştir. Mohana ve arkadaşları (2007) izole edilebilen mikroorganizmalar yardımıyla melanoidin bileşiğinin renk gideriminde sıcaklık etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık 20 °C'den 37 °C'ye artarken renk gideriminin de %35'den % 67'ye arttığı belirlenmiştir

Yapılan deneylerde ortam sıcaklığında başlayan ve kademeli olarak artan sıcaklık ile maya endüstrisi atıksuyunda 60 dakika sonucunda %17 renk giderimi elde edilmiştir. Sabit sıcaklıkta yapılan deneylerde ise renk giderimi kontrolsüz sıcaklığa göre düşüktür. Bu nedenle daha sonraki deneyler ortam sıcaklığında başlatılmış ve sıcaklık kontrolü yapılmamıştır.

Kontrolsüz sıcaklıkta ve ceketli reaktör kullanılarak 17 °C sabit sıcaklıkta yapılan deneylerde renk gideriminin yanı sıra KOİ giderimi de incelenmiştir. Alınan 2 ml örnek 0-1500 ppm aralığa sahip KOİ tüplerine konularak 2 saat süre ile KOİ reaktörü içerisinde 150 °C'de bekletilmiştir. Daha sonra spektrofotometre yardımı ile KOİ değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.2).

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi sabit ve kontrolsüz sıcaklıklarda KOİ giderimi sağlanamamıştır. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Damıtma atıksuyunun ultrasonik arıtımında KOİ giderimi ihmal edilebilir olduğu görülmüştür (Sangave ve Pandit, 2004, 2006). Ultrases dalgaları atıksu içerisindeki moleküllerin

oksidasyonunun tamamlanmasından ziyade moleküllerin yeniden yapılanmasına neden olmaktadır. Gerçek atıksu olması durumunda atıksuyun yapısının karmaşıklığı nedeniyle ultrasonik bozunma çok sayıda ürünün oluşmasına neden olmaktadır. Düşük frekansta ultrases kirletici moleküllerin daha küçük moleküllere parçalanmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.2. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ gideriminde sıcaklık etkisi

Maya endüstrisi anaerobik arıtım giriş atıksuyunda sonoliz, sono-kataliz, fotoliz ve foto-kataliz prosesleri uygulanmıştır. Uygulama süreleri genel olarak her 15 dakikada örnek olarak toplamda 1 saat olarak belirlenmiştir. US prosesinin atıksu üzerinde etkileri araştırılır iken oluşan kavitasyon baloncuklarının içerisinde yüksek sıcaklık ve basınca çıktığı gözlemlenmiş ve buda piroliz olayına neden olduğu belirlenmiştir. Meydana gelen kimyasal etkilerden diğeri ise OH· radikallerinin üretimidir. Her iki proses süresince kimyasal olayların etkileri ile birlikte yüksek molekül ağırlığına sahip organik bileşikler daha küçük organik bileşiklere parçalanmaktadır (Joseph ve ark., 2009). Pang ve Abdullah (2012) nano tüp ve toz halindeki TiO₂ bileşiğinin organik KOİ gideriminde sonokatalitik etkisini araştırmışlardır. Toz halindeki TiO₂ bileşiğinin varlığında 30 dakika adsorbsiyon ardından 1 saatlik sonokatalitik bozunma sonucunda Reactive Blue 4 (61,90%) > Congo Red (57,78%) > Rhodamine B (11,76%) > Methylene Blue (9,30%) > Methyl Orange (5,00%). KOİ giderimi elde edilmiştir. Nano tüp halinde TiO₂ bileşiği kullanımında Methylene Blue (73,26%) > Congo Red (51,11%) > Rhodamine B

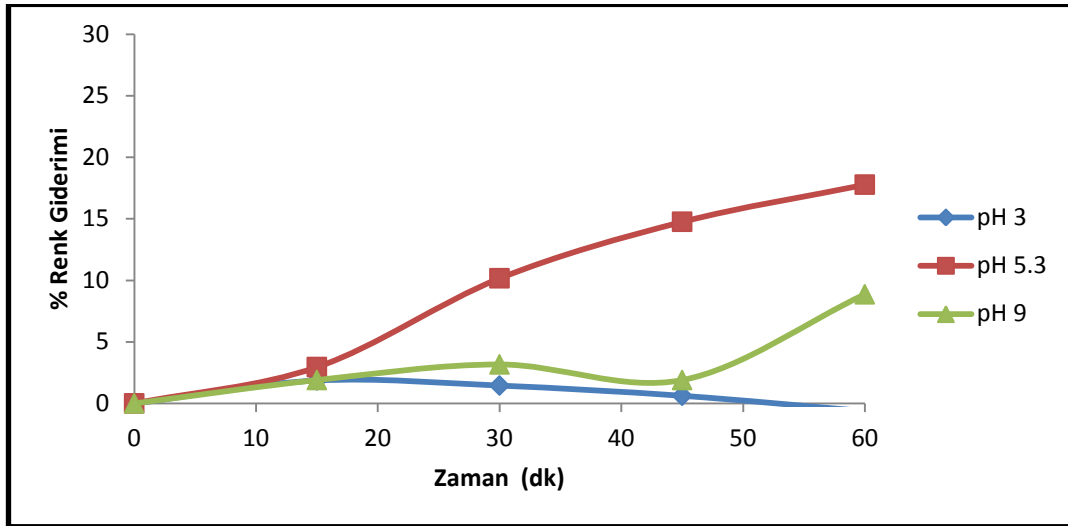
(38,24%) > Reactive Blue (31,25%) > Methyl Orange (12,50%) KOİ giderimi elde edilmiştir. Merouani ve arkadaşları (2010) Rhodamine B çözeltisinde ultrases yöntemi kullanılarak KOİ giderimini araştırmışlardır. 140 dakikada renk giderimi sağlanırken, KOİ gideriminin daha yavaş gerçekleştiği belirlenmiştir. 120 ve 240 dakikalar için sırasıyla %45 ve %58 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Uzun süreli (240 dakika) ultrasonik proses sonunda bile KOİ giderimi tamamen gerçekleştirilememiştir. Bu sonuçlar Rhodamine B bozunma ara ürünlerinin sonokimyasal uygulamaya karşı dayanıklı olduğunu göstermektedir. Bu durumda ara ürünlerin oyuk ara yüzeyinde reaksiyona giren OH \cdot radikalleri ile temas etme olasılığı çok düşüktür. Sonuç olarak sonokimyasal faaliyet hidroksil gruplarına dayanıklı ürünlerin artmasına ve KOİ veriminin azalmasına neden olmaktadır.

Meydana gelen daha küçük organik bileşikler proses devam ettiği sürece birbirleriyle, ortamdaki OH \cdot radikalleri ile ya da kullanılan katalizör ile birleşerek yeni bileşikler oluştururlar. OH \cdot radikali ile birleşme beklenen ve istenen tepkimedir fakat organik bileşiklerin kendi aralarında birleşmesi ve organik bileşiklerin katalizör ile birleşmeleri istenmeyen tepkimelerdir. İstenmeyen tepkimeler sonucunda atıksuyun organik yükü daha fazla artar böylece renk ve KOİ giderimi gerçekleştirilemez. Tüm bu olumsuzluklara rağmen istenmeyen tepkimelerin gerçekleşmesi ve istenmeyen bileşiklerin oluşumu kontrol edilememektedir. Şekil 4.2'de de görüldüğü üzere sabit sıcaklıkta ve kontrolsüz sıcaklıkta yapılan deneylerde KOİ giderimi sağlanamamıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile benzerlik göstermiştir.

4.1.2. pH etkisi

pH etkisini inceleyebilmek için deneyler üç farklı pH değerinde yapılmıştır. Maya endüstrisi atıksuyunun pH'ı 5-6 arasında değişmekte olup, alınan numunenin pH'ı 5,3'tür. Bu değer in altında ve üstünde olmak üzere pH ayarlayarak deneyler yapılmıştır. pH ayarlaması HCl ve NaOH kullanarak yapılmıştır. Şekil 4.3 maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde pH etkisini göstermektedir. Şekil

4.3'de görüldüğü gibi atıksuyun pH değeri 5,3'de en yüksek renk giderimini sağlamıştır.



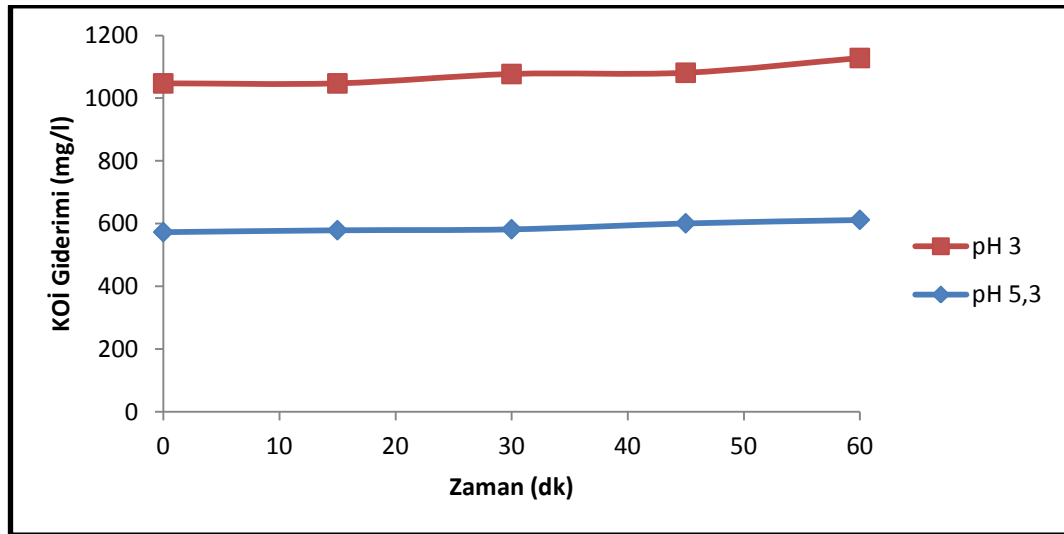
Şekil 4.3. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde pH etkisi

Delipınar (2007) maya endüstrisi atıksuyunda elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile arıtımı araştırmıştır. Maya endüstrisi atıksuları kolaylıkla asitlendirilemeyen yüksek konsantrasyonlu organik maddeler içermektedir. Ortam koşulları bazik yapıldığında deneysel çalışmalar sonucunda olumlu sonuç alınmıştır. Bunun nedeni ise daha önce yapılan çalışmalarda bazik solüsyon ortamında bulunan fazla hidroksit iyonunun oksitlenmeyi arttırmış olabileceği olarak açıklanmıştır. Onyango ve arkadaşları (2012) zor parçalanan melanoidin bileşiğini uçucu kül yardımıyla absorblayarak renk giderimini araştırmışlardır. Melanoidin solüsyonunu pH 2-12 arasında değiştirerek optimum arıtma şartlarını belirlemeyi hedeflemişlerdir. Yaklaşık olarak pH 6'da %54 renk giderimi ile en iyi sonuç elde edilmiştir. Zeng ve arkadaşları (2009) melas fermantasyonu atıksuyunu ozon varlığında SnO₂ katalizörü kullanarak renk giderimi üzerine çalışmışlardır. SnO₂ katalizörü varlığında ozonlama yöntemi ile renk giderimi araştırılır iken oda sıcaklığında pH etkisi incelenmiş ve pH aralığı 3-13 arasında değiştirilmiştir. Asidik ortam koşullarında partiküller ve ozon molekülleri arasında direkt reaksiyon mekanizması kurulur iken alkali ortamda ise seçicilik artarak renk giderimi azalmıştır. Hayase ve arkadaşları (1984) melanoidin bileşiğini hidrojen peroksit ile farklı pH değerlerinin (3,0-13,0) renk giderimine

etkisini incelemiştir. Alkali pH in asidik ve nötr pH dan daha etkili olduğu görülmüştür. pH 10 da %94 renk giderimi sağlanmıştır. Melanoidin bileşiğinin enzimatik etkisi araştırılırken pH'ın en etkili parametre olduğu belirlenmiştir. pH 4-6 arasında değiştirilmiş ve optimum pH'ın 4,5 olduğu görülmüştür (Boer ve ark.,2006). Mohana ve arkadaşları (2007) melanoidin bileşiğinin %67 renk giderimi ile pH 7'de maksimum renk giderimi elde edilmiştir. pH 7'den daha az ve alkali değerlerde renk giderim değerinin de azaldığı belirlenmiştir. Merouani ve arkadaşları (2010) sonikasyon yönteminde pH'ın Rhodamine B giderimine etkisini incelemiştir. pH 1-13 arasında değiştirilmiştir. Sonuçlar yüksek asidik ortamda (pH 1-3) ultrasonik bozunmanın bazik ortama (pH 4-10) göre daha etkili olduğunu göstermektedir. Bozunma oranı pH 1-5 arasında kademeli olarak azalmakta ve pH 5-8 arasında ihmal edilebilecek kadar değişmektedir. En düşük bozunma oranı ise pH 10'da elde edilmiştir. Yüksek pH değerlerinde Rhodamine B kabarcık ara yüzeyinde birikmezken düşük pH değerlerinde kabarcık ara yüzeyinde birikir ve hidroksil radikalleri ile kolay etkileşime girmektedir. Güçlü bazik koşullarda Rhodamine B'nin giderilmesi boyanın hidrofobikliğinin değiştirilmesine de neden olmaktadır. İnce ve Tezcanlı Güyer (2004) azo boyaların ultrasonik bozunma ile gideriminde pH etkisini araştırmışlardır. Nötr ve asidik pH değerlerinde $H_2O_2^-$, HO_2^- ve O_2^- miktarlarının artması hidrofobikliğın artmasına da yardımcı olarak renk giderimi artışı meydana gelmektedir. Benzer şekilde alkalın pH değeri moleküllerin, radikallerin negatif yüklenmesine engel olarak karbonat iyonları tarafından tutulur. Jiang ve arkadaşları (2002) O_2 ile saturasyona maruz bırakılmış 4-nitrofenol ve anilin çözeltilerinde ultrasonik bozunma ile aromatik bileşik gideriminde pH etkisini araştırmışlardır. pH 2-9 arasında değiştirilmiştir. 4-nitrofenol bozunma oranı, pH artışı ile birlikte azalmaktadır. 4-nitrofenol un parçalanma hızı daha çok kavitasyon oyukları içinde üretilen $OH\cdot$ radikallerine 4-nitro fenolün erişebilirliği ile ilgilidir. Anyonik 4-nitrofenol önemli ölçüde çözülebilir. İyonik şekli gaz sıvı hidrofobik ara yüzeyinde daha fazla ayrılır, oyuk içinde $OH\cdot$ radikallerine daha çok ulaşır. Bunun aksine anilin giderim oranının yüksek çözünürlüğe sahip anilinyum iyonu ile ara birime taşınmasıyla alkalın koşullar altında bir maksimuma ulaştığı saptanmıştır. Wu ve Yu (2009) reaktif kırmızı 2 azo boyasının UV/US/ TiO_2 sistemi ile giderimini araştırmışlardır. pH etkisini incelemek için 4, 7, 10 pH değerlerinde çalışılmıştır.

Sadece US kullanılan sistemlerde renk giderimi çok yavaş olduğu için k değeri hesaplanamamıştır. Tüm sistemler için ise pH artışı renk giderim oranında düşüşe neden olmuştur. İyonlaşabilen fonksiyonel gruplarla moleküllerin fiziksel özelliklerini değiştiren pH, kirleticilerin sonokimyasal bozunmasında önemli pay almaktadır. Hidrofilik maddelerin nötr türlerinin hidrofobik oyuk sıvı-gaz ara yüzeyi içine yayılımı ve birikmesi iyonik şekillerinden daha kolaydır. Bu nedenle yüksek pH değerinde kirletici oyuk içerisinde buharlaşamaz. Bundan dolayı US ile ilgili sistemlerde pH arttıkça renk giderimi azalmıştır.

Literatür ve yapılan deneysel çalışmalar göz önüne alınarak maya endüstrisi atıksuyu için en uygun pH değerinin kendi değeri olduğu belirlenmiştir. Ultrases ile yapılan renk ve KOİ giderim çalışmalarında atıksuyun sahip olduğu pH değerinde deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

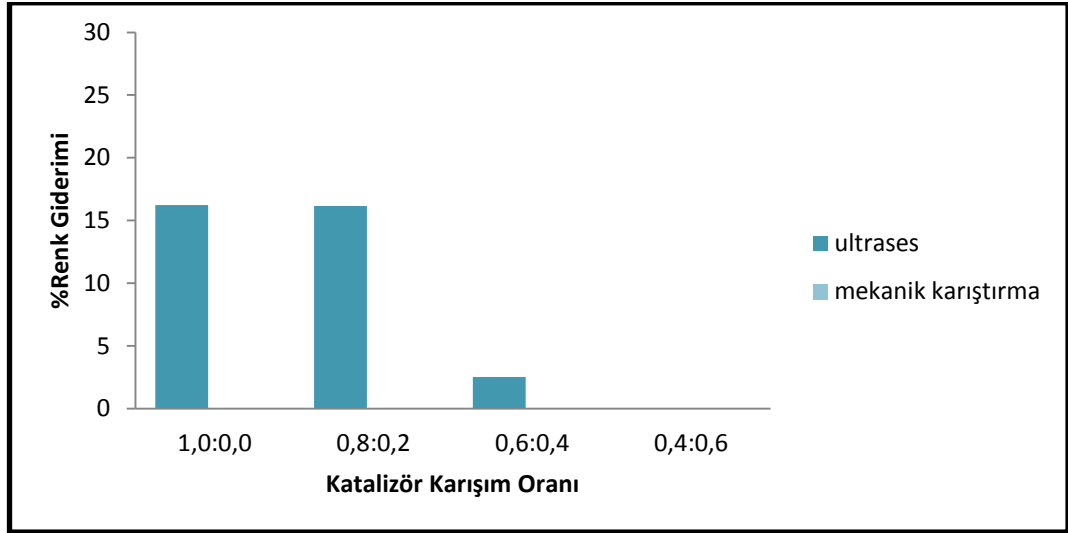


Şekil 4.4. Maya endüstrisi atıksuyunda ultrasonik KOİ giderimine pH etkisi

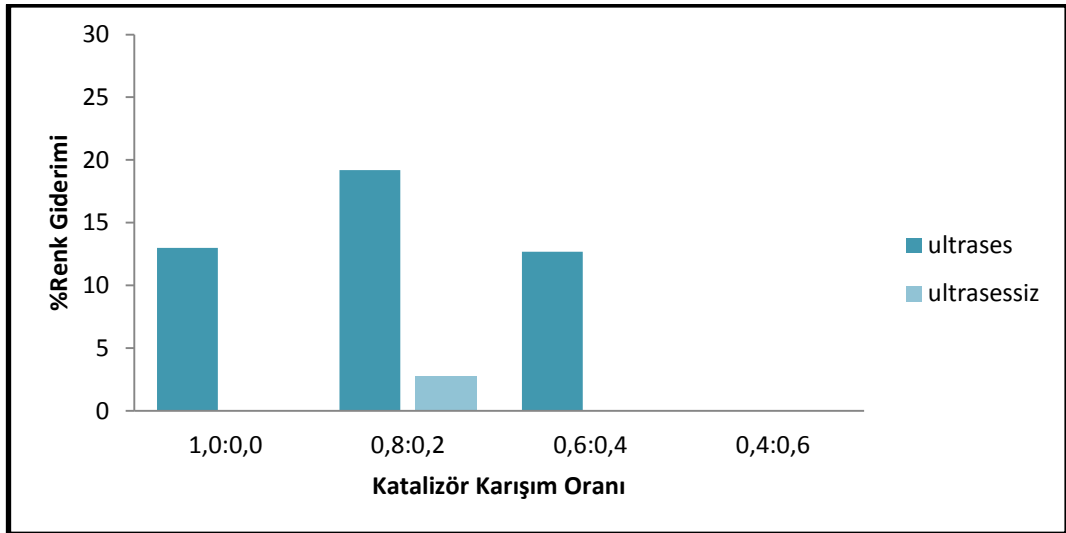
Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik yöntem ile KOİ gideriminde pH etkisi araştırılmış sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4 de görüldüğü üzere farklı pH değerlerinde atıksu içerisinde bulunan yüksek molekül ağırlığına sahip organik kirliliklerin yeniden yapılanmasından dolayı KOİ giderimi sağlanamamıştır.

4.1.3. TiO₂/ZnO karışım oranının etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimini arttırmak için TiO₂-ZnO karışımından oluşan katalizörler hazırlanmıştır. TiO₂ ve ZnO yarı iletken maddelerdir. TiO₂/ZnO karışım oranının etkisini incelemek için farklı mol oranlarında iki farklı yöntemle katalizör hazırlanmıştır. Birinci yöntemde belirlenen oranlarda TiO₂/ZnO mekanik karıştırıcı ile 6 dakika karıştırılmış, ikinci yöntemde ise ultrasonik banyoda 6 dakika ultrasese maruz bırakılmıştır. Belirlenen süre ve sıcaklıklarda kurutulduktan sonra kalsine edilmiştir. Şekil 4.5’de TiO₂/ZnO katalizör karışım oranının ve hazırlama yönteminin etkisini göstermektedir. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi mekanik karıştırma ile hazırlanan farklı karışım oranlarındaki katalizörler ile 30 dakika sonunda renk giderimi sağlanamamıştır. 60 dakika sonunda ise sadece 4:1 TiO₂/ZnO karışım oranında %2 renk giderimi sağlanmıştır.

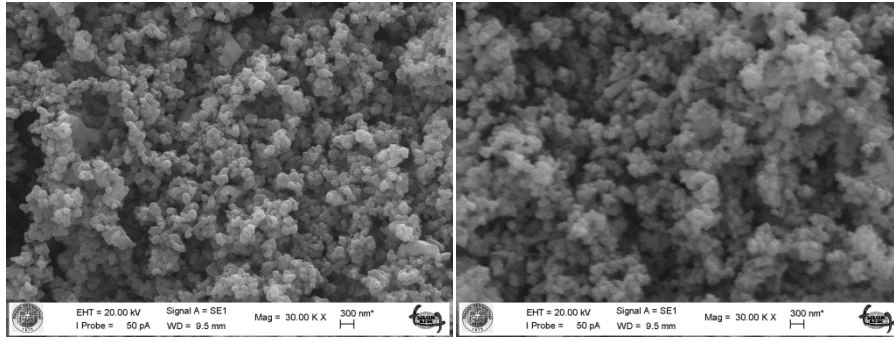


a)



b)

Şekil 4.5. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine TiO_2/ZnO karışım oranının etkisi **a)** 30. dakika **b)** 60. dakika (Kalsinasyon sıcaklığı=500 °C, Kalsinasyon süresi=60 dk, TiO_2/ZnO miktarı=0,2 g/l)



a)

b)

Resim 4.1. 4:1 karışım oranına sahip $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ katalizörlerin SEM görüntüleri
a) 500 °C (ultrasonik banyo kullanılmadı) **b)** 500 °C (ultrasonik banyo kullanıldı)

4:1 karışım oranına sahip $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ katalizör karışımı ultrasonik banyo kullanılarak ve kullanılmayarak olmak üzere iki farklı yöntemle karışması sağlanmıştır. Daha sonra 500 °C de 60 dakika süre ile kalsine edilmiştir. Resim 4.1’de görüldüğü gibi ultrasonik banyo kullanılarak hazırlanan katalizör karışımlarında parçacıklar birbirine daha fazla yaklaşmış ve gözeneklilik artmıştır (Bkz. Bölüm 4.1.5).

Sonokatalitik yöntem ile organik yükünü azaltmak için yapılan çoğu çalışmada yeterlilik, kararlılık, toksik olmama ve reaktiflik özelliklerinden dolayı TiO_2 katalizörü kullanılır (Anju ve ark., 2012). Diğer bir neden ise elektron-boşluk çiftinin sahip olduğu enerjidir. Fotoaktivite için en uygun band boşluğu TiO_2 ’nin sahip olduğu (3.17 eV) enerjidir. ZnO yarı iletken katalizörünün sahip olduğu enerji ise TiO_2 ’den daha düşüktür ve bundan dolayı hızlı birleşme meydana gelerek renk giderimi sağlanmamaktadır (Sohrabi ve Ghavami, 2010). Elde edilen bu verilere dayanarak; katalizör içerisinde ki ZnO miktarı arttıkça katalizörün band aralığı azalarak % renk giderimi azalmaktadır. Gao ve arkadaşları (2011a) ultras ve $\text{Er}^{3+}\text{:YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ katalizör karışımını kullanarak azo boya giderimini araştırmışlardır. Katalizör mol oranının giderime etkisini incelemişlerdir. 9:1, 7:3, 5:5, 3:7 ve 1:9 oranlarında $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ katalizör karışımı hazırlamışlardır. 150 dakika ultras prosesine tabii tutulmuştur. Sonokatalitik aktivitenin $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ mol oranının azalması ile hızlıca arttığı görülmüştür. 1:1 katalizör mol oranında %78,06 giderim ile en yüksek verim elde edilmiştir. $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ mol oranının daha da azalması ise

sonokatalitik aktiviteyi azaltmaktadır. 1:1 mol oranı dışında farklı oranlar için giderim %23,65 ve %58,13 arasında değişmektedir. $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ kompozitinde sonokatalitik aktivitenin mol oranı ile değişmesi TiO_2 parçacık yüzeyinde bulunan ZnO ile ilgilidir. Diğer bir nedeni ise UV spektrumunda ZnO geniş absorpsiyon aralığına sahip olması olarak gösterilmiştir. Diğer bir görüş ise ZnO miktarının elektron yakalanması ile ilişkilendirilmesidir. $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile yaptıkları çalışmada da benzer sonuçları elde etmişlerdir (Gao ve ark., 2011b). Yu ve arkadaşları (2005) tetra butil titanın ultrasonik yöntem kullanarak gözenekli titanyum dioksit sentezlenmesini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalar sırasında ultrasonik prob kullanılmıştır. Ultrasonik yöntem kullanarak hazırlanan TiO_2 partiküllerinin hiçbir yöntem kullanmadan hazırlanan bileşiklerden fotokatalitik aktivitesinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ultrasonik yöntemin kristallenmeyi ve gözenek yapısını oluşturduğu görülmüştür. Zhou ve arkadaşları (2008) tetra butil titanı demir nitrat çözeltisinde ultrasonik yöntem kullanarak gözenekli titanyum dioksit sentezlenmesini araştırmışlardır. Demir iyonlarının fotokatalitik aktiviteyi ve band aralığını arttırdığını belirlemişlerdir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi ultrasonik banyo kullanılarak hazırlanan katalizörler de ise ZnO oranı arttıkça % renk gideriminde belirgin şekilde azalma meydana gelmiştir. Benzer sonuçlar asit red B'nin sonokatalitik parçalanmasında da görülmüştür (Wang ve ark., 2008).

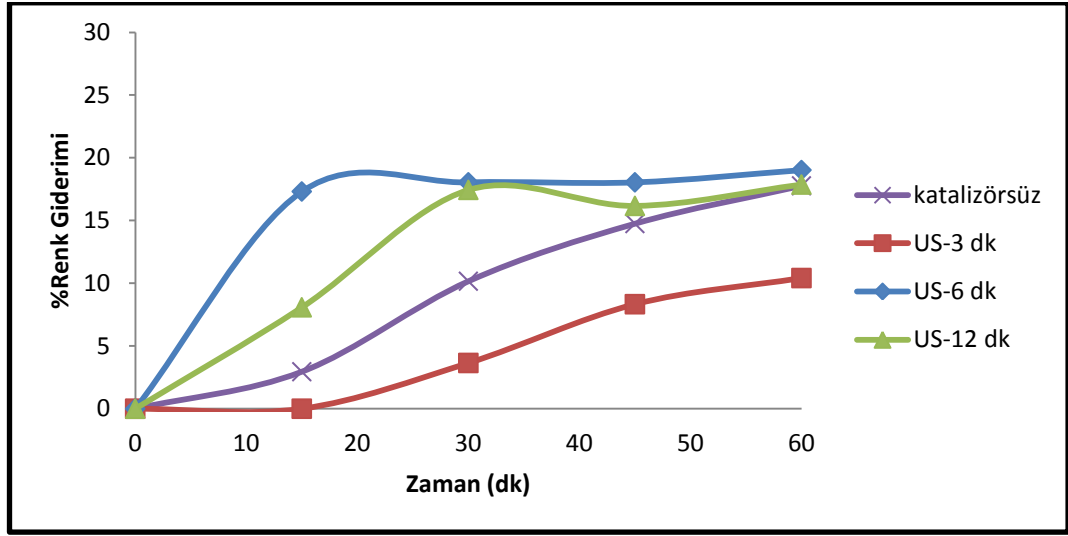
Optimum uygulama süresi, değerlerin birbirine yakın olması göz önüne alınarak ve %17 başlangıç renk giderim yüzdesine sahip 4:1 katalizör karışım oranı seçilmiş ve daha sonraki çalışmalarda 4:1 karışım oranı kullanılmıştır.

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde pH etkisi incelenmiş ve bazik ortamda pozitif sonuç verdiği görülmüştür. Bu nedenle US+ $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ birlikte kullanılarak bazik ortamda renk giderim çalışmaları yapılmıştır. US+katalizör ile bazik ortamda renk giderimi sağlanamamıştır. pH yüksek olduğunda kirletici oyuk içerisinde buharlaşmamaktadır.

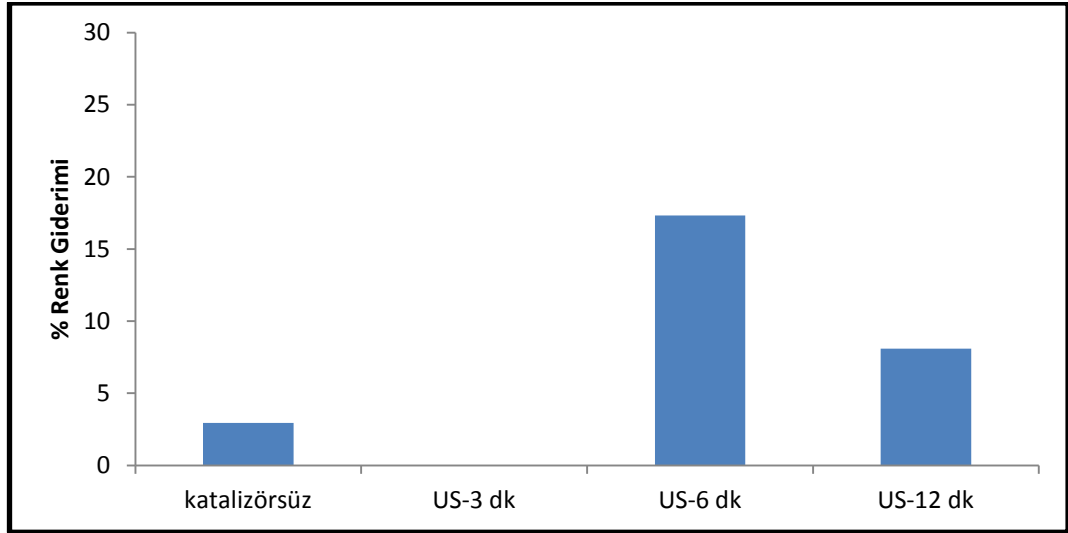
4.1.4. Katalizör hazırlamada ultrasese maruz bırakılma süresinin etkisi

Mezopor malzemeler, elektrokimya, mıknatıs kimyası ve kataliz gibi kimyasal teknolojinin farklı alanlarında, giderek daha önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek yüzey alanı, geniş bir gözenek hacmi, gözenek yapısı ve normal aktivite artışı, seçicilik ve stabiliteye sahip yeni etkin katalizörlerin tasarımında da çok kullanışlı hale gelmektedir. Mezogözeneklerin fonksiyonlaştırılmış gruplarla birlikte, aktif katalitik faz ile desteklenmiş metal oksit ya da orgometalik bileşiklerin kullanımı büyük oranda artmıştır.

Gözenekli nano malzeme hazırlanmasında en yeni yöntem ultrasonik ışınlama kullanılmasıdır. Sonokimyasal etkinin sonuçları olan akustik kaviteasyon, sürekli bir oluşum, gelişim ve baloncuk patlaması sıvı içerisinde kimyasal dönüşümlerin kısa sürede gerçekleşmesini sağlamaktadır. Son zamanlarda bu yöntem, gözenekli silis, gözenekli titan, gözenekli yttria-zirconia ve gözenekli demir oksit gibi çeşitli gözenekli oksitlerin hazırlanması ile genişletilmiştir. Gözenekli malzemelerin sentezi için sonokimyasal teknik kullanılarak, sürece dahil zamanın azaltılması ve ürün gözenek duvar kalınlığı artışı avantajlarından birkaçıdır. Ayrıca sonokimyasal yöntemle gözenekli amorf titanyum oksit halinde demir oksit aktif faza eklemesi yapılan çalışmalar arasındadır (Perkas ve ark., 2003).



a)

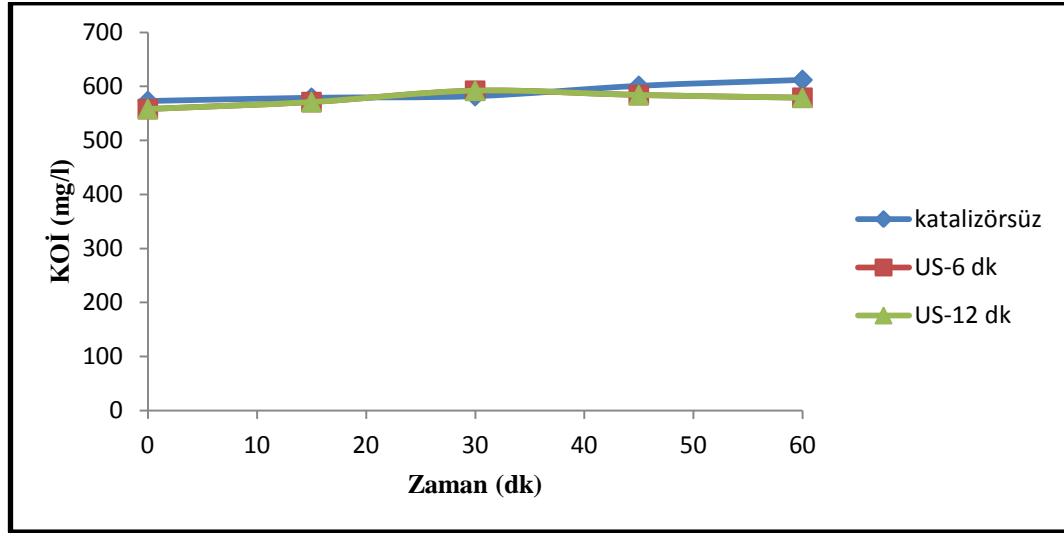


b)

Şekil 4.6. Katalizör hazırlanmasında ultrasese maruz bırakma süresinin renk giderimine etkisi **a)** 60. dakika **b)** 15. dakika ($\text{TiO}_2/\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı=500 °C, Kalsinasyon süresi=60 dk, TiO_2/ZnO miktarı=0,2 g/l)

Perkas ve arkadaşları (2003) daha önce yaptıkları çalışmalarda sonokimyasal teknik kullanımının mezogözenekli demir oksit-titanyum katalizörü özellikleri üzerinde etkilerini incelemiştir. Fiziko-kimyasal çalışmaların sonuçları gözenekli yapının oluşumuna işaret etmiştir. Bunun bir sonucu olarak, ürünün titanyumlu manyetit konsantrasyonuna karşılık gelen bir manyetik özellikler bulunmuştur. Malzemenin

yüzey alanının $650 \text{ m}^2/\text{g}$ kadar artması ve yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir. Oksidasyon reaksiyonundan sorumlu Fe (III) oksit faz aktivitesi titan etkileşimi ile gerçekleştirilmiştir. Titanyum oksit ve demir oksit etkileşimi için doğrudan kanıt elde edilemese de belli bir düzen içerisinde kristalleşme, gözenekli yapının yüksek termal stabilitesi, gözenek duvar kalınlığında artış, daha yüksek katalitik aktivite, duruma bağlı olarak demirin reaksiyon çözültisi içine doğrudan oksitlenerek ekstre edilmesi ve sentez esnasında ek (Ti-bağı) oluşumu, aktif fazın yüksek stabilite, demir ve titanyum oksidin gözenekli kompozit malzeme içinde bütünleşmeleri gözlenmiştir. Literatürdeki bu çalışmalar ile birlikte TiO_2/ZnO katalizör karışımı hazırlanmasında ultrasonik banyonun etkisi incelendiğinde, ultrasonik banyo kullanımının katalizör aktivitesini ve katalizör yüzey alanını arttırarak % renk giderimini olumlu etkilediği belirlenmiştir. Bu nedenle TiO_2/ZnO katalizörünün hazırlanmasında ultrasese maruz bırakma süresinin renk giderimine etkisi incelenmiştir. 4:1 karışım oranına sahip TiO_2/ZnO karışımı 3, 6 ve 12 dakika sürelerde ultrasonik banyoda ultrasese maruz bırakılmıştır. Şekil 4.6 maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde katalizörlerin US'ye maruz kalma etkisini göstermektedir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi 3, 6 ve 12 dakika olarak belirlenen ultrasonik banyo kullanım sürelerinde sırasıyla; 60 dakika sonunda %10, %19 ve %17,8 renk giderimi elde edilmiştir. 6 ve 12 dakika ultrasonik banyo kullanım sürelerinin 60 dakika sonunda atıksu üzerinde renk giderim oranları birbirine yakındır. 15 dakika sonunda başlangıç renk giderim yüzdelere bakıldığında 6 ve 12 dakika ultrasese maruz bırakılan katalizörlerde sırasıyla %17 ve %8 renk giderimi sağlanmıştır (Şekil 4.6b). Bu sonuçlar göz önüne alınarak 4:1 karışım oranına sahip TiO_2/ZnO katalizörün ultrasese maruz bırakılma süresi 6 dakika olarak belirlenmiştir.



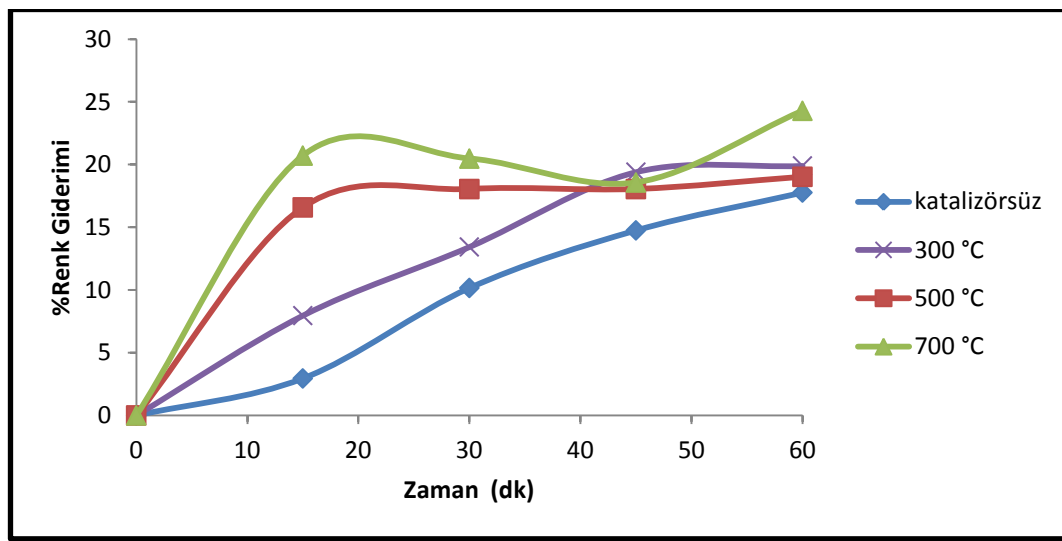
Şekil 4.7. Katalizör hazırlanmasında ultrasese maruz bırakma süresinin KOİ üzerine etkisi ($\text{TiO}_2/\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $500\text{ }^\circ\text{C}$, Kalsinasyon süresi= 60 dk , $\text{TiO}_2/\text{ZnO}=0,2\text{ g/l}$)

Ultrasonik homojenizator kullanılarak yapılan çalışmalarda 4:1 karışım oranına sahip $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizörün hazırlanmasında ultrasese maruz bırakılma süresinin KOİ giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere ultrasese maruz bırakılma süresinin değişmesi KOİ giderimini etkilememiştir. Daha önce anlatıldığı gibi atıksu içinde bulunan yüksek molekül ağırlığına sahip organik kirliliklerin yeniden yapılanması nedeniyle KOİ’de değişim olmamaktadır.

4.1.5. Kalsinasyon sıcaklığı etkisi

Deneysel çalışmalarda 4:1 oranında TiO_2/ZnO karışımı ultrasonik banyoda 6 dakika ultrasese maruz bırakıldıktan sonra $100\text{ }^\circ\text{C}$ de 10 saat etüvde bırakılarak kuruması sağlanmıştır. Daha sonra önceden ısıtılmış fırında 300 , 500 ve $700\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenen sıcaklıklarda 60 dakika süre ile kalsine edilmiştir. Şekil 4.8 farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan 4:1 oranına sahip $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizörlerin maya endüstrisi atıksuyunun renk giderimine etkisini göstermektedir. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi kalsinasyon sıcaklığı arttıkça renk giderimi artmaktadır. 300 , 500 ve $700\text{ }^\circ\text{C}$ kalsinasyon sıcaklığı için 30. dakikada sırasıyla %13,43, %18,04 ve %20,47 renk giderimi gerçekleşmiştir.

Zhou ve arkadaşları (2008) ultrasonik yöntem kullanarak fotokatalitik aktivitesi yüksek TiO_2 katalizörün elde edilmesini araştırmışlardır. Fotokatalitik aktivite ve nano boyutlu kristal oluşumunu etkileyen en önemli parametrenin kalsinasyon sıcaklığı olduğunu belirlemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının doğrudan kinetik sabiti etkilediği görülmüştür. Çalışmalarında kalsinasyon sıcaklığını 80-600 °C arasında değiştirmişlerdir. 400 °C’de maksimum kinetik sabit elde edilmiş ve daha sonra kalsinasyon sıcaklığının artmasının negatif etki yaptığı belirlenmiştir.



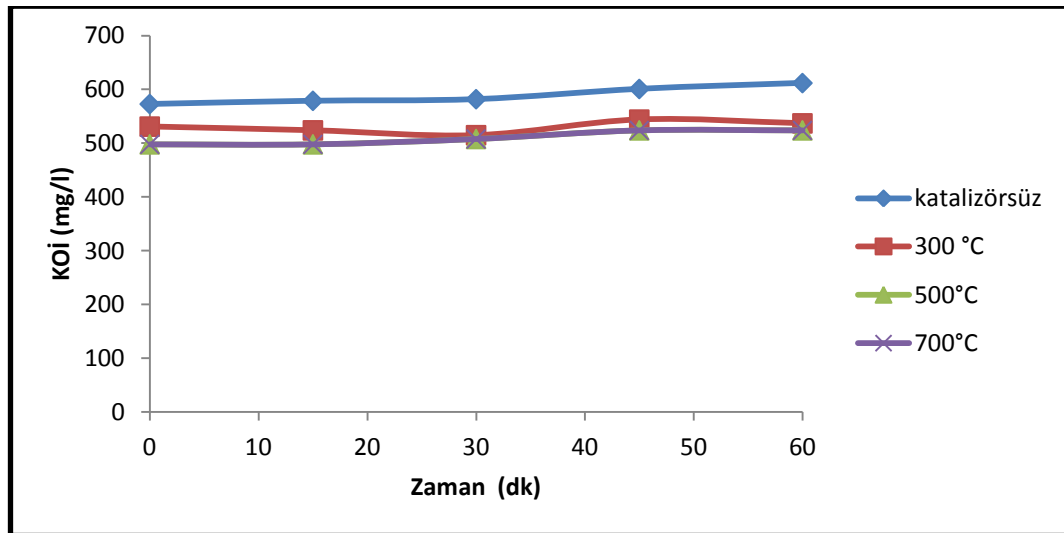
Şekil 4.8. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde kalsinasyon sıcaklığının etkisi ($\text{TiO}_2:\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon süresi=60 dk, $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ miktarı=0,2 g/l)

Katalizör kullanımı parçalanma reaksiyonlarında aktivasyon enerjisini düşürüp en kısa sürede sonuç alınmasını sağlamaktadır. Pandit ve arkadaşlarının (2001) sonokimyasal yöntem kullanarak 2,4,6 tri klor fenol solüsyonunda renk giderim çalışmalarında TiO_2 katalizörü kullanarak ve kullanmayarak çalışmalarını sürdürmüşlerdir. Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda renk giderim yüzdesinde artış görülmüştür. Gao ve arkadaşları (2011a) ultrases ve $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ katalizör karışımını kullanarak azo boya giderimini araştırmışlardır. Katalizörün farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesinin renk giderimine etkisini incelemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklıklarını 350, 550 ve 750 °C olarak belirlemişlerdir. Azo boya giderim oranınının 150 dakikalık proses sonunda 350 ve 550 °C’lerde 750 °C’ye göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. En iyi sonucu 550

°C kalsinasyon sıcaklığı vermiştir. 350 °C de Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-ZnO katalizör karışımı güçlü absorbansa sahiptir. Çünkü TiO₂ ve ZnO bileşimi sonlanmamış, yüksek kalsinasyon sıcaklığında kompozitin yapısı sıkı bağlanmıştır. Boya solüsyonları için kesintisiz giderim gerçekleştirmek isteniyor ise bu nedenden dolayı yüksek konsantrasyonlar için uygun değildir. 750 °C kalsinasyon sıcaklığında aktif olmayan Zn₂TiO₄ ve ZnTiO₃ fazlarının oluşumu nedeniyle katalitik aktivite düşüktür. Diğer bir çalışmada Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-Fe₂O₃ katalizörü 300, 500 ve 700 °C’de kalsine edilmiş ve benzer sonuçları elde etmişlerdir (Gao ve ark., 2011b). Abdullah ve Liang (2010) TiO₂ katalizörünün karakterizasyonunu ve boyar maddeler üzerindeki sonokatalitik etkisini araştırmışlardır. 200-1000 °C arasında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte anataz fazın değiştiğini saptamışlardır. Sıcaklığın 800 °C’den 1000 °C’ye artmasıyla katalizör içerisinde rutil faz %5,7’den %27,7’ye artmıştır. En yüksek verim 800 °C’de kalsine edilen TiO₂’de elde edilmiştir. Yin ve arkadaşları (2011)’da Er³⁺:YAlO₃/TiO₂ katalizörün tabakalaştırılmasının azo boya giderimine etkisini incelemişler ve katalizör 350, 550 ve 750 °C’de kalsine edilmiştir. Beklenmedik bir şekilde 350 °C’de kalsine edilen katalizör kullanımında daha fazla verim elde etmişlerdir. Jamalluddin ve Abdullah (2011) ultrasonik yöntem ile boya gideriminde Fe(III)/TiO₂ katalizör kombinasyonunun farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesinin etkisini incelemişlerdir. Kalsine edilmemiş katalizör ile 60 dakika ultrasese maruz bırakılması sonucunda %30 verim elde edilmiştir. 500, 700 ve 900 °C’lerde kalsine edilmesinde ise sırasıyla %82, %33 ve %12 verim elde edilmiştir. Yüksek yüzey alanı fazla miktarda aktif site elde edilmesini sağlar ve aktif site sayının fazla olması OH· radikali üretimini arttırmaktadır. 500 °C’de kalsine edilen katalizörün etkili olmasının en önemli nedeni TiO₂ anataz fazda olmasıdır. Kalsine sıcaklığının yükselmesi anataz fazın amorphous veya rutil faza dönüşmesidir. Diğer bir neden ise Fe(III)-TiO₂ bileşiklerinin 500 °C’de etkileşimlerinin fazla olmasıdır. Song ve arkadaşları (2010) TiO₂ katkılı La³⁺ katalizörünün sonokatalitik etkisini araştırmışlardır. Katalizör; 400, 500 ve 600 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta kalsine edilmiştir. En yüksek verimi 500 °C’de elde etmişlerdir. Sıcaklık artışının devam etmesi ise olumsuz yönde etkilemiştir. 400, 500 ve 600 °C’de kalsine edilen katalizörlerin yüzey alanları sırası ile 13, 28 ve 20 m²/g’dir. Wang ve arkadaşları (2010) TiO₂, CeO₂/TiO₂, SnO₂/TiO₂

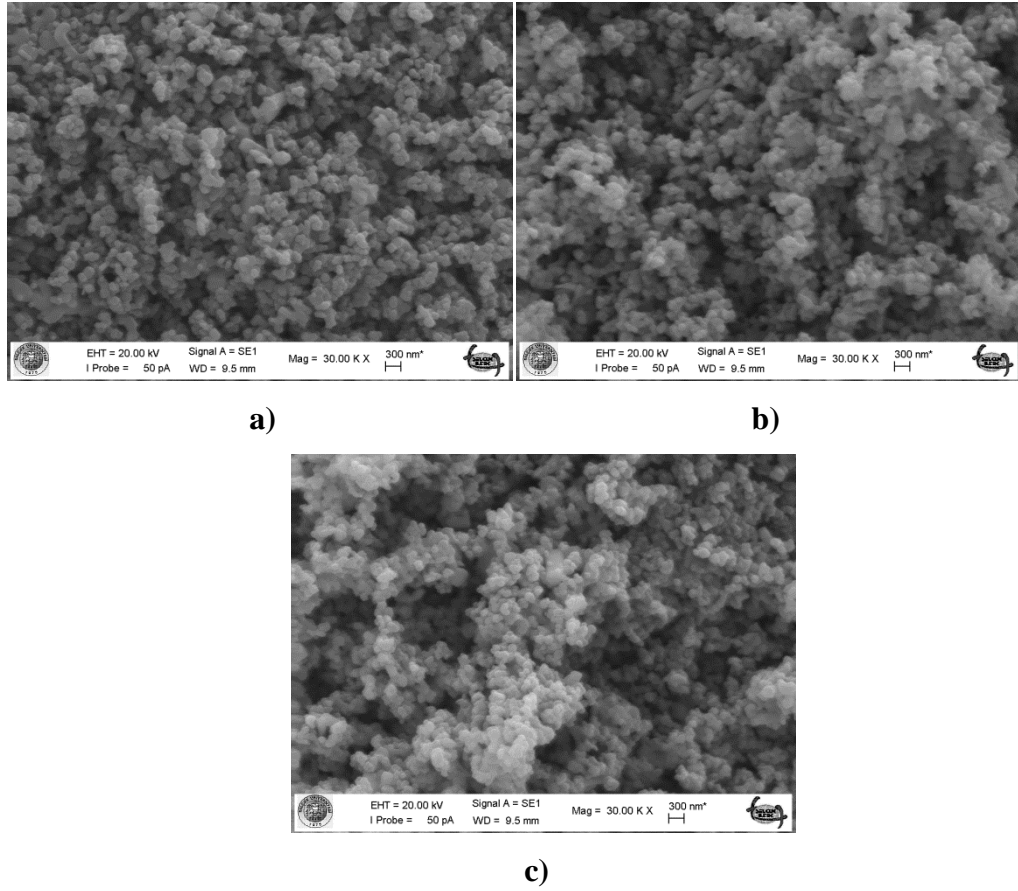
ve ZrO_2/TiO_2 katalizörlerinin boyar madde üzerindeki sonokatalitik aktivitesini araştırmışlardır. Giderimi etkileyen parametrelerden bir tanesi de kalsinasyon sıcaklığıdır. Kalsinasyon sıcaklıkları 300, 500 ve 700 °C olarak belirlenmiştir. Tüm katalizör karışımları için sıcaklığın artışı ile birlikte katalizör aktivitesi de artmıştır ve 500 °C’de maksimum verim elde edilmiştir. Daha sonra katalizör aktivitesi yavaşça azalmıştır. En etkili nedenin ise tüm bileşikler için anataz fazın 500 °C’de daha etkili olması olarak bildirilmiştir.

Maya endüstrisi atıksuyunda en iyi sonucu 700 °C’de kalsinasyon yapılan 4:1 karışım oranına sahip $TiO_2:ZnO$ katalizörünün verdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Maya Endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine kalsinasyon sıcaklığı etkisi ($TiO_2:ZnO=4:1$, Kalsinasyon süresi=60 dk, $TiO_2:ZnO$ miktarı=0,2 g/l)

Şekil 4.9’da görüldüğü üzere farklı kalsinasyon sıcaklıklarında KOİ giderimi sağlanamamıştır.



Resim 4.2. 4:1 karışım oranına sahip TiO₂:ZnO katalizörlerin SEM görüntüleri
a) 300 °C b) 500 °C c) 700 °C

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan 4:1 karışım oranına sahip TiO₂:ZnO katalizör karışımı yapısını ve kalsinasyon sıcaklığının katalizör yapısına etkisini görmek amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları çekilmiştir. SEM görüntüleri çekilirken 30.000x büyütme kapasitesinde çalışılmıştır. SEM analizleri, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır. Çalışmalarda SEM görüntüsüne ihtiyaç duyulmasının nedeni ise;

- Morfolojik inceleme
- Tane gözenek ilişkileri
- Porozite ve permeabilite
- Mikrofosilleri inceleme
- Muhtelif kaplama çalışmalarında kaplamanın başarısını test etmek

- Elementel mikro analiz
- Korozyon incelemektir.

Ultras ses yöntemi, nano yapılı ve geniş yüzey alanına sahip malzeme üretiminde önemli bir etkiye sahiptir. Ultras ses yönteminde doğrudan malzeme ile etkileşim olmamasına rağmen yaydığı titreşimler, yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı malzemeyi etkilemektedir. Ultras ses yönteminin kullanılması TiO_2 nin fotoaktivitesini arttırdığı öğrenilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda sonokimya kullanılarak malzeme üretimi üzerine yapılan çalışmalar geliştirilmiş TiO_2 nano tüpleri ve whiskerları elde edilmiştir (Chen ve Mao, 2007).

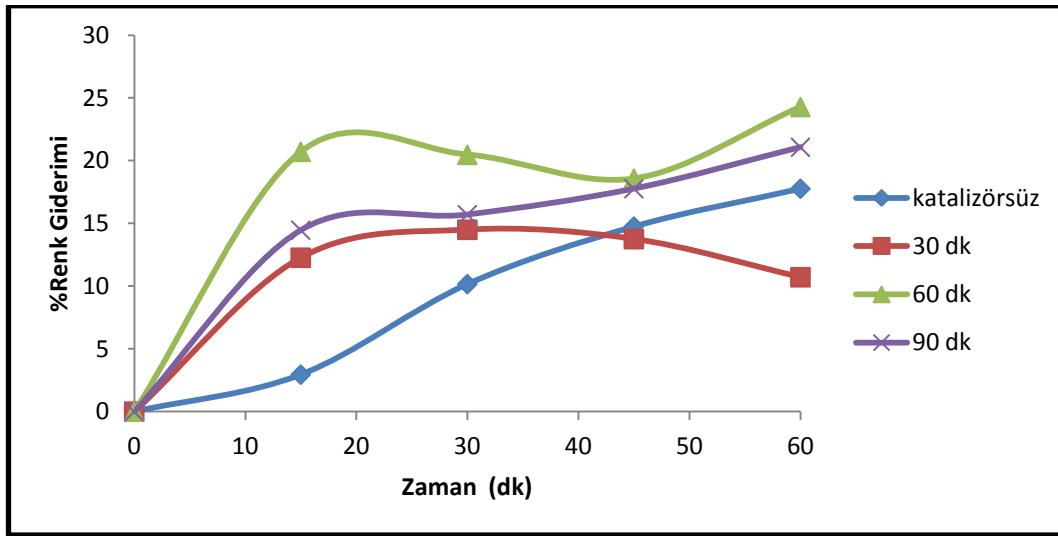
300 °C-700 °C arasında değişen kalsinasyon sıcaklığında hazırlanan katalizörlerin sıcaklık değişimi ile farklı yapıya sahip olduğu görülmüştür (Resim 4.2). Sıcaklık artışı ile yumursu yapıdan çapraşık, süngerimsi-poröz ve küme-yığın yapıya doğru değişim göstermiştir. Yeterli gözeneklilik ile katalizörlerin yapısı pürüzlüdür. Bu özellikler pek çok reaksiyonda reaktantların adsorbsiyonunu artırır (Jamalluddin ve Abdullah, 2011). Chakrabarti ve Dutta (2004) fotokatalitik yöntem kullanarak tekstil atıksularında azo boya giderimini hedeflemişlerdir. Katalizör olarak kullanılan ZnO katalizörünün SEM görüntüsü incelendiğinde ise gözeneksiz yapıya sahip olduğu ve yüzeyinde su absorbladığı görülmüştür. Gao ve arkadaşları (2011a, 2011b) ultras ses ve $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2-ZnO$ katalizör karışımını kullanarak azo boya giderimini araştırmışlardır. $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2$, $Er^{3+}:YAlO_3/ZnO$ ve $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2-ZnO$ kompozit karışımlarının SEM görüntülerini incelemişlerdir. TiO_2 ve ZnO bileşiklerinin parçacık boyutları incelendiğinde TiO_2 bileşiğinin parçacık boyutunun daha büyük ve kare yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir. TiO_2-ZnO beraber kullanımı ile parçacık boyutunda artma meydana gelmiştir. Bunun nedeni olarakta Ti^{4+} iyonları ve Zn^{2+} iyonu arasındaki iyonik yarıçaplarının uyumu olduğu varsayılmıştır. $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2-Fe_2O_3$ ile yaptıkları çalışmada ise düşük kalsinasyon sıcaklığında elektron boşluk çiftinin darlığından dolayı sonokatalitik aktivitesinin düşük olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ise yüzey alanının azalmasından dolayı sonokatalitik aktivite azalmıştır. 500 °C'de $108m^2/g$ sahip iken 700 °C'de $81 m^2/g$ düşmüştür. Ancak Perkas ve arkadaşları

(2003) sonokimyasal yöntem kullanarak gözenekli demir-titanyum oksit hazırlanmasını araştırmışlardır. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen ve hazırlanan karışımların TEM görüntüleri incelenmiştir. 350 ve 500 °C kalsine edilen numuneler incelendiğinde sıcaklık arttıkça parçacık boyutunda azalma görülmüştür. Genel olarak bakıldığında ise parçacıkların küresel şekle ve poröziteye sahip olduğunu belirlemişlerdir. Abdullah ve Liang (2010) TiO₂ katalizörünün karakterizasyonunu ve boyar maddeler üzerindeki sonokatalitik etkisini araştırmışlardır. Farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilen katalizörlerin SEM görüntülerini incelemişlerdir. 400-800 °C arasında kalsine edilen katalizör ile kalsine edilmemiş katalizör görüntüleri karşılaştırıldığında toprak boyutunda belirgin bir fark görülmemiştir. Bunlar, genel olarak küresel parçacıklar ve birçok mikro ve mezogözenekler parçacıklardan oluşmaktadır. Kalsine sıcaklık artışına paralel olarak, bu küresel parçacıkların büyüklüğü ve şekli yaklaşık olarak 800 °C için değişmemiş olduğu görülebilir. Kalsinasyon sıcaklığının biraz daha artışı ile tanecikler nispeten yumuşak bir yüzeye sahip büyük partiküller oluşturmak için toplanmıştır. Bu küresel parçacıklar arasında önemli aglomerasyon sadece 2 saat boyunca 1000 °C arasındaki bir sıcaklıkta ve daha belirgin olarak 4 saat boyunca 1000 °C'de kalsine edilmiş TiO₂'de gözlenmiştir. Bu parçacıkların 1000 °C'de aşırı kalsinasyon sonrasında ara boşlukları mikro ve mezogözeneklerinin önemli ölçüde azalmış olduğu görülmektedir. Chio ve arkadaşları (2008) yaptıkları fotokatalitik çalışmalarında katalizör olarak TiO₂ katalizörünü kullanmışlardır. Morfolojik olarak incelemek için SEM görüntüsü çekilmiş ve yapısal olarak süngerimsi yapıya sahip olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılan TiO₂:ZnO katalizör karışımında ise sıcaklık arttıkça porözitenin arttığı görülmüştür.

4.1.6. Kalsinasyon süresi etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde 300-500-700 °C kalsinasyon sıcaklığında 4:1 oranında TiO₂:ZnO katalizörü hazırlanmış ve maksimum renk giderimi 700 °C'de elde edilmiştir. Bu nedenle 700 °C de kalsinasyon süresinin etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.10'da 700 °C'de 30, 60 ve 90 dakika kalsine edilen 4:1 karışım oranına sahip TiO₂:ZnO katalizör ile 1 saat

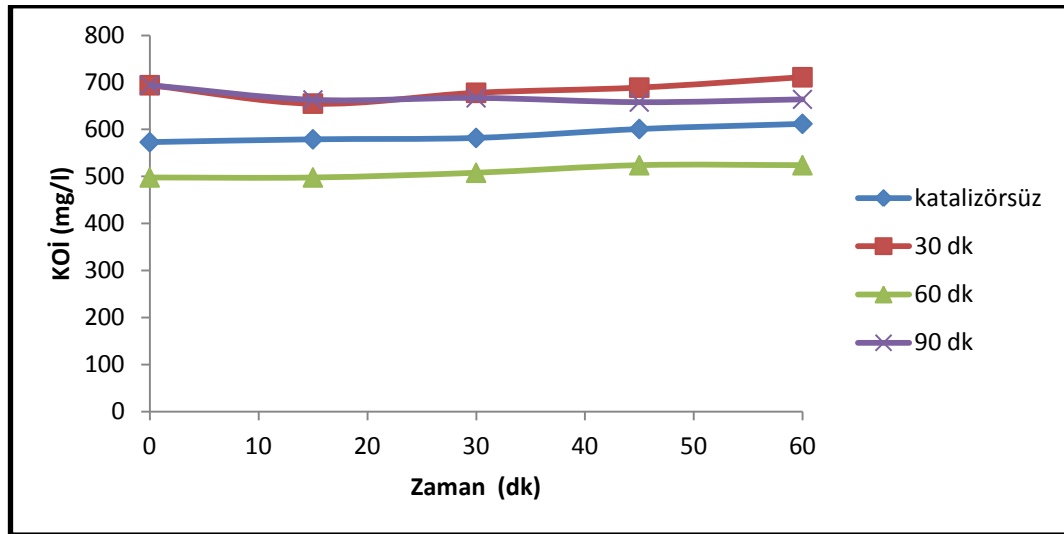
sonunda atıksuda ultrasonik renk giderimi görülmektedir. 30 dakika kalsinasyona maruz bırakılan katalizör karışımı diğer iki katalizöre göre düşük verim gösterir iken 1 saat sonunda %24,28 renk giderimi ile en iyi verimi 60 dakika kalsine edilen katalizör vermiştir. 90 dakika kalsine edilen katalizör 60 dakikalık proses sonunda %21 renk giderimi vermiştir. Ancak, 60 dakika kalsine edilen katalizörle aynı verim 30 dakikada sağlanmıştır. Katalizör hazırlama koşulları ve elde edilen renk giderim yüzdesi göz önüne alınarak uygun katalizör 700 °C’de 60 dakika kalsine edilmiş katalizör olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine kalsine süresinin etkisi ($\text{TiO}_2:\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= 700°C , $\text{TiO}_2/\text{ZnO}=0,2$ g/l)

Gao ve arkadaşları (2011a) ultrases ve $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ katalizör karışımını kullanarak azo boya giderimini araştırmışlardır. Katalizörün farklı sürelerde kalsine edilmesinin renk giderimine etkisini incelemiştirlerdir. Katalizörler 30, 60 ve 90 dakika kalsine edilmiştir. 150 dakikalık proses sonucunda ise 550°C 'de 60 dakika kalsine edilen katalizör ile %76,15 giderim elde edilerek en yüksek verim sağlanmıştır. 30 ve 90 dakikalar için ise sırasıyla %50,06 ve %56,38 giderim elde edilmiştir. 30 dakikalık ısı işlem uygulamasında istenilen sonucun alınamamasının nedeni ise elektron boşluk çiftinin arasının sıkı olması ve ayrılamamasıdır. 90 dakika ısıleme maruz kalan katalizörlerde yüksek verim elde edilememesinin nedeni ise azo boya giderimini engelleyen, küçük miktarlarda aktif olmayan fazlar içeren Zn^{+2} 'un TiO_2

kafes yapısının içine girmeye başlamasıdır. Sonokatalizin aktivitesini arttırmanın en iyi yolunun uygun bir ısı işleminden geçirmek olduğu saptanmıştır. $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2-Fe_2O_3$ ile yaptıkları diğer çalışmada ise 20, 60 ve 100 dakika kalsinasyon süresinde çalışmışlardır. 500 °C’de 20 dakika kalsine edilen katalizör %70,24 giderimi ile en iyi sonucu elde etmişlerdir. Kalsinasyon süresi arttıkça yüzey alanı azalmakta ve katalizör yüzeyinde kısmen birikmeler oluşmaktadır (Gao ve ark., 2011b). Abdullah ve Liang (2010) TiO_2 katalizörünün karakterizasyonunu ve boyar maddeler üzerindeki sonokatalitik etkisini araştırmışlardır. Farklı sürelerde kalsine edilmesinin giderime etkisini incelemişlerdir. Katalizörler 2 ve 4 saat süre ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon süresinin artışı ile giderimde azalma olduğunu belirlemişlerdir. Wang ve arkadaşları (2010) TiO_2 , CeO_2/TiO_2 , SnO_2/TiO_2 ve ZrO_2/TiO_2 katalizörlerinin boyar madde üzerindeki sonokatalitik aktivitesini araştırmışlardır. Kalsinasyon süresi, katalizör aktivitesini etkilemektedir. Katalizör karışımları 500 °C’de 20, 60 ve 100 dakika kalsinasyona tabii tutulmuştur. En etkili kalsinasyon süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir. Yin ve arkadaşları (2011) da $Er^{3+}:YAlO_3/TiO_2$ katalizörün tabakalaştırılmasının azo boya giderimine etkisini incelemişler ve katalizör 30, 60 ve 90 dakika 550°C’de kalsine edilmiştir. Sıcaklık artışı ile giderimde arttığı belirlenmiştir. En yüksek giderimi 90 dakika kalsine edilmiş katalizörde elde etmişlerdir. 30 dakika ve 60 dakika kalsine edilen katalizörler kıyaslandığında ise 30 dakika kalsine edilen katalizörün kısa kalsine süresi ve yüksek absorblama yeteneğinden dolayı daha avantajlı olduğunu belirlemişlerdir.

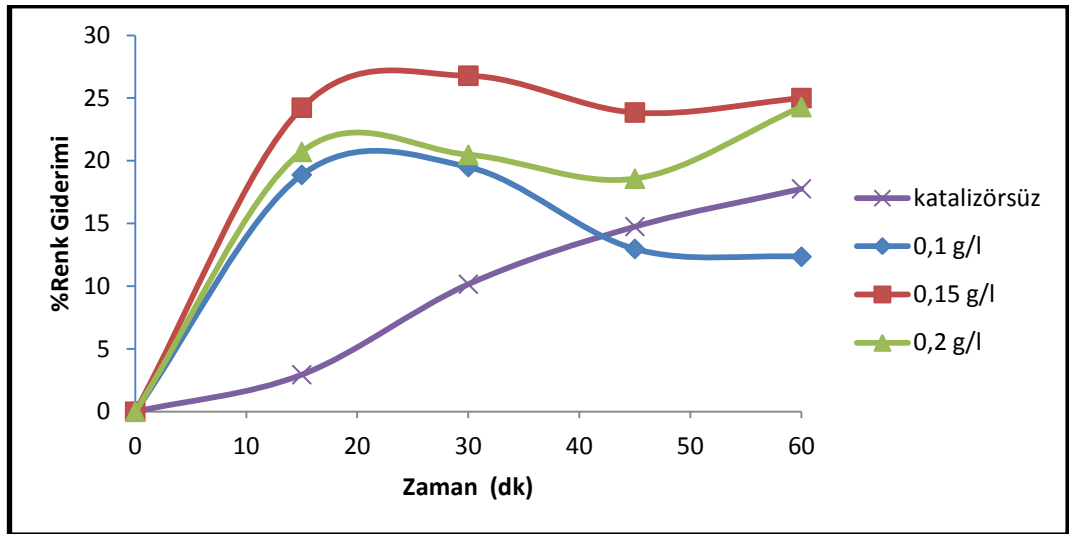


Şekil 4.11. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine kalsine süresi etkisi ($\text{TiO}_2:\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, TiO_2/ZnO miktarı= $0,2\text{ g/l}$)

4:1 karışım oranına sahip $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilen $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizör karışımının üç farklı kalsinasyon süresinde KOİ giderimine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.11'de görüldüğü üzere farklı kalsinasyon sürelerinde KOİ giderimi elde edilememiştir.

4.1.7. Katalizör miktarı etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunda renk giderimi araştırılırken önemli parametrelerden bir tanesi de kullanılan katalizör miktarıdır. Deneysel çalışmalarda $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika kalsine edilmiş 4:1 mol oranına sahip $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizör karışımı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar 0,1, 0,15 ve 0,2 g/l olmak üzere üç farklı katalizör miktarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12). En etkili katalizör miktarı ise 60 dakikalık proses sonucunda %25 renk giderim verimi ile 0,15 g/l olarak belirlenmiştir. 0,1 ve 0,2 g/l katalizör miktarlarında ise sırasıyla %12,35 ve %24,3 renk giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk giderimine katalizör miktarının etkisi (TiO₂:ZnO=4:1, Kalsinasyon sıcaklığı=700 °C, Kalsinasyon süresi=60 dk)

Anju ve arkadaşları (2012) US prosesinde optimum ZnO miktarını araştırmıştır. Elde edilen tüm verilerde optimum miktara kadar bozunmanın arttığı ve daha sonra azalmaya başladığı görülmektedir. Artan parçalanma veriminin nedeni büyük olasılıkla adsorpsiyon sitelerinin sayısının artması, daha çok sayıda reaktif hidroksil radikallerinin üretimi ve onların etkileşmesi ile ışığın daha etkili absorpsiyonuna yol açmasıdır. Diğer bir görüş ise; optimum miktardan fazla kullanılan katalizör ışığı dağıtarak örnekten geçen ışığı azaltmaktadır. Farklı bir neden ise katalizör partiküllerinin bir araya gelerek yığın oluşturması ve yüzeyde bulunan aktif site sayısının azalmasıdır. Katalizör kullanım miktarı çok fazla olmamalı, eğer reaktör içerisine fazla miktarda yükleme yapılırsa standart altı ışık emilimi ve yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyonun azalmasına neden olur. Fazla miktarda katalizör; aktif halde bulunan katalizör ve diğer katalizör partikülleri çarpışarak aktif siteleri devre dışı bırakırlar (Eşitlik 4.2).



MO: TiO₂ ve ZnO gibi yarı iletken katalizör

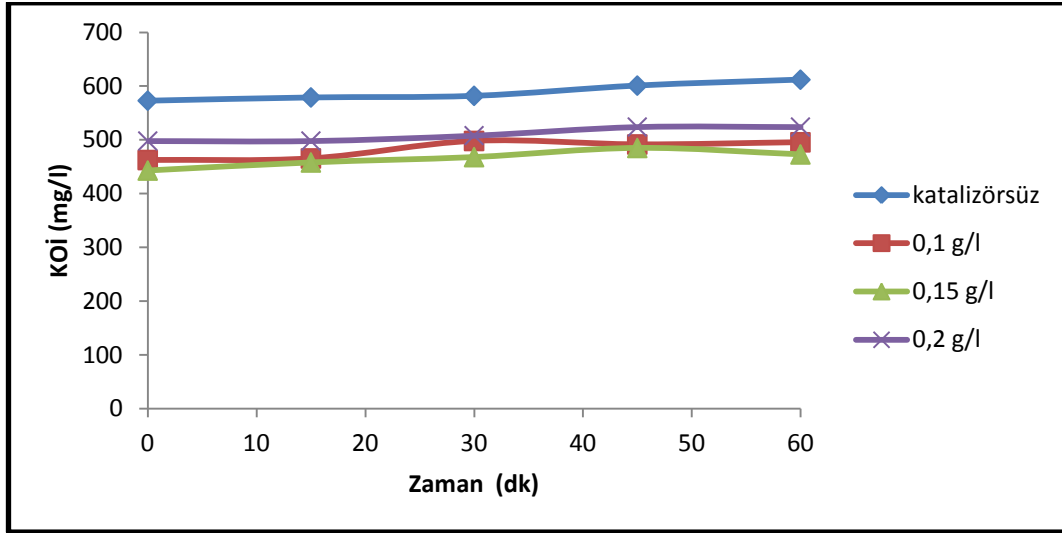
MO*: Yüzeyde aktif site bulunan katalizör

MO[#]: Devre dışı bırakılmış yapı

Hapeshi ve arkadaşları (2013) sonofotokatalitik yöntemi kullanarak ikincil arıtım ürünü olan ofloksazin bileşiği giderim çalışmaları yapmışlardır. Katalizör olarak TiO_2 yarı iletken katalizörünü kullanmışlardır. Katalizör miktarının yarılanma süresine ve reaksiyon hız sabiti olan k değerine doğrudan etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada optimum katalizör miktarına kadar ofloksazin giderimi yarılanma süresi ve k değerinde sürekli bir artış görülmüştür. Optimum 1 g/l katalizör miktarından sonra ise değerlerde azalma gözlenmiştir. Jamalluddin ve Abdullah (2011) ultrasonik yöntem ile boya gideriminde farklı miktarlarda $Fe(III)/TiO_2$ katalizörü kullanarak giderime etkisini araştırmışlardır. Katalizör miktarı 0,5 g/l ile 2 g/l arasında değiştirilmiştir. En yüksek verim %90 giderim ile 1,5 g/l katalizörde elde edilmiştir. Katalizör miktarının 0,5'den 1,5 g/l'e artması giderimi de arttırmıştır. Katalizör miktarındaki artış toplam yüzey alanını artırmakta böylece oluşan $OH\cdot$ radikalleri üretimini şiddetlendirmektedir. Fakat 1,5 g/l'den daha fazla katalizör kullanımı giderimi olumsuz yönde etkilemiştir. Reaksiyon sistemi içine fazla miktarda katalizör eklenmesi katalizör partikülleri arasında perdeleme etkisi yapmaktadır. Böylece ultrases ile sağlanan enerji katalizör yüzeyine ulaşamamakta, dolayısıyla aktif radikal üretimin azalmasına neden olmaktadır. Abdullah ve Liang (2010) TiO_2 katalizörünün karakterizasyonunu ve boyar maddeler üzerindeki sonokatalitik etkisini araştırmışlardır. Farklı katalizör miktarlarının giderimine etkisini incelerlerken katalizör miktarını 1-3 g/l arasında değiştirmişlerdir. Sonoliz süresi ise 15-75 dakika arasında değiştirmişlerdir. 1-1,5 g/l katalizör miktarı arasında giderimde artma görülmüş daha sonra ise azalma meydana gelmiştir. Fazla TiO_2 partikülleri ses dalgaları ile boyar madde molekülleri arasında perdeleme etkisi yaparak $OH\cdot$ radikal üretim hızını azaltır. Verma (2009) ilaç atıksularında sonoliz, sonokataliz ve sonofotokataliz yöntemlerini kullanarak $KOİ$ giderimini araştırmıştır. Çalışmalarında 0,2 g/100ml katalizör kullanımının $KOİ$ giderimini arttığı görülmüştür. Talebian ve arkadaşları (2013) boya atıksularının zararlı etkilerini azaltmak için ZnO katalizörü ile birlikte sonofotokataliz yöntemini kullanmışlardır. Eklenen katalizörlerin yeni oyuk çekirdeklerin oluşumunu sağladığı belirlenmiştir. Bu da katalizör kullanımının sonoliz aktivitesini arttırdığını kanıtlamaktadır. Yaptıkları çalışmada ise katalizör miktarı 0,1-0,8 g/l arasında değiştirilmiştir. 0,6 g/l katalizör miktarına kadar katalizör miktarının artışı boya giderimini arttırmıştır.

Fakat 0,6 g/l'den daha fazla kullanılan katalizör yığın oluşumuna neden olduğu için yüzde boya gideriminde azalma meydana gelmiştir. Wu ve Yu (2009) reaktif kırmızı 2 azo boya solüsyonunda US/UV/TiO₂ sistemini kullanarak katalizör miktarının renk giderimine etkisini araştırmışlardır. Katalizör miktarını 0,5-2 g/l arasında değiştirmişlerdir. 120 dakikalık proses sonucunda 0,5, 1 ve 2 g/l katalizör miktarları için sırasıyla %57, %62 ve %85 renk giderimi elde etmişlerdir. Katalizör miktarının artması ile renk giderimi de artmıştır. Mrowetz ve arkadaşları (2003) TiO₂ katalizör varlığında sonoliz, fotoliz ve sonofotokataliz yöntemlerini kullanarak 2 kloro fenol ve azo boyaların neden olduğu kirliliklerin giderimini araştırmışlardır. Fotokataliz yönteminin sonokataliz yöntemine göre daha etkili olduğunu kanıtlamışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda sonofotokataliz yönteminin sonokataliz ve fotokataliz yöntemlerinin ayrı ayrı etkilerinin toplamından büyük olduğu görülmüştür. 0,25 g/l katalizör miktarı sonokataliz, fotokataliz ve sonofotokataliz yöntemlerinin her birinde optimum katalizör miktarı olarak belirlenmiştir. Katalizör miktarı arttıkça aktif site sayısının artmasına rağmen yığın oluşumundan dolayı organik kirlilik gideriminde azalma meydana gelmiştir.

Yaptığımız çalışmalarda; ¼ oranında seyreltilmiş maya endüstrisi atıksuyu için optimum katalizör miktarı 0,15 g/l olarak belirlenmiştir.



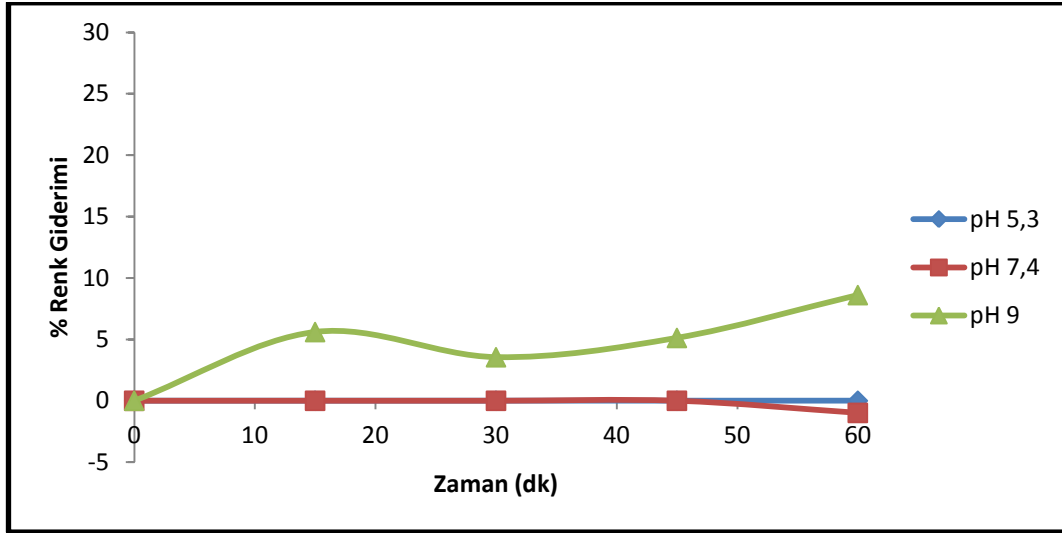
Şekil 4.13. Maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik KOİ giderimine katalizör miktarı etkisi ($\text{TiO}_2:\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, Kalsinasyon süresi= 60 dk)

4:1 karışım oranına sahip $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika kalsine edilen $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizör ile üç farklı miktar için KOİ giderimine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.13'de görüldüğü üzere katalizör miktarının değişmesi KOİ giderimini etkilememiştir.

4.2. Biyolojik Arıtma Çıkışından Alınan Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases İle Arıtılması

4.2.1. pH etkisi

Anaerobik arıtım çıkış suyuna sonoliz yöntemi uygulayarak renk giderimi çalışmaları yapılmıştır. pH etkisini inceleyebilmek için deneyler üç farklı pH değerinde yapılmıştır. Maya endüstrisi anaerobik arıtım çıkış atıksuyunun pH'ı 7-8 arasında değişmekte olup, alınan numunenin pH'ı 7,4'dir. Bu değer altında ve üstünde olmak üzere pH ayarlayarak deneyler yapılmıştır. pH ayarlaması HCl ve NaOH kullanarak yapılmıştır. Şekil 4.14 maya endüstrisi atıksuyunun ultrasonik renk gideriminde pH etkisini göstermektedir. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi pH değeri 9'da en yüksek renk giderimi sağlanmıştır (Şekil 4.14).



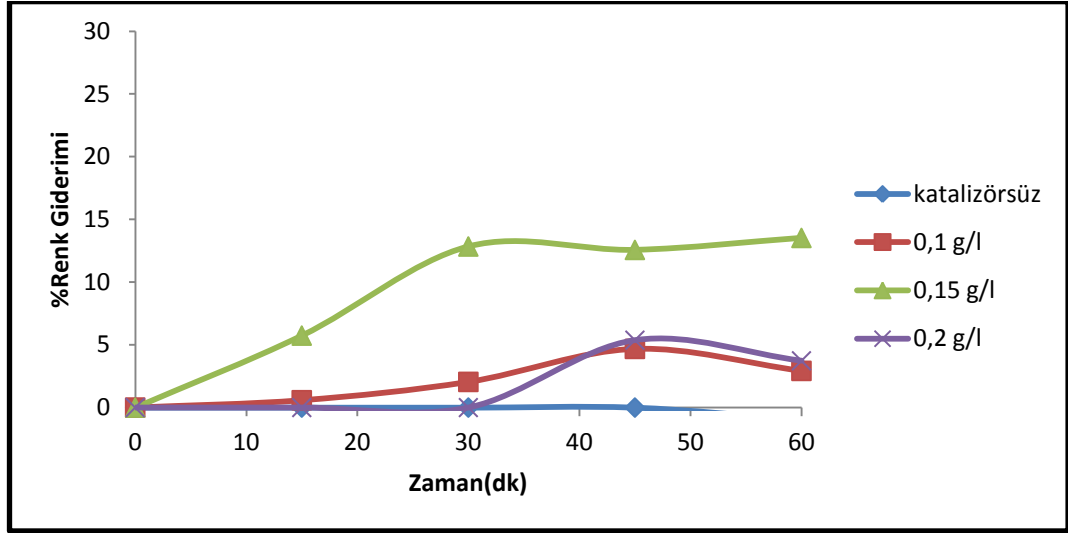
Şekil 4.14. Anaerobik arıtma çıkış suyunun ultrasonik renk gideriminde pH etkisi

Maya endüstrisi anaerobik arıtım giriş ve çıkış suyu ile sonoliz çalışmaları yapılmıştır. Giriş ve çıkış sularının pH değeri farklı olduğu için farklı pH aralıklarında çalışılmıştır. Anaerobik giriş suyu sahip olduğu asidik pH değerinde en iyi sonucu vermiştir. Ancak, bazik ortamda 60 dakikalık sonoliz sonucunda %8,6 renk giderimi elde edilmiştir. Anaerobik arıtım çıkış suyunun sahip olduğu 7,4 pH değerinde renk giderimi sağlanamamıştır. Ortam koşulları bazik yapıldığında ise %8,6 renk giderimi gerçekleşmiştir. Ortam koşulları ve renk giderimi arasındaki ilişki incelendiğinde atıksu içerisindeki organik kirlilik miktarı azaldıkça bazik ortamın asidik ortamdaki daha etkili olduğunu göstermektedir. Yapılan deneysel çalışmalar göz önüne alınarak maya endüstrisi anaerobik arıtım çıkış suyu için en uygun pH değerinin bazik pH olduğu belirlenmiştir.

4.2.2. Katalizör miktarı etkisi

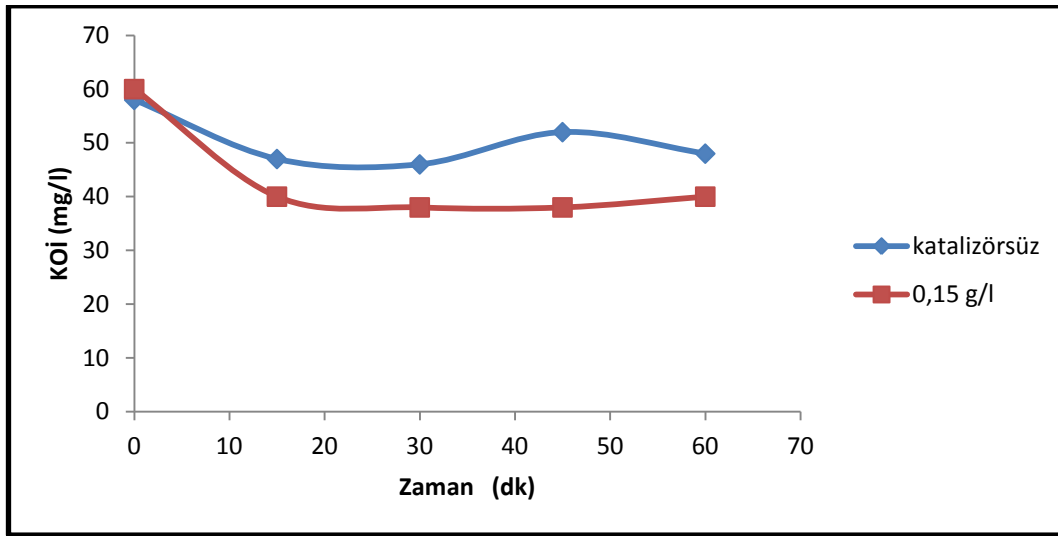
Sonokimyasal yöntem ile yapılan maya endüstrisi atıksuyu renk giderim çalışmalarını iki bölüme ayırdık. İlk bölümde anaerobik arıtım giriş suyu ile belirlenen oranlarda ve hazırlama koşullarında renk ve KOİ gideriminde en etkili katalizör belirlenmiştir. En iyi sonucu 4:1 karışım oranına sahip 700 °C’de 60 dakika kalsine edilen TiO₂:ZnO katalizörü vermiştir. Bu katalizörü kullanarak optimum katalizör miktarı ise 0,15 g/l olarak belirlenmiştir. İkinci bölümde ise belirlenen

katalizörün anaerobik arıtım çıkış suyu üzerinde etkisi incelenmiştir. Şekil 4.15 farklı miktarlarda kullanılan katalizörün renk giderimine etkisini göstermektedir. 0,15 g/l optimum katalizör miktarıdır.



Şekil 4.15. Anaerobik arıtım çıkış suyunda ultrasonik renk gideriminde katalizör miktarının etkisi ($\text{TiO}_2:\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= 700°C , Kalsinasyon süresi= 60 dk)

Maya endüstrisi anaerobik arıtım çıkış suyu ile renk giderim çalışmaları gerçekleştirilirken organik yükü anaerobik arıtım giriş suyuna göre daha düşük olduğu için seyreltme yapılmamıştır. Katalizörlü ve katalizörsüz yapılan çalışmalar sonucunda organik yükünün az olmasından dolayı renk giderim yüzdesinin anaerobik arıtım giriş suyu ile yapılan çalışmalardan daha az olduğu görülmüştür. Anaerobik arıtım giriş suyu ile yapılan deneysel çalışmalarda fazla miktarda kullanılan katalizörün aktif site sayısının çok olmasına rağmen yığın oluşumuna neden olduğu için renk giderim yüzdesinde azalma meydana gelmiştir (Talebian ve ark., 2013). Bölüm 4.17’de anlatıldığı gibi fazla miktarda katalizör perdeleme etkisi yapmaktadır.



Şekil 4.16. Anaerobik arıtım çıkış suyunda ultrasonik KOİ giderimine katalizör miktarının etkisi ($\text{TiO}_2\text{:ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, Kalsinasyon süresi= 60 dk)

Belirlenen optimum katalizör miktarı için KOİ giderimi incelenmiştir. Şekil 4.16’da görüldüğü üzere katalizörsüz ve optimum katalizör miktarında KOİ giderimi elde edilmiştir. Anaerobik arıtım çıkış suyu ile yapılan çalışmalarda atıksuyun sahip olduğu organik yükün az olmasından dolayı daha kolay sonuç alınabilmektedir. Katalizörsüz olarak yapılan çalışmalar sonucunda %17 KOİ giderimi sağlanmıştır. 4:1 karışım oranına sahip $700\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 60 dakika kalsine edilen $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$ katalizörünün 0,15 g/l kullanılmasında ise %33 KOİ giderimi elde edilmiştir.

4.3. Biyolojik Arıtma Girişinden Alınan Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultraviole İle Arıtılması

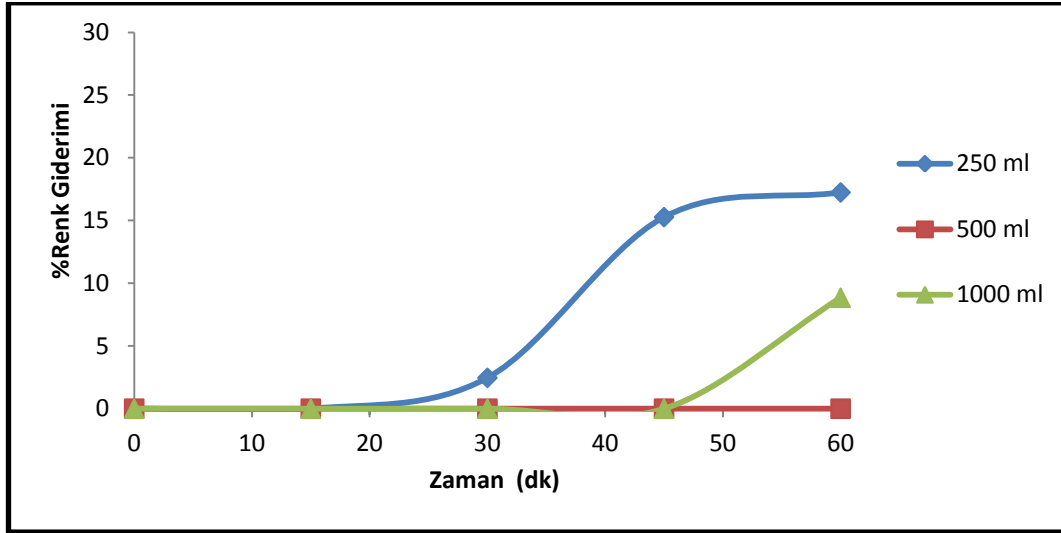
Yüksek hacimde dirençli atıksu üreten melas distilasyonu, çok fazla kirlilik üreten endüstrilerden biridir. Oluşan atıksu yüksek koku, zor ayrışabilen koyu kahverenk, yüksek KOİ ve BOİ’ye sahiptir. Zor ayrışabilen koyu renk melanoidin adı verilen bileşikten dolayı meydana gelir. Melanoidin; amino bileşikler ve şekerin kullanımı ile oluşan enzimatik olmayan maillard reaksiyonları sonucu oluşan yüksek molekül ağırlığına sahip polimerik yapıdadır. Melanoidin içeren atıksularda KOİ, renk gibi parametrelerin giderilmesinde adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon, kimyasal prosesler ve membran prosesleri gibi fiziko-kimyasal yöntemlerle birlikte anaerobik

arıtım araştırılmaktadır. Atıksularda meydana gelen problemlere mevcut kullanılan arıtım yöntemleri ile geliştirilen yöntemler birlikte kullanılarak çözüm sağlanabilir. Foto-bozunma prosesi; melanoidin bileşiğinin neden olduğu yüksek koyu rengin giderilmesinde yüksek oksidasyon yeteneğine sahip OH· radikallerinin üretimini sağlayan bir prosestir. Radyasyon süresine bağlı olarak; melanoidin bileşiğinin hızlıca parçalanmasına ya da toplam minerilizasyona neden olan güçlü bir prosestir.

4.3.1. Hacim etkisi

Endüstriyel atıksuların deşarj kriterlerinde en önemli parametrelerden bir tanesi renk değeridir. Çünkü atıksular yüksek organik yüke veya ağır metallere sahip olduğu için deşarj edilen nehir ya da denizlerde çok ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Renk ve dezenfeksiyon işlemlerinde kullanılan yeni teknolojilerden bir tanesi de ultraviole lamba ile giderimdir. Kuvars tüp içerisinde ultraviole lamba kullanılarak gerçekleştirilen bu prosesinde en önemli parametre atıksu ve ultraviole lamba arasındaki mesafedir. Çünkü mesafe arttıkça ultraviole lambanın etkisi de azalmaktadır (Bkz. Şekil 2.10) (Aydın, 2009).

Maya endüstrisi atık suyunda fotoliz yöntemi kullanılarak hacim değişiminin renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar süresince üç farklı hacme sahip reaktör kullanılmıştır. Bunlar; 20 cm boyuna ve 5 cm çapa sahip 250 ml'lik reaktör, 12 cm boyuna ve 10 cm çapa sahip 500 ml'lik reaktör ve 32 cm boyuna ve 8 cm çapa sahip 1000 ml'lik cam reaktör kullanılarak renk giderimine etkisi incelenmiştir (Şekil 4.17).



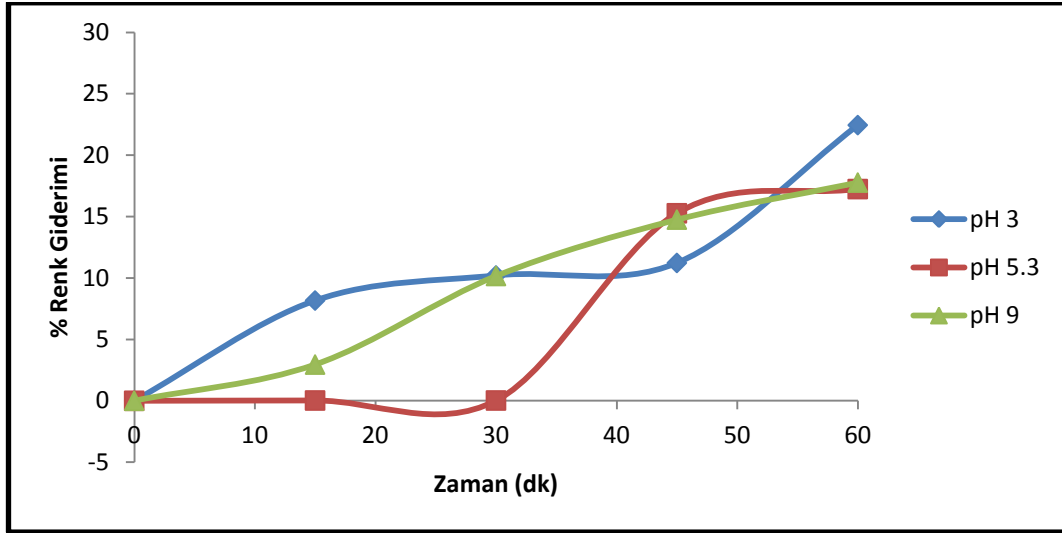
Şekil 4.17. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde hacim değişiminin etkisi

Muruganandham ve Swaminathan (2006a) farklı boyar madde içeren atıksuların fotoliz veya fotokataliz yöntemi kullanarak renk giderim çalışmaları yapmışlardır. Katalizör miktarı, pH, boya konsantrasyonu ve ışıma yoğunluğu gibi parametrelerin renk giderimine etkisini araştırmışlardır. Işıma yoğunluğu parametreleri incelenirken güç ayarı yapılabilen UV lamba kullanılmıştır. UV lambanın gücü 16-62 W arası değiştirilmiş ve ışık yoğunluğu arttıkça renk giderim yüzdesinin %35,9'dan %87,9'a arttığı saptanmıştır. UV radyasyon yoğunluğu katalizör tarafından emilen foton miktarını belirler. UV güç artışı ile, katalizör, katalizör yüzeyinde daha fazla elektron-delik çiftleri üretir daha fazla foton absorblar ve bu da hidroksil radikali konsantrasyonunu artırır ve sonuç olarak renk giderim yüzdesi hızı artar. Yapılan çalışmalar ışık yoğunluğu ve renk giderimi arasındaki ilişkiyi şu başlıklar altında incelemiştir: a) düşük radyasyon yoğunluğunun artışı ile renk giderimi lineer olarak artar, b) radyasyon yoğunluğunun etkisi ara ışınım oranının kare köküne bağlıdır, c) yüksek radyasyon yoğunluğunda renk giderimi radyasyon yoğunluğundan bağımsızdır. Bu varyasyonlar altında çeşitli elektron-delik çifti oluşmaktadır. Han ve arkadaşları (2004) çeşitli organik kirleticilerin gideriminde UV lamba ve Vakum-UV(VUV) lamba kullanmışlardır. Deneysel çalışmalar sonucunda ikisi arasında büyük fark olmadığını tespit etmişlerdir. Al-Momani ve arkadaşları (2002) VUV lamba kullanarak boya içeren tekstil endüstrisi atıksuyunda renk giderim çalışmaları yapmıştır. 7,5 dakika sonunda %90 renk giderimi elde etmişlerdir. VUV prosesinin

biyolojik arıtımda ön arıtım basamağı olarak kullanılabileceğini savunmuşlardır. Chiou ve arkadaşları (2008) katalizör olarak TiO_2 yarı iletken katalizörünü kullanarak fotokataliz yöntemi ile fenol giderimi ile ilgili çalışmalar yürütmüşlerdir. Çalışmalarında radyasyon yoğunluğunun fenol giderimine etkisini incelemişlerdir. Radyasyon yoğunluğu arttıkça fenol giderimide lineer olarak artmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında radyasyon yoğunluğunun renk giderimine doğrudan etkisi olduğu belirlenmiştir. UV ışınlarının reaktör içerisinde fazla yol katetmesi radyasyon yoğunluğunu düşürmesinden dolayı deneysel çalışmaların ilk adımı olarak kullanılacak cam reaktörün boyutları ve atıksu hacmi belirlenmiştir. 20 cm boyuna ve 5 cm çapa sahip 250 ml'lik cam reaktör kullanılmıştır. Şekil 4.17'de de görüldüğü gibi %17'lik renk giderimi ile en iyi verimi elde edilmiştir. 500 ml'lik hacme sahip reaktör kullanılarak hiç sonuç alınamamasına rağmen 1 litrelik cam reaktörde 45. ve 60. dakikalar arası %8'lik renk giderim verimi elde edilmiştir.

4.3.2. pH etkisi

Maya endüstrisi anaerobik arıtım giriş suyu ile fotoliz ve fotokataliz yöntemleri kullanılarak yapılan renk ve $KOİ$ giderimi çalışmalarında pH etkisini inceleyebilmek için deneyler üç farklı pH değerinde yapılmıştır. Maya endüstrisi atıksuyunun pH'ı 5-6 arasında değişmekte olup, alınan numunenin pH'ı 5,3'tür. Bu değer altında ve üstünde olmak üzere pH ayarlayarak deneyler yapılmıştır. pH ayarlaması HCl ve NaOH kullanarak yapılmıştır. Şekil 4.18 maya endüstrisi atıksuyunun fotoliz yöntemi kullanılarak pH değişiminin renk giderimine etkisini göstermektedir.



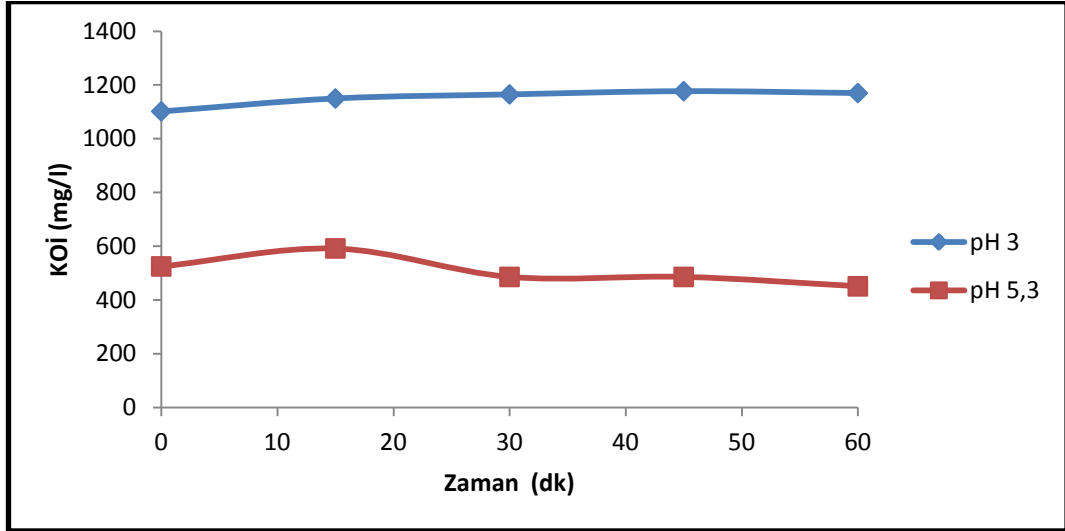
Şekil 4.18. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde pH etkisi

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi atıksu asidik, bazik ve sahip olduğu 5,3 pH değerinde renk giderimi gerçekleşmiştir. Tüm pH değerlerinde renk giderimi gerçekleşmesine rağmen fermantasyon endüstrileri atıksuyunun karakteristik özelliği olarak en verimli asidik ortam koşullarında arıtım ve renk giderimi gerçekleştirilebilir olduğu belirlenmiştir. Yaptığımız deneysel çalışmalarda pH 3, 5,3 ve 9 değerleri için sırasıyla %22,45, %17,77 ve %17,77 renk giderimi elde edilmiştir. Fotoliz yöntemi için en etkili pH değerinin 3 olduğu belirlenmiştir.

Çatalkaya ve Şengül (2006) yaptıkları çalışmada maya endüstrisi atıksuyunun UV+H₂O₂ yöntemiyle arıtılmasında pH etkisini incelemiştir. pH 3, 7 ve 9 da çalışmışlardır. Maksimum renk giderimini pH 3’de elde etmişlerdir. Renk giderimi nötrden bazik pH değerine doğru azalmıştır. Bu azalma yüksek pH da hidroksil radikallerinin ve hidrojen peroksitin hızlı bozunması nedeniyle olabilir. Onyango ve arkadaşları (2012) zor parçalanmış melanoidin bileşiğini uçucu kül yardımıyla absorblayarak renk giderimini araştırmışlardır. Melanoidin solüsyonunu pH 2-12 arasında değiştirerek optimum arıtma şartlarını belirlemeyi hedeflemiştir. Yaklaşık olarak pH 6’da %54 renk giderimi ile en iyi sonuç elde edilmiştir. Esplugas ve arkadaşları (2002) 30 dakika olarak belirledikleri fotoliz süresinde fenol giderimini hedeflemiştir. Üç farklı pH değerlerinde yapılan renk giderim çalışmalarında 60 dakikalık fotoliz sonucunda fenol solüsyonunun sahip olduğu pH

değerinde en yüksek verimi elde etmişlerdir. Fotokataliz yöntemiyle fenol gideriminde ise solüsyonun sahip olduğu pH değerinde çalışmalar yapılmıştır. 0,05 g/l katalizör miktarında %77,7 fenol giderimi elde etmişlerdir. Sobana ve Swaminathan (2007) direkt mavi 53 azo boyasını güneş ışığı altında ZnO yarı iletken katalizörünün aktif karbon ile desteklenerek fotokataliz ile renk ve azo boya giderimi üzerine çalışmışlardır. pH etkisini incelemek için pH değeri 3-11 arasında değiştirmişlerdir. Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan reaktif boyaların ve renk gideriminin yüksek pH değerlerinde daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Uğurlu ve arkadaşları (2010) UV/H₂O₂/TiO₂/nanopartikül kullanılarak zeytin karasuyunda fotokatalitik bozunma ve renk giderimini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre genel olarak renk giderimlerinin çözelti pH'ına bağlı olduğu görülmektedir. Özellikle sahip olduğu pH'da (5,00) renk gideriminin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, karasuda bulunan organik ve inorganik maddelerin farklı pH'larda renkli bileşikler oluşturduğu ve buna bağlı olarak kirliliğin belli oranda giderilmesine karşın renkliliğin devam ettiğini göstermektedir. Agustina ve arkadaşları (2008) fotolitik ve fotokatalitik reaktör kullanarak şarap atıksuyunda KOİ ve TOK giderimini araştırmışlardır. Çalışmalar sırasında gaz akış hızı, çözelti pH'ı, katalizör miktarının KOİ ve TOK değişimine etkilerini incelemişlerdir. pH değerleri 2-11 arasında değiştirilmiştir. 0,5 g/l katalizör oranında 6,5 pH değerinde maksimum değer elde edilmiş ve pH artmasıyla hızlıca azalma meydana gelmiştir. Katalizör kullanmadan ise pH 7 de maksimum değer elde edilmiş daha sonra pH in artmasıyla hızlı azalma gözlemlenmiştir. KOİ ve TOK değişiminin pH değerine bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Chakrabarti ve arkadaşları (2009) ZnO katalizörü kullanarak krom içeren atıksularda fotobozunma yöntemi ile krom giderimini araştırmışlardır. Ortam koşullarının fotobozunma prosesine etkisi araştırıldığında pH 4,5 değerinde %90 maksimum giderim elde etmişlerdir. Daha sonra pH değerinin artması ile azalma gözlemlenmiştir. Chakrabarti ve Dutta (2004) fotokatalitik bozunma yöntemini kullanarak farklı parametrelerin prosese etkilerini incelemişlerdir. pH etkisini incelerken üç farklı değerde çalışmışlardır düşük pH değerinde düşük kirlilik giderimi elde etmişlerdir. Bunun nedeni olarakta düşük pH değerinde yüksek adsorbsiyon olabilir. Adsorbsiyon değerinin yüksek olmasından dolayı katalizör yüzeyi boyar madde ile örtülmüş olur, böylece adsorbsiyon oranı

azalmaktadır. Yüksek pH değerinde ise $\text{OH}\cdot$ radikallerinin fotojenerasyonu kolaylaşarak OH^- iyonlarının miktarı artar. pH değişimi yüzey yük transferini etkileyerek valans ve iletim bantları redoks potansiyellerini değiştirir.

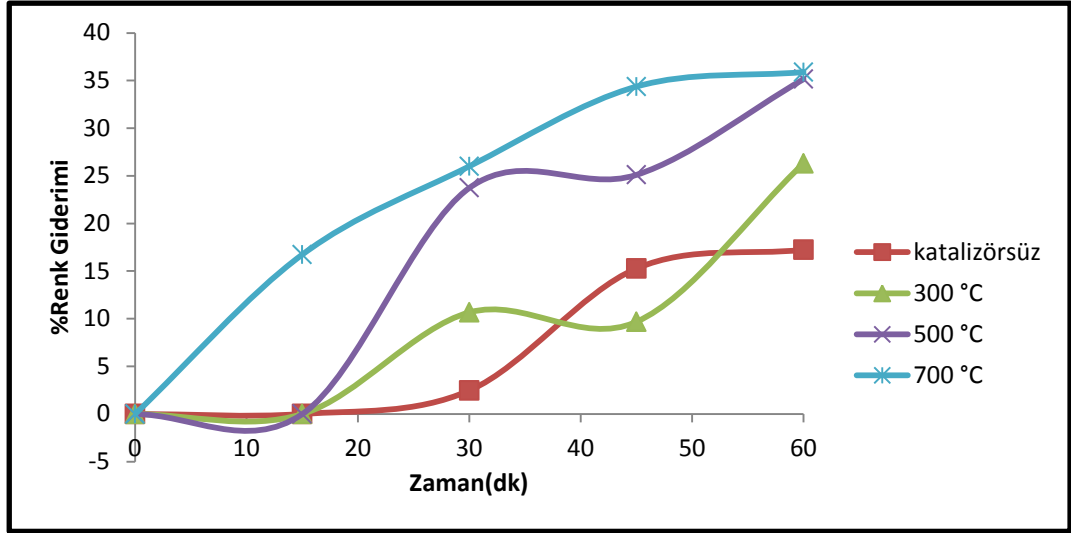


Şekil 4.19. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile KOİ gideriminde pH etkisi

Şekil 4.19’da görüldüğü üzere farklı pH değerlerinde KOİ giderimi elde edilmiştir. Maya endüstrisi anaerobik arıtım giriş suyunun sahip olduğu pH değeri 5,3’tür. Sahip olduğu pH değerinde yapılan çalışmalarda %14 KOİ giderimi elde edilmiştir.

4.3.3. Kalsine sıcaklığı etkisi

TiO_2/UV ’nin birlikte kullanıldığı yöntemde organik bileşiklerin giderimi, UV ışığı varlığında ve yarı iletken TiO_2 katalizörlüğünde sağlanmaktadır. TiO_2 ’in UV ışını ile uyarılması sonucu iletim band elektronları (e) ve değerlik band boşluklarının (h) oluşumu gözlenir. Bu elektron (e) – (h) boşluk çiftlerinden bazıları birleşirken bazıları katalizör yüzeyine hareket ederek burada daha önceden adsorplanmış olan H_2O , OH^- , O_2 ile redoks tepkimesine girerek $\text{OH}\cdot$ radikalini oluşturur. Bu tepkimeler aşağıdaki eşitliklerle gösterilmiştir (Andreozzi ve ark., 1999; Pariltı, 2011; Gani ve ark., 2012):



Şekil 4.20. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde kalsinasyon sıcaklığı etkisi (TiO₂:ZnO=4:1, Kalsinasyon süresi=60 dk, TiO₂:ZnO miktarı=0,2 g/l)

Ultraviyole lamba ile renk giderimi işlemleri yapılırken katalizör etkisi de incelenmiştir. Sonokimyasal yöntem ile renk giderimin de farklı karışım oranlarına sahip TiO₂:ZnO katalizörleri kullanılmış ve en iyi sonucu 4:1 oranına sahip katalizör vermiştir. Bu nedenle UV ile yapılan çalışmalarda 4:1 oranına sahip katalizör kullanılmıştır. Katalizör karışım oranının aktivitesini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi kalsine sıcaklığıdır. Farklı kalsine sıcaklıklarının katalizör aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. 300, 500 ve 700 °C olarak belirlenen kalsinasyon sıcaklıklarında katalizör karışımları kalsine edilmiştir ve sırası ile %26, %35 ve %38 renk giderimi elde edilmiştir. Şekil 4.20'de de görüldüğü gibi kalsinasyon sıcaklığı arttıkça renk giderimi verimi artmaktadır. 500 ve 700 °C sıcaklıkların 60. dakikada ki renk giderim verimleri yakın olmasına rağmen 700 °C de kalsine edilen katalizör ile başlangıç değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. 300, 500 ve 700 °C kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan

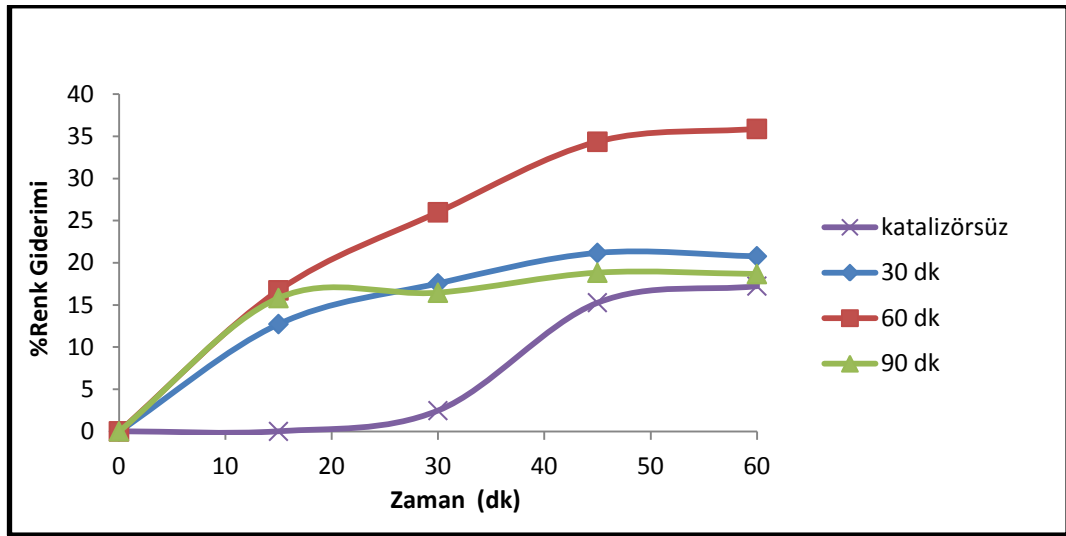
katalizörlerin SEM görüntüleri Bölüm 4.1.5’de verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça partiküllerin birleşerek yığın oluşturduğu ve gözenekliliğin arttığı görülmektedir.

Enggins ve arkadaşları (1997) içme suyu içerisindeki humik madde miktarının fotokataliz yöntemi ile giderimini araştırmışlardır. Araştırmalarında TiO_2 kullanmışlardır. 254/400 nm lambda kullanılarak yapılan çalışmalar sonunda humik asit testi yapmışlardır. 12 dakikalık ışımaya sonucunda %50 giderim elde etmişlerdir. Liao ve arkadaşları (2004) sol-jel yöntemini kullanarak fotokatalitik aktivitesi yüksek fotokatalizlerin hazırlanmasını araştırmışlardır. Çalışmaları süresince ZnO/TiO_2 , $SO_4^{2-}/ZnO/TiO_2$ katalizörlerinin karakterizyonunu araştırmışlardır. Kalsinasyon sıcaklığının katalizör üzerinde etkisi incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığını 300-800 °C arasında değiştirmişlerdir. Tüm katalizör karışımları için ortalama 500 °C’ye kadar sıcaklık artışı metil orange giderim oranını artırmıştır. Daha fazla sıcaklık artışı ise metil orange giderim oranını azaltmıştır. En yüksek verim ise %63,19 metil orange giderimi ile $SO_4^{2-}/ZnO/TiO_2$ katalizörünün 550 °C’de kalsine edilmesiyle elde edilmiştir. Wang ve arkadaşları (2009) güneş ışığı yardımıyla boyar maddelerin fotokatalitik bozunmasını araştırmışlardır. Kullanılan $Er^{3+}:YAlO_3/ZnO$ katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının değişiminin boyar madde giderimine etkisini incelemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığı 300, 500 ve 700 °C olarak üç farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Sıcaklık artışının boyar madde giderimini artırdığını, ancak 500 °C’den daha fazla artışta boyar madde gideriminde azalma meydana geldiğini belirlemişlerdir. Xu ve arkadaşları (2010) güneş ışığı yardımıyla organik boyar maddelerin fotokatalizini araştırmışlardır. Kullanılan TiO_2 katkılı $Er^{3+}:YAlO_3/Fe$ katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının boyar madde giderimine etkisi incelenmiştir. 300, 500 ve 700 °C olmak üzere üç farklı kalsinasyon sıcaklığında çalışmışlardır. Sıcaklığın 300 °C’den 500 °C’ye artması boyar madde gideriminde olumlu etki yaparken 500 °C’den 700 °C’ye arttığında ise boyar madde giderim oranında azalma meydana gelmiştir. 500 °C’de kalsine edilen TiO_2 katkılı $Er^{3+}:YAlO_3/Fe$ katalizörü varlığında %97,92 giderim meydana gelirken 500 °C’de kalsine edilen TiO_2 katkılı $Er^{3+}:YAlO_3/Co$ katalizörü kullanımında ise %96,15 giderim elde edilmiştir. Tüm katalizör kompozisyonlarında en yüksek verim 500 °C’de kalsine edilen

katalizörlerde elde edilmiştir. Çalık (2008) tekstil atıksularında bulunan reaktif boyaların fotooksidasyonu ile ilgili yaptığı çalışmada atıksu içerisinde belirli bir oranda bulunan boyar maddenin gideriminde sadece UV ve UV+TiO₂ sistemini kullanmıştır. 120 dakikalık deney sonucunda sırası ile %7,801 ve %99,663 renk giderimi elde etmiştir. 1. durumda düşük de olsa renk giderimi gözlenmesinin nedeni UV ışını ile boyanın ara ürünlere dönüşebilmesidir. Katalizör ve UV ışını bir arada kullanıldığı zaman istenilen renk giderimi başarılabilmektedir, bu nedenle çalışılan sistemde ikisine de gerek duyulmaktadır. Muruganandham ve Swaminathan (2006a, 2006b) yaptıkları çalışmada da benzer sonuçları elde etmişlerdir. Jin ve arkadaşları (2004) içme suyunda bulunan nitrat iyonlarını fotokatalitik bozunma ile giderimini araştırmışlardır. Katalizör olarak Cu/MgTiO₃-TiO₂ yarı iletken katalizörlerini seçmiş ve farklı mol oranlarında nitrat iyonları giderim etkinliğini incelemişlerdir. Cu:Mg elementleri 4:0, 3:1, 1:1, 1:3, 1:6, 1:10 ve 0:4 molar oranlarda hazırlanmıştır. 1:3 molar orana sahip Cu:Mg karışımı seçilmiştir. Katalizör yapısını etkileyen parametrelerden bir tanesi de kalsinasyon sıcaklığıdır. Kalsinasyon sıcaklığını 600-1000 K aralığında değiştirmişler ve maksimum nitrat dönüşümü 873 K değerinde elde edilmiş ve kalsinasyon sıcaklığının daha da artması nitrat dönüşümünde azalma meydana getirmiştir.

4.3.4. Kalsine süresi etkisi

Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde katalizörün kalsinasyon süresi etkisi incelenmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde kalsinasyon süresinin etkisi ($\text{TiO}_2:\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ miktarı= $0,2\text{ g/l}$)

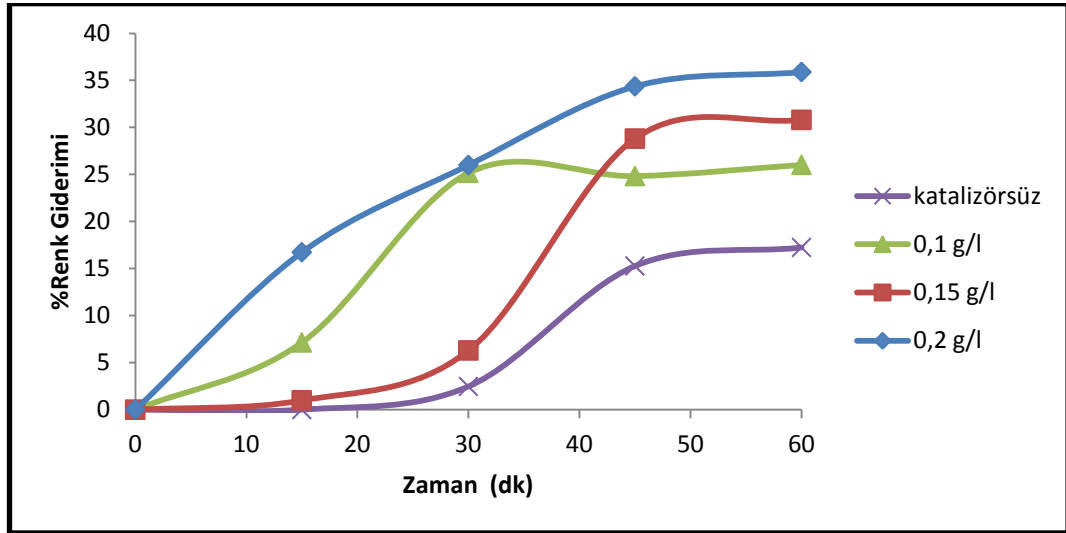
Daha önce yapılan deneysel çalışmalarda proses süresi 1 saat olarak belirlenmiş ve öyle devam ettirilmiştir. Şekil 4.21 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30, 60 ve 90 dakika sürelerde kalsinasyona tabii tutulmuş katalizörlerin renk giderimine etkisini göstermektedir. Şekil 4.21'de görüldüğü gibi ilk 30 dakika da her üç katalizörün de renk giderimine olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. 30, 60 ve 90 dakika sürelerde kalsine edilen katalizörlerin 60 dakika fotokataliz sonucunda sırasıyla; %20,77, %35,88 ve %18,67 renk giderimi elde edilmiştir. $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizörleri 4:1 karışım oranında kullanılarak $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika kalsine edilerek en iyi sonucu elde edilmiştir.

Wang ve arkadaşları (2009, 2010b) güneş ışığı yardımıyla boyar maddelerin fotokatalitik bozunmasını araştırmışlardır. Kullanılan $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{ZnO}$ katalizörünün kalsinasyon süresinin değişiminin boyar madde giderimine etkisini incelemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığı 30, 60 ve 90 dakika olarak üç farklı kalsinasyon süresi incelenmiştir. Kalsinasyon süresinin artışının boyar madde giderimini artırdığını, ancak 60 dakikadan daha fazla artışta boyar madde gideriminde azalma meydana geldiğini belirlemişlerdir. Maksimum boyar madde giderimi %80 verim ile 60 dakika kalsine edilmiş katalizör karışımında elde edilmiştir. Xu ve arkadaşları (2010) güneş ışığı yardımıyla organik boyar maddelerin fotokatalizini araştırmışlardır. Kullanılan TiO_2 katkılı $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{Fe}$ katalizörünün kalsinasyon süresinin boyar madde

giderimine etkisi incelenmiştir. 30, 50 ve 70 dakika olmak üzere üç farklı kalsinasyon süresinde çalışmışlardır. Kalsinasyon süresi 30 dakikadan 50 dakikaya artışında TiO_2 katkılı $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{Co}$ katalizörü için belirgin bir renk giderimine neden olmuştur. Fakat TiO_2 katkılı $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{Fe}$ katalizörü için kalsinasyon sıcaklığının artışı renk giderimini etkilemediğini belirlemişlerdir. 30 dakika kalsine edilen katalizör karışımında %85 renk giderimi sağlanırken 70 dakikalık kalsinasyon süresinde %93 civarında renk giderimi gerçekleştirilmektedir.

4.3.5. Katalizör miktarı etkisi

Sonokimyasal yöntem ile yapılan maya endüstrisi atıksuyu renk giderim çalışmalarında katalizör hazırlama koşulları, karışım oranı ve optimum katalizör miktarı belirlenmiştir. 4:1 katalizör karışım oranına sahip $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika kalsine edilmiş $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizör karışımını seçtik. Optimum katalizör miktarı ise 0,15 gram olarak belirlenmiştir. 254 nm absorbans değerine sahip UV lamba kullanılarak fotokatalitik yöntemle maya endüstrisi anaerobik arıtım giriş suyunda renk giderimine katalizör miktarının etkisi Şekil 4.22'de görülmektedir.

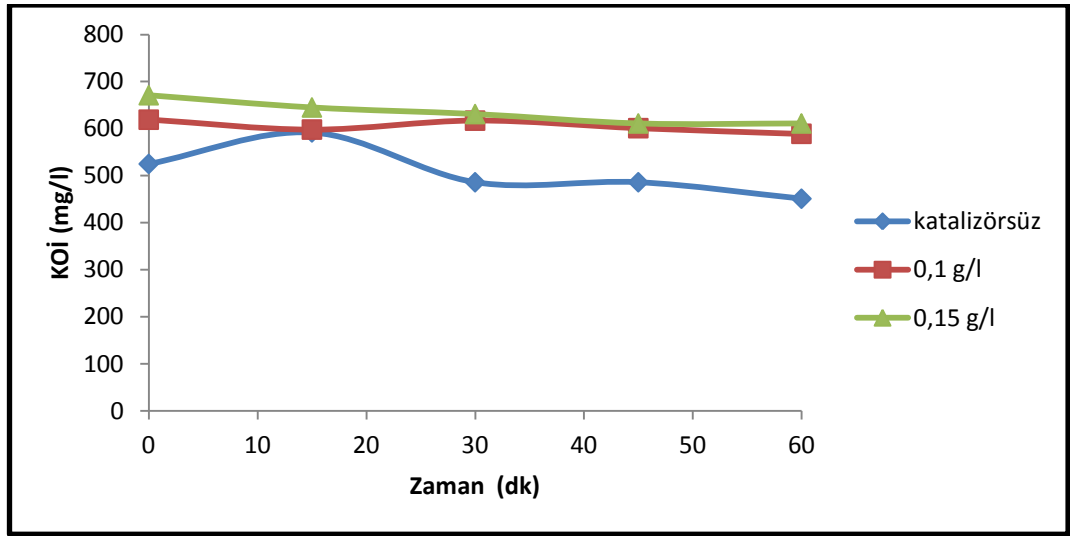


Şekil 4.22. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile renk gideriminde katalizör miktarının etkisi ($\text{TiO}_2:\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= $700\text{ }^\circ\text{C}$, Kalsinasyon süresi=60 dk)

Şekil 4.22’de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça renk giderim verimi artmıştır. Azami katalizör miktarı 0,2 g/l ve en az katalizör miktarı ise 0,1 g/l olarak belirlenmiştir. 0,1, 0,15 ve 0,2 g/l katalizör kullanılarak 60 dakikalık fotokataliz sonunda sırası ile %26,02, %30,8 ve %35,88 renk giderimi sağlanmıştır.

Esplugas ve arkadaşları (2002) fenol giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmalarda birçok ileri oksidasyon yöntemi üzerine çalışmışlardır. UV lamba ile yaptıkları çalışmada %24,2 renk giderimi elde etmişlerdir. TiO_2 katalizörü ilave ederek fotokatalizin fenol renk giderimine etkisini incelemişlerdir. Katalizör miktarını 0,05-5 g/l arasında değiştirmişlerdir. 0,05-0,5 gram arasında kademeli olarak artmış ve 0,5 g/l katalizörde %77,7 fenol giderimi elde etmişlerdir. Fakat 0,5-0,7 gram arasında fenol gideriminde azalma meydana gelirken 0,7-5 gram arasında tekrardan artış görülmüştür. 5 g/l katalizör kullanımında %74,6 fenol giderimi elde etmişlerdir. Çalık (2008) tekstil endüstrisi atıksularında fotokatalitik yöntem ile çalışmalar yapmıştır. Katalizör derişiminin giderime etkisini belirlemek için 0,5-4 g/l arasında değişen değerlerde çalışılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon için optimum katalizör derişimi 2 g/l olarak belirlenmiştir. Bu katalizör derişiminde renk giderimi % 99,639 ve KOİ giderimi % 82,456 olarak belirlenmiştir. Agustina ve arkadaşları (2008) fotolitik ve fotokatalitik reaktör kullanarak şarap atıksuyunda KOİ ve TOK giderimini araştırmışlardır. Görülmüştürki katalizör miktarı arttıkça ışık geçirgenliğinin azalmıştır. Çalışmalar sırasında gaz akış hızı, çözelti pH’ı, katalizör miktarının KOİ ve TOK değişimine etkilerini incelemişlerdir. Katalizör miktarını 0-3 g/l arasında değiştirmişlerdir. Katalizörsüz yapılan çalışmalarda maksimum giderim elde ederek %84 KOİ ve %75 TOK giderimi sonuçlarına ulaşmışlardır. Şarap atıksuyu için fotolitik prosesin fotokatalitik prostenen daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Verma (2009) fotokataliz yöntemini kullanarak ilaç endüstrisi atıksuyunda KOİ giderimini araştırmıştır. Kullanılan TiO_2 katalizör miktarının KOİ giderimine etkisi incelenirken katalizör miktarı 0,1-0,7 arasında değiştirilmiş ve katalizör miktarı artarken katalizörün KOİ giderim üzerinde etkisi azalmıştır. Optimum katalizör miktarı 0,2 gram olarak belirlenmiştir. Chakrabarti ve Dutta (2004) fotoliz ve fotokataliz yöntemlerini kullanarak tekstil atıksularında boyar madde giderimi çalışmaları yapmışlardır. Sadece UV ışınım kullanılarak 2 saat süre

sonunda %4 giderim gerçekleşmiştir. Katalizör miktarı 400 ml solüsyon için 0,2-1 gram arasında değiştiğinde ise boyar madde giderimi %47'den %74'e artmış, KOİ giderimi %24,3'den %48,6'ya artmıştır. Anju ve arkadaşları (2012) fenolün parçalanmasında fotokatalitik yöntem kullanarak ZnO katalizör miktarının etkisini incelemiştir. Katalizör miktarının artmasıyla parçalanma artmakta ve optimum aralığa ulaşmaktadır. Optimum değerden sonra parçalanma azalmaktadır. Parçalanma veriminin artması adsorpsiyon sitelerinin artması ve daha çok sayıda hidroksil radikalinin üretilmesi ve etkileşimi ile ilgilidir. Optimum değerden sonra parçalanmadaki azalma ise ışığın geçişinin azalması nedeniyle.

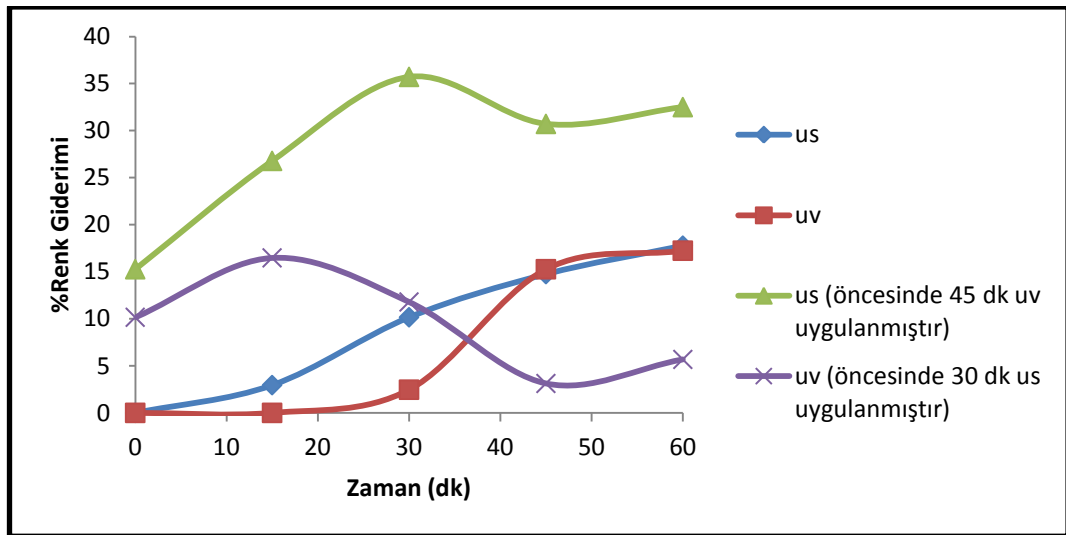


Şekil 4.23. Maya endüstrisi atıksuyunun UV ile KOİ gideriminde katalizör miktarının etkisi ($\text{TiO}_2:\text{ZnO}=4:1$, Kalsinasyon sıcaklığı= 700°C , Kalsinasyon süresi= 60 dk)

Maya endüstrisi anaerobik arıtım giriş suyu ile yapılan fotokataliz çalışmalarında 4:1 karışım oranına sahip 700°C 'de 60 dakika kalsine edilen $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizörü kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda üç farklı katalizör miktarı kullanılarak KOİ giderimine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.23 farklı miktarlarda katalizör kullanımının KOİ giderimine etkisini göstermektedir. Katalizörsüz olarak yapılan çalışmalar sonucunda %14 KOİ giderimi sağlanmıştır. 4:1 karışım oranına sahip 700°C 'de 60 dakika kalsine edilen $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ katalizörünün 0,15 g/l kullanılmasında ise %8,94 KOİ giderimi elde edilmiştir. 0,1 g/l katalizör kullanımında ise %4,85 KOİ giderimi elde edilmiştir.

4.4. Biyolojik Arıtma Girişinden Alınan Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ve Ultraviole Kombinasyonu İle Arıtılması

Maya endüstrisi anaerobik arıtım giriş suyuyla yapılan renk ve KOİ giderim çalışmalarında sonoliz, sonokataliz, fotoliz ve fotokataliz gibi farklı ileri oksidasyon prosesleri kullanılmıştır. Kullanılan yöntemlerle olumlu sonuç alınması ve fermantasyon atıksuları ile çalışan bilim adamlarının da her iki yöntemin kombinasyonları ile çalışmasından dolayı sonofotoliz ve sonofotokataliz yöntemleri ile renk giderim çalışmaları yapılmıştır (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. Maya endüstrisi atıksuyunda sonofotoliz yönteminin renk giderimine etkisi

Sonofotoliz yöntemi ile renk giderimi çalışmaları yapılırken 250 ml hacme sahip reaktör kullanılmıştır. Deneysel çalışma sırasında ultrasonik homojenizator ve UV lamba sırası ile uygulanmıştır. Sadece sonoliz yöntemi kullanılarak yapılan 60 dakikalık deneysel çalışmalarda 30. Dakikaya kadar renk giderim hızının yüksek olması nedeniyle ön basamak olarak ultrases kullanımında arıtma süresi 30 dakika olarak belirlenmiş ve daha sonra 1 saat UV lamba uygulanmıştır. Benzer şekilde sadece fotoliz yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda 45. dakikadan sonra renk giderim yüzdesinde azalma meydana gelmiştir. Ön basamak olarak UV lamba 45 dakika uygulanmış, daha sonra atıksu 1 saat ultrasese maruz bırakılmıştır (Şekil

4.24). 1 saat süre sonunda sadece sonoliz yöntemiyle %17,77 renk giderimi elde edilmiştir. Ön basamak olarak UV lamba kullanılması ve daha sonra atıksuyun 1 saat ultrasese maruz bırakılmasıyla ön arıtım basamağında %15,27 renk giderimi sağlanmış ve 1 saat ultrases sonunda %32,5 renk giderimi elde edilmiştir. Sadece fotoliz yöntemi kullanılarak 1 saat sonunda %17,24 renk giderimi elde edilmiştir. Ön arıtım basamağı olarak ultrasonik homojenizator kullanılması ve daha sonra 1 saat süre ile UV lamba kullanılmasının sonucunda ön arıtım basamağında %10,61 renk giderim verimi sağlanmasına rağmen 1 saat ultraviole ışına maruz bırakılması sonucunda renk giderim veriminde azalma meydana gelmiş ve toplamda %5,68 renk giderimi elde edilmiştir. Sırası ile UV+US ve US+UV kullanımı karşılaştırıldığında en yüksek renk giderimi 45 dk UV lamba kullanılmasının ardından 1 saat ultrasonik homojenizator kullanıldığı sonofotoliz yöntemi almıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda ve literatür incelemelerinde UV lamba kullanımının renk ve KOİ gideriminde büyük rol oynadığı görülmüştür. Sonofotokataliz yönteminin etkisi incelendiğinde ise 700 °C’de 60 dakika kalsine edilmiş 4:1 karışım oranına sahip TiO₂:ZnO katalizörü 0,2 g/l kullanılmıştır. İki yöntemin birlikte kullanılması sıcaklık artışını çok fazla etkilemesinden dolayı renk giderim oranını etkilemiştir. Atıksu ve katalizörün ayrılması güçleştiği için renk giderimi elde edilememiştir.

Esplugas ve arkadaşları (2002) fenol gideriminde birçok ileri oksidasyon yöntemini tek ve kombinasyon halinde kullanımını ve etkilerini araştırmışlardır. Sadece ozonlama yöntemi kullanılarak %85,4, sadece fotoliz yöntemi kullanılarak %24,2 fenol giderimi elde etmişlerdir. Ozonlama ve fotoliz yöntemlerinin birlikte kullanımı ise ozonlama yönteminin etkisini azaltarak %80,9 renk giderimi elde edilmiştir. O₃/UV yöntemi 0,070 mM H₂O₂ ile desteklenmesi ile renk giderim yüzdesi %99,4’e artmıştır. Verma (2009) ilaç endüstrisi atıksuyu ile yaptığı çalışmada sonokatalitik, fotokatalitik ve sonofotokatalitik sistemleri kullanarak KOİ giderimini araştırmıştır. Çalışmalarında pH 4’te 0.2 g/100ml TiO₂ ve 0,5 ml/100ml H₂O₂ kullanılmıştır. 6 saatlik reaksiyon süresinin sonunda %52,5 KOİ giderimi gözlenirken fotokatalitik yöntem ile %95, sonofotokatalitik yöntemde ise %99 KOİ giderimi elde etmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Orta Karadeniz Bölgesi'nde bulunan maya endüstrisinden temin edilen anaerobik arıtım giriş ve çıkış sularının sonoliz, sonokataliz, fotoliz ve fotokataliz yöntemleriyle renk ve KOİ giderimi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar; sonoliz-sonokataliz ve fotoliz-fotokataliz olmak üzere iki adımda gerçekleştirilmiştir. Anaerobik arıtım giriş suyu ile yapılan çalışmalarda, atıksu ¼ oranında seyreltilerek kullanılmıştır. Katalizör olarak TiO₂/ZnO katalizör karışımı kullanılmıştır. Sonokimyasal yöntemde pH, sıcaklık, katalizör karışım oranı, katalizör hazırlama yöntemi, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, katalizör miktarı gibi parametrelerin renk ve KOİ giderimine etkisi incelenmiştir. Kontrolsüz ve sabit sıcaklıkta yürütülen deneysel çalışmalarda sıcaklığın kademeli olarak artmasının renk giderimine pozitif etki yaptığı belirlenmiştir. pH 3, 5,3 ve 9 olmak üzere üç farklı değerde çalışılmış ve atıksuyun sahip olduğu 5,3 pH değerinde maksimum renk giderimi elde edilmiştir. Katalizör hazırlama aşamasında TiO₂/ZnO karışımını sağlamak için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlar; ultrasonik banyo kullanılması ve kullanılmamasıdır. Ultrasonik banyo kullanımının katalizör aktivitesini arttırdığı belirlenmiştir. 3, 6 ve 12 dakika olmak üzere üç farklı sürede ultrasonik banyo kullanımı incelenmiş ve maksimum etki 6 dakika ultrasonik banyo kullanılmasında elde edilmiştir. TiO₂:ZnO katalizör karışımı 1:0, 4:1, 3:2 ve 2:3 olmak üzere farklı karışım oranlarında hazırlanmıştır. 4:1 karışım oranına sahip katalizörün renk giderim oranının daha yüksek olduğu görülmüştür. 300, 500 ve 700 °C sıcaklıklarda kalsine edilen katalizör karışımlarının katalizör yapısı ve renk giderim verimleri araştırılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı artışının renk giderimine pozitif etki yaptığı görülmüştür. 700 °C'de kalsine edilen katalizör ile 30, 60 ve 90 dakika olmak üzere üç farklı kalsinasyon süresinin renk giderimine etkisi incelenmiştir. 60 dakika kalsine edilen katalizörle renk giderim oranının en yüksek olduğu belirlenmiştir. 4:1 karışım oranına sahip 700 °C de 60 dakika kalsine edilen TiO₂:ZnO katalizör miktarının renk giderimine etkisi araştırılırken 0,1; 0,15 ve 0,2 g/l olmak üzere üç farklı katalizör miktarında çalışılmış ve maksimum verim 0,15 g/l katalizör miktarında elde edilmiştir. Daha fazla katalizör kullanımının perdelemeye neden olarak ışık ve dalga geçirgenliğini azalttığı belirlenmiştir. İncelenen tüm parametreler için KOİ değeri de araştırılmıştır. Sonoliz

ve sonokataliz, yöntemlerinde, atıksu içerisinde bulunan ve molekül ağırlığı yüksek olan organik bileşikler daha küçük organik bileşiklere parçalanmıştır. Bu nedenden dolayı KOİ gideriminde verim elde edilememiştir. Anaerobik arıtım çıkış suyu ile yapılan çalışmalarda benzer sonuç elde edilmiştir. Ancak atıksuyun organik yükünün az olmasından dolayı KOİ giderimi sağlanmıştır.

Deneysel çalışmaların ikinci adımı olarak biyolojik arıtma giriş suyu ile fotoliz ve fotokataliz yöntemlerinin maya endüstrisi atıksuyuna etkileri incelenmiştir. Hacim, pH, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, katalizör miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Üç farklı reaktör hacminde çalışılmış ve verimin reaktör çapı ile değiştiği saptanmıştır. Reaktör çapı artıkça UV ışınlarının yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Ultrases ile çalışılan katalizör oranında çalışılmıştır. Kalsine sıcaklığı ve süresinde benzer sonuç bulunmuştur. 60 dakikalık fotokataliz sonunda 0,2 g/l katalizör miktarında maksimum verim elde edilmiştir. KOİ giderimlerinde ise pozitif sonuç elde edilmiştir.

Arıtma verimini artırmak için:

- US ve UV yöntemleri bir sonraki arıtım basamağının yükünü azaltmak için ön arıtım basamağı olarak kullanılabilir.
- Farklı katalizörler hazırlanabilir.
- Sonokataliz ve sonofotokataliz yöntemlerinin uygulanabilmesi için UV lamba ve US homojenizatörün birlikte uygulanabileceği reaktör kullanılabilir.
- US ve UV yöntemleri diğer ileri oksidasyon yöntemleri ile birlikte kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abdullah, A.Z., Liang, P.Y., 2010. Heat treatment effects on the characteristics and sonocatalytic performance of TiO₂ in the degradation of organic dyes in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 159-167.
- Al-Momani, F., Touraund, E., Degorce-Dumas, J.R., Roussy, J., Thomas, O., 2002. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153, 191-197.
- Agustina, T.E., Ang, H.M., Pareek, V.K., 2008. Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 135, 151-156.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Anju, S.G., Jyothi, K.P., Joseph, S., Suguna, Y., Yesodharan, E.P., 2012. Ultrasound assisted semiconductor mediated catalytic degradation of organic pollutants in water: Comparative efficacy of ZnO, TiO₂ and ZnO-TiO₂. *Research Journal of Recent Sciences*, 1, 191-201.
- Apollo, S., Onyango, M.S., Ochieng, A., 2013. An integrated anaerobic digestion and UV photocatalytic treatment of distillery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 435-442.
- Aydın, K., 2009. Ultraviyole ışınları ile suların dezenfeksiyonu. 9. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 6-9 Mayıs, İzmir, 989-1004.
- Bergendahl, J., O'Shaughnessy, J., 2004. Applications of advanced oxidation for wastewater treatment. Department of Civil & Environmental Engineering, WPI, 508-831-5772, 1-5.
- Boer, C.G., Obici, L., Souza, C.G. M., Peralta, R.M., 2006. Purification and some properties of Mn peroxidase from *Lentinula edodes*. *Proses Biochemistry*, 41, 1203-1207.
- Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Ray, A.K., Dutta, B.K., 2009. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 153, 86-93.
- Chakrabarti, S., Dutta, B.K., 2004. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, B112, 269-278.

- Chandra, R., Bharagava, R.N., Rai, V., 2008. Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresource Technology*, 99, 4648-4660.
- Chen, X., Mao, S.S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 107, 2891-2959.
- Chiou, C.H., Wu, C.Y., Juang, R.S., 2008. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal*, 139, 322-329.
- Cırık, K., Çınar, Ö., Şahinkaya, E., Uysal, Y., Başak, S., Aydoğmuş, D., Özdemir, Ş., Yiğit, N.Ö., Kitiş, M., Civelekoğlu, G., Doğan, A., Harman, İ., Köseoğlu, H., Sayılğan, E., Partal, R., Gören, S., Güyer, G.T., Petek, M., Anıl, İ., Tanrıseven, Y., Yıldız, A., Aydemir, R., Yetiş, Ü., 2013. Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara, 276 s.
- Coca, M., Pena, M., Gonzalez, G., 2005. Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation. *Chemosphere*, 60, 1408-1415.
- Çalık, D., 2008. Tekstil Atıksularında Bulunan Reaktif Bir Boyanın Fotokatalitik Oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çatalkaya, E.Ç., Şengül, F., 2006. Application of Box-Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe(II) process. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3), 201-207.
- Delipınar, Ş., 2007. Maya Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Enggins, B.R., Palmer, F.L., Byrne, J.A., 1997. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. *Water Research*, 31, 1223-1226.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36, 1034-1042.
- Gani, P., Dalğıç, S., İmre, C., Kartal, Ö.E., 2010. Direkt mavi 53 azo boyar maddesinin fotokatalitik olarak giderimi üzerine iyonların etkisi. 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran, Ankara, 615-622.

- Garcia, J.C., Oliveira, J.L., Silva, A.E.C., Oliveira, C.C., Nozaki, J., Souza N.E., 2007. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105-110.
- Gao, J., Jinag, R., Wang, J., Kang, P., Wang, B., Li, Y., Li, K., Zhang, X., 2011a. The investigation of sonocatalytic activity of Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-ZnO composite in azo dyes degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 541-548.
- Gao, J., Jinag, R., Wang, J., Kang, P., Wang, B., Li, Y., Li, K., Zhang, X., 2011b. Sonocatalytic performance of Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-Fe₂O₃ in organic dye degradation. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1041-1048.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004a. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004b. Sonochemical reactors: scale up aspects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 105-117.
- Gogate, P.R., Tayal, R.K., Pandit, A.B., 2006. Cavitation: A technology on the horizon. *Current Science*, 91(1), 35-46.
- Han, W., Zhu, W., Zhang, P., Zhang, Y., Li, L., 2004. Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light. *Catalysis Today*, 90, 319-324.
- Hapeshi, E., Fotiou, I., Kassinos, D.F., 2013. Sonophotocatalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluent and elucidation of its transformation products. *Chemical Engineering Journal*, 224, 96-105.
- Hayase, F., Kim, S.B., Kato, H., 1984. Decolorization and degradation products of melanoidins by hydrogen peroxide. *Agricultural Biological Chemistry*, 48(11), 2711-2717.
- İnce, N.H., Tezcanlı Güyer, G., 2014. Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes. *Ultrasonics*, 42, 591-596.
- Jagannathan, M., Grieser, F., Ashokkumar, M., 2013. Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO₂ and Fe³⁺. *Separation and Purification Technology*, 103, 114-118.
- Jamalluddin, N.A., Abdullah, A.Z., 2011. Reactive dye degradation by combined Fe(III)/TiO₂ catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe(III) loading and calcination temperature. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 669-678.

- Jiang, Y., Petrier, C., Waite, T.D., 2002. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 163-168.
- Jin, R., Gao, W., Chen, J., Zeng, H., Zhang, F., Liu, Z., Guan, N., 2004. Photocatalytic reduction of nitrate ion in drinking water by using metal-loaded MgTiO₃-TiO₂ composite semiconductor catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 585-590.
- Joseph, C.G., Puma, G.L., Bono, A., Krishnaiah, D., 2009. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 583-589.
- Kitiş, M., Yiğit, N.Ö., Köseoğlu, H., Bekaroğlu, Ş.Ş., 2009. Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri-Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 63 s.
- Kobyay, M., Delipinar, S., 2008. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 1133-1140.
- Kritikos, D.E., Xekoukoulotakis, N.P., Psillakis, E., Mantzavinos, D., 2007. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Research*, 41, 2236-2246.
- Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H., Wu, Z., 2009. Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. *Separation and Purification Technology*, 68, 382-389.
- Liao, S., Donggen, H., Yu, D., Su, Y., Yuan, G., 2004. Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168, 7-13.
- Lorraine, G.A. and W.H. Glaze, 1992. Destruction of vapour phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis, 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, 11-13 May, Indiana, USA, 367-376.
- Mason, T.J., 2007. Developments in ultrasound-non-medical. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 93, 166-175.
- Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., 2010. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chemical Engineering Journal*, 158, 550-557.

- Mohana, S., Desai, C., Madamwar, D., 2007. Biodegradation and decolourization of anaerobically treated distillery spent wash by a novel bacterial consortium. *Bioresource Technology*, 98, 333-339.
- Mrowetz, M., Pirola, C., Selli, E., 2003. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO_2 . *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 247-254.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2006a. TiO_2 -UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, B135, 78-86.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2006b. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO_2 -UV process. *Dyes and Pigments*, 68, 133-142.
- Muruganandham, M., Sobana, N., Swaminathan, M., 2006. Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1371-1376.
- Mutlu, S.H., Yetis, U., Gurkan, T., Yilmaz, L., 2002. Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes. *Water Research*, 36, 609-616.
- Ojijo, V.O., Onyango, M.S., Ochieng, A., Otieno, F.A.O., 2010. Decolourization of melanoidin containing wastewater using south african coal fly ash. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2(1), 17-23.
- Onyango, M.S., Ojijo, V.O., Ochieng, A., Kittinya, J.O., Otieno, F.O., 2012. Simultaneous adsorption and biodegradation of synthetic melanoidin. *African Journal of Biotechnology*, 11(22), 6083-6090.
- Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., 2005. *Atıksu Arıtımının Esasları*. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 459 s.
- Padoley, K.V., Saharan, V.K., Mudliar, S.N., Pandey, R.A., Pandit, A.B., 2012. Cavitationaly induced biodegradability enhancement of a distillery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 219(220), 69-74.
- Pala, E., Erden, G., 2005. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, B127, 141-148.
- Pandit, A.B., Gogate, P.R., Mujumdar, S., 2001. Ultrasonic degradation of 2:4:6 tricholophenol in presence of TiO_2 catalyst. *Ultrasonic Sonochemistry*, 8, 227-231.

- Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., 2012. Comparative study on the process behavior and reaction kinetics in sonocatalytic degradation of organic dyes by powder and nanotubes TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 642-651.
- Parıltı, N.B., 2011. Petrokimya endüstrisi atıksularının güneş ışığı ile oksidasyonu. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(3), 39-51.
- Perkas, N., Palchik, O., Brukental, I., Nowik, I., Gofer, Y., Koltypin, Y., Gedanken, A., 2003. A mesoporous iron-titanium oxide composite prepared sonochemically. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 8772-8778.
- Peyton, G.R., Huang, F.Y., Burieson, J.L., Glaze, W.H., 1982. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1, general principles and oxidation of tetrachloroethylene. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15, 448-453.
- Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M., 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48, 1047-1060.
- Robertson, P.K.J., 1996. Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *Journal of Cleaner Production*, 4(3-4), 203-212.
- Sangave, P.C., Pandit, A.B., 2004a. Ultrasound pre-treatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 197-203.
- Sangave, P.C., Pandit, A.B., 2004b. Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 80, 36-46.
- Sangave, P.C., Pandit, A.B., 2006a. Enhancement in biodegradability of distillery wastewater using enzymatic pretreatment. *Journal of Environmental Management*, 78, 77-85.
- Sangave, P.C., Pandit, A.B., 2006b. Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 80, 36-46.
- Santal, A.R., Singh, N.P., Saharan, B.S., 2011. Biodegradation and detoxification of melanoidin from distillery effluent using an aerobic bacterial strain SAG₅ of *Alcaligenes faecalis*. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 319-324.
- Serpone, N., Colarusso, P., 1994. Sonochemistry I. Effects of ultrasounds on heterogeneous chemical reactions – a useful tool to generate radicals and to examine reaction mechanisms. *Research on Chemical Intermediates*, 20(6), 635-679.

- Simaratanamongkol, A., Thiravetyan, P., 2010. Decolorization of melanoidin by activated carbon obtained from bagasse bottom ash. *Journal of Food Engineering*, 96, 14-17.
- Sobana, N., Swaminthan, M., 2007. Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 727-734.
- Sohrabi, M.R., Ghavami, M., 2010. Comparison of Direct Yellow 12 dye degradation efficiency using UV/semiconductor and UV/H₂O₂/semiconductor systems. *Desalination*, 252, 157-162.
- Song, L., Chen, C., Zhang, S., Wei, Q., 2011. Sonocatalytic degradation of amaranth catalyzed by La³⁺ doped TiO₂ under ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 1057-1061.
- Talebian, N., Nilforoushan, M.N., Mogaddas, F.J., 2013. Comparative study on the sonophotocatalytic degradation of hazardous waste. *Ceramics International*, 39, 4913-4921.
- Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H., Kula, İ., 2010. UV/H₂O₂/TiO₂/Sep. nanopartikül kullanılarak zeytin karasuyunda fotokatalitik bozunma ve renk giderimi. *Ekoloji*, 19(77), 97-2010.
- Verma, A., 2009. Sonophotocatalytic Oxidation Process For The Treatment of Pharmaceutical Wastewater. Master of Technology, Thapar University, Department of Bio-Technology and Environmental Sciences, Patiala.
- Verma, A.K., Raghukumar, C., Naik, C.G., 2011. A novel hybrid technology for remediation of molasses-based raw effluents. *Biosource Technology*, 102, 2411-2418.
- Vineetha, M.N., Matheswaran, M., Sheeba, K.N., 2013. Photocatalytic colour and COD removal in the distillery effluent by solar radiation. *Solar Energy*, 91, 368-373.
- Wang, J., Jiang, Z., Zhang, Z., Xie, Y., Wang, X., Xing, Z., Xu, R., Zhang, X., 2008. Sonocatalytic degradation of acid red B and rhodamine B catalyzed by nano-sized ZnO powder under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 768-774.
- Wang, J., Xie, Y., Zhang, Z., Li, J., Chen, X., Zhang, L., Xu, R., Zhang, X., 2009. Photocatalytic degradation of organic dyes with Er³⁺:YAlO₃/ZnO composite under solar light. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 355-361.

- Wang, J., Lv, Y., Zhang, L., Liu, B., Jiang, R., Han, G., Xu, R., Zhang, X., 2010a. Sonocatalytic degradation of organic dyes and comparison of catalytic activities of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ composites under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 642-648.
- Wang, J., Li, J., Xie, Y., Li, C., Han, G., Zhang, L., Xu, R., Zhang, X., 2010b. Investigation on solar photocatalytic degradation of various dyes in the presence of $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ composite. *Journal of Environmental Management*, 91, 677-684.
- Wu, C.H., Yu, C.H., 2009. Effects of TiO_2 dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/ TiO_2 system. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1179-1183.
- Xu, R., Li, J., Wang, J., Wang, X., Liu, B., Wang, B., Luan, X., Zhang, X., 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes under solar light irradiation combined with $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{Fe}$ - and Co-doped TiO_2 coated composites, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1157-1165.
- Yalılı Kılıç, M., Kestioğlu, K., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(1), 67-80.
- Yıldırım, A.Ö., 2009. Bazı Reaktif Boyar Maddelerin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanmasının İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Yin, L., Gao, J., Wang, J., Wang, B., Jiang, R., Li, K., Li, Y., Zhang, X., 2011. Enhancement of sonocatalytic performance of TiO_2 by coating $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ in azo dye degradation. *Separation and Purification Technology*, 81, 94-100.
- Yu, J., Zhou, M., Cheng, B., Yu, H., Zhao, X., 2005. Ultrasonic preparation of mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts and evaluation of photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227, 75-80.
- Zeng, Y.F., Liu, Z.L., Qin, Z.Z., 2009. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO_2 -catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 682-687.
- Zhou, Y., Liang, Z., Wang, Y., 2008. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*, 225, 301-311.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : YILMAZ, Emine
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 16.02.1990 – Bulgaristan
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (536) 7611028
e-mail : emineylmz_@windowslive.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2012
Lise	Bursa Atatürk Lisesi (Y.D.A.)	2008

Yabancı Dil

İngilizce