

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKSTİL ATIKSULARINDA BULUNAN REAKTİF BİR BOYANIN
FOTOKATALİTİK OKSİDASYONU**

Döne ÇALIK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2008

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Döne ÇALIK tarafından hazırlanan “**Tekstil Atıksularında Bulunan Reaktif Bir Boyanın Fotokatalitik Oksidasyonu**” adlı tez çalışması 23/06/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : *Prof. Dr. Murat İ. EROL*

Jüri Üyeleri:

Başkan: *Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA*

Ankara Üniversitesi Kimya ABD

Üye : *Prof. Dr. Murat İ. EROL*

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği ABD

Üye : *Yrd. Doç. Dr. Emine YAĞMUR*

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği ABD

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKSTİL ATIKSULARINDA BULUNAN REAKTİF BİR BOYANIN FOTOKATALİTİK OKSİDASYONU

Döne ÇALIK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat İ. EROL

Tekstil endüstrisi atıksuları boyarmaddelerle kirletilmektedir. Özellikle reaktif boyarmaddeler, kolay boyama işlemi ve kararlılığından dolayı tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür boyarmaddeleri içeren atıksular dış ortama boşaltıldığında ise ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Tekstil atıksuyundan renk giderimi için çöktürme, adsorpsiyon, flokülasyon gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel prosesler kullanılabilir. Ancak bu teknikler biyolojik olarak giderilemeyen boyarmaddeleri sadece çamura aktardıkları için yıkıcı değildirler. Son yıllarda etkili atıksu arıtımı için ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon, organik kirleticilerin tam giderimi için kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden biridir.

Bu çalışmada fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle Everzol Black B'nin renk ve KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) giderimi amaçlanmıştır. Deneysel olarak ışık kaynağı olarak UV-A, katalizör olarak TiO₂, TAC(ticari aktif karbon)/TiO₂, ÇAC(çay atığından üretilmiş aktif karbon)/TiO₂, B₁(bor oranı düşük)/TiO₂, B₂(bor oranı yüksek)/TiO₂ ve kırmızı çamur kullanılmıştır. TiO₂ katalizörü için pH, başlangıç boya derişimi, katalizör derişimi, sıcaklık ve O₂ akış hızı, diğer katalizörler için pH ve katalizör derişimi derişiminin giderime etkileri incelenmiştir. Tüm katalizörler için optimum pH 3 olarak belirlenirken, optimum katalizör derişimi katalizör türüne göre derişiklik göstermiştir. Aynı boyarmadde derişiminde ve optimum koşullarda kırmızı çamur hariç tüm katalizörler için hemen hemen tam renk giderimi gözlenmiştir. KOİ giderimi ise TAC/TiO₂ (% 91.11) > B₁/TiO₂ (% 88.09) > TiO₂ (% 82.456) > ÇAC/TiO₂ (% 65.96) > B₂/TiO₂ (% 49) şeklinde elde edilmiştir. Kırmızı çamur kullanılan sistemde ise; KOİ % 20.5 artarken, ihmal edilebilir bir renk giderimi (% 0.39) gözlenmiştir. TiO₂'nin kullanıldığı sistemin renk ve KOİ giderim kinetiği incelenmiş, Langmuir-Hinshelwood modeline göre pseudo-1.mertebe olarak belirlenmiştir. Ayrıca TAC/TiO₂, B₁/TiO₂, ÇAC/TiO₂ ve B₂/TiO₂ katalizörlerinin SEM fotoğrafları verilmiştir.

Haziran 2008, 145 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik oksidasyon, TiO₂, Aktif karbon/TiO₂, B/TiO₂, kırmızı çamur, reaktif boyarmadde, Everzol Black B

ABSTRACT

Master Thesis

PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF A REACTIVE DYE IN TEXTILE EFFLUENTS

Döne ÇALIK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Murat İ. EROL

Wastewaters from textile industry are contaminated with dyestuffs. Especially reactive dyestuffs are extensively used due to its easy dyeing procedure and stability in textile industry. When wastewaters, which include this kind of dyestuffs, discharge to the aquatic media, it causes serious environmental problems. Various chemical and physical processes such as precipitation, adsorption, flocculation, can be used for colour removal from textile effluents. However these techniques are non-destructive for non-biodegradable dyestuffs, since they only transfer pollutant into the sludge. In recent years advanced oxidation processes have been developed for effective wastewater treatment. Photocatalytic oxidation is one of the advanced oxidation process using for complete degradation of organic pollutants.

The main objective of this study was colour and COD (Chemical Oxygen Demand) removal from Everzol Black B by photocatalytic oxidation. In experiments, UV-A was used as a light source and TiO₂, TAC (commercial activated carbon)/TiO₂, ÇAC (activated carbon produced from waste tea)/TiO₂, B₁ (low boron ratio)/TiO₂, B₂ (high boron ratio)/TiO₂ and red mud were used as a catalyst. When TiO₂ was used as a catalyst; the effect of pH, initial dye concentration, catalyst concentration, temperature and O₂ flow rate, for other catalysts pH and catalyst concentration were investigated for degradation. Optimum pH was 3 and optimum catalyst concentration changed for all catalysts. Except of red mud, almost complete decolorization was observed for all catalysts. COD removal arrangement was observed like that TAC/TiO₂ (91.11%) > B₁/TiO₂ (88.09%) > TiO₂ (82.456%) > ÇAC/TiO₂ (65.96%) > B₂/TiO₂ (49%). When red mud was used in experiments; COD was increased (20.5%) and negligible decolorization (0.39%) was observed. The kinetic analysis for colour and COD removal (catalyst was TiO₂) followed pseudo-first order according to Langmuir-Hinshelwood model. Also SEM photos were given for TAC/TiO₂, ÇAC/TiO₂, B₁/TiO₂, B₂/TiO₂.

June 2008, 145 pages

Key Words: Photocatalytic oxidation, activated carbon/TiO₂, B/TiO₂, red mud, reactive dyestuff, Everzol Black B

TEŞEKKÜR

Everzol Black B'nin fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle renk ve KOİ giderimini incelemek amacıyla yapılmış olan bu yüksek lisans çalışması Yeşilirmak İzleme Merkezi TÜBİTAK 105G002 numaralı proje kapsamında kısmen desteklenmiştir. Bu proje ile maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Rıdvan BERBER'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek gelişmeye katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Murat İ. Erol'a, aktif karbon ile ilgili analizlerde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Zeki AKTAŞ ve Partikül Teknolojisi Grubu'na, UV analizlerimde destek olan Nanoteknoloji Grubu'na, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Güzide ÇALIK'a, Yrd. Doç. Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK'e, Dr. Suna ERTUNÇ'a, Doç. Dr. Afife Güvenç'e, Doç. Dr. Emine BAYRAKTAR'a, Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a, Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a, SEM analizlerimde yardımcı olan MTA MİN.-PET. Araştırma Grubu'na, İlteks firmasından Onur ŞANLI'ya ve yüksek lisansım boyunca yardımlarını esirgemeyen Selahattin GÖNÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Yalnızca bu çalışma boyunca değil, tüm hayatım boyunca bana destek olan AİLEME en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Döne ÇALIK

Ankara, Haziran 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuları.....	3
2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler	5
2.2.1 Asit boyalar	6
2.2.2 Direkt boyalar	6
2.2.3 Azoik boyalar.....	6
2.2.4 Dispers boyalar	7
2.2.5 Sülfür boyalar.....	7
2.2.6 Reaktif boyalar	7
2.3 Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri	8
2.4 İleri Oksidasyon Prosesleri	9
2.4.1 Homojen ileri oksidasyon prosesleri	11
2.4.2 Heterojen ileri oksidasyon prosesleri	13
2.4.3 Heterojen ileri oksidasyon prosesinde modifiye katalizörlerin kullanılması	21
2.4.4 Adsorpsiyon izotermi ve denklemler	21
2.5 Kaynak Araştırması.....	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
3.1 Kullanılan Materyaller	31
3.2 Deney Düzenegi	34
3.3 Deneysel Yöntemler	35
3.3.1 Katalizörlerin hazırlanması	35
3.3.1.1 B/TiO ₂ katalizörlerinin hazırlanması.....	36
3.3.1.2 AC/TiO ₂ katalizörlerinin hazırlanması.....	36

3.3.1.3 Kırmızı çamurun hazırlanması.....	37
3.3.2 BET yüzey alanı analizi	38
3.3.3 Adsorpsiyon işlemi	38
3.3.4 Fotokatalitik oksidasyon işlemi.....	38
3.3.5 UV ve KOİ analizleri	39
3.3.6 SEM analizi.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	41
4.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	41
4.1.1 TiO ₂ için adsorpsiyon izotermi	43
4.1.2 TAC için adsorpsiyon izotermi	44
4.1.3 ÇAC için adsorpsiyon izotermi.....	45
4.1.4 TAC/TiO ₂ için adsorpsiyon izotermi.....	46
4.1.5 ÇAC/TiO ₂ için adsorpsiyon izotermi.....	47
4.1.6 B ₁ /TiO ₂ için adsorpsiyon izotermi	48
4.1.7 B ₂ /TiO ₂ için adsorpsiyon izotermi	49
4.1.8 Kırmızı çamur için adsorpsiyon verileri.....	50
4.1.9 Katalizörlerin Everzol Black B'yi adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması.....	51
4.2 Katalizör Olarak TiO ₂ 'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu	52
4.2.1 UV ve katalizörün giderime etkisi	53
4.2.2 pH değişiminin giderime etkisi	54
4.2.3 TiO ₂ derişiminin giderime etkisi.....	56
4.2.4 Başlangıç boya derişiminin giderime etkisi	58
4.2.5 Oksijen akış hızının giderime etkisi	60
4.2.6 Sıcaklık değişiminin giderime etkisi.....	62
4.2.7 Renk ve KOİ giderimi için fotokatalitik oksidasyon kinetiği	63
4.3 Katalizör Olarak TAC/TiO ₂ 'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu	84
4.4 Katalizör Olarak ÇAC/TiO ₂ 'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu	87
4.5 Katalizör Olarak B ₁ /TiO ₂ 'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu	89

4.6 Katalizör Olarak B₂/TiO₂'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu	91
4.7 Katalizör Olarak Kırmızı Çamurun Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu	93
4.8 Katalizörlerin SEM Fotoğraflarının ve BET Yüzey Alanlarının İncelenmesi	94
4.9 Katalizörlerin Fotokatalitik Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması.....	98
5. SONUÇLAR	101
KAYNAKLAR	104
EKLER.....	112
EK 1 Everzol Black B'nin UV-VIS Absorpsiyon Spektrumu.....	113
EK 2 Everzol Black B'nin UV Analizlerinde Kullanılan Kalibrasyon Doğrusu.....	114
EK 3 ÇAC için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi).....	115
EK 4 TAC için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi).....	117
EK 5 ÇAC/TiO₂ için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi).....	119
EK 6 TAC/TiO₂ için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi).....	121
EK 7 TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri.....	123
EK 8 TAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri.....	127
EK 9 ÇAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve izoterm Verileri.....	130
EK 10 TAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve izoterm Verileri.....	133
EK 11 ÇAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve izoterm Verileri.....	136
EK 12 B₁/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve izoterm Verileri.....	139
EK 13 B₂/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve izoterm Verileri.....	142
ÖZGEÇMİŞ.....	145

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AOP	İleri Oksidasyon Prosesi
BET	Brunauer, Emmett ve Teller Yöntemi
B ₁	Düşük oranda bor içeren
B ₂	Yüksek oranda bor içeren
C _{boya}	Başlangıç boyarmadde derişimi, mg/L
C ₀	Adsorpsiyon denge derişimi, mg/L
CB	İletkenlik bandı
CIY	Cibacron Yellow LS
E _a	Aktivasyon enerjisi, kJ/mol
k	Tepkime hız sabiti, mg /Ldk
k'	Görünür tepkime hız sabiti, 1/dk
K	Adsorpsiyon sabiti, L/mg
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı, mg/L
KOİ ₀	Başlangıç KOİ derişimi, mg/L
ÇAC	Çay atığından üretilmiş aktif karbon
Q _{O2}	O ₂ 'nin akış hızı, L/dk
RL	Direct Copper Navy Blue RL
RO4	Reactive Orange 4
RR198	Reactive Red 198
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
t' _½	Yarılanma süresi, dk
TAC	Ticari aktif karbon
TOC	Toplam Organik Karbon
UV	Ultraviyole
VB	Değerlik bandı
X6G	Light Yellow X6G
3BL	Solophenyl red 3BL

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Atıksu arıtımı için AOPs uygulamaları	9
Şekil 2.2 KOİ içeriklerine göre atıksu arıtım teknolojilerinin uygulanabilirliği.....	10
Şekil 2.3 Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen olaylar	14
Şekil 2.4 Bir yarı iletkenin uyarılması sonucu bandlarda gerçekleşen olaylar	15
Şekil 2.5 TiO ₂ yarı iletken partikülünün ışınlanmasıyla elektron-boşluk çiftinin oluşumu.	17
Şekil 2.6 Elektron-boşluk yeniden birleşme prosesi.....	18
Şekil 2.7 UV ışığı kullanılarak ışınlanmış kirleticinin (P) oksidasyonu.....	18
Şekil 2.8 Adsorpsiyon izoterm tipleri	22
Şekil 3.1 Everzol Black B'nin yapısal formülü	31
Şekil 3.2 Everzol Black B'nin fotokatalitik giderimi için kullanılan deney düzeneği.....	35
Şekil 4.1 TiO ₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi.....	43
Şekil 4.2 TAC yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi.....	44
Şekil 4.3 ÇAC yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi	45
Şekil 4.4 TAC/TiO ₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi.....	46
Şekil 4.5 ÇAC/TiO ₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi	47
Şekil 4.6 B ₁ /TiO ₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 4.7 B ₂ /TiO ₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 4.8 Kırmızı çamurun Everzol Black B'yi adsorplama kapasitesi (C _{boya} = 500 mg/L, C _{katalizör} = 20 g/L, pH= 3, T= 25°C)	50
Şekil 4.9 Farklı koşullar altında Everzol Black B'nin derişiminin (%) zamanla değişimi (C ₀ = 60 mg/L, C _{TiO2} = 0,5 g/L, pH= 3.3, O ₂ = 2 L/dk, T= 25°C)	53
Şekil 4.10 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'ın etkisi (C _{boya} = 120 mg/L, T= 25 °C, C _{TiO2} = 2 g/L, Q _{O2} = 2 L/dk)	54
Şekil 4.11 Everzol Black B'nin KOİ giderimine pH'ın etkisi (C _{boya} = 120 mg/L, T=25 °C, C _{TiO2} = 2 g/L, Q _{O2} = 2 L/dk)	55
Şekil 4.12 Everzol Black B'nin renk giderimine TiO ₂ derişiminin etkisi (C _{boya} = 120 mg/L, T=25 °C, pH= 3.3, Q _{O2} = 2 L/dk)	56
Şekil 4.13 Everzol Black B'nin KOİ giderimine TiO ₂ derişiminin etkisi (C _{boya} =120 mg/L, T=25 °C, pH= 3.3, Q _{O2} = 2 L/dk)	57
Şekil 4.14 Everzol Black B'nin renk giderimine başlangıç boya derişiminin etkisi (C _{TiO2} =2 g/L, T=25 °C, pH= 3.3, Q _{O2} = 2 L/dk).....	58

Şekil 4.15 Everzol Black B'nin renk giderimine başlangıç boya derişiminin etkisi ($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $T = 25$ °C, $pH = 3.3$, $Q_{O_2} = 2$ L/dk)	59
Şekil 4.16 Everzol Black B'nin KOİ giderimine başlangıç boya derişiminin etkisi ($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $T = 25$ °C, $pH = 3.3$, $Q_{O_2} = 2$ L/dk)	59
Şekil 4.17 Everzol Black B'nin renk giderimine oksijen akış hızının etkisi ($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $T = 25$ °C, $pH = 3.3$, $C_{boya} = 120$ mg/L)	61
Şekil 4.18 Everzol Black B'nin KOİ giderimine oksijen akış hızının etkisi ($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $T = 25$ °C, $pH = 3.3$, $C_{boya} = 120$ mg/L)	61
Şekil 4.19 Everzol Black B'nin renk giderimine sıcaklığın etkisi ($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $C_{boya} = 120$ mg/L, $pH = 3.3$, $Q_{O_2} = 2$ L/dk)	62
Şekil 4.20 Everzol Black B'nin KOİ giderimine sıcaklığın etkisi ($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $C_{boya} = 120$ mg/L, $pH = 3.3$, $Q_{O_2} = 2$ L/dk)	63
Şekil 4.21 Everzol Black B'nin farklı pH değerleri için zamana karşı Ln (C/C_0) grafiği ..	65
Şekil 4.22 pH değerlerine karşı renk giderimi için k' değerleri	65
Şekil 4.23 Everzol Black B'nin farklı pH değerleri için zamana karşı Ln ($KOİ/KOİ_0$) değerleri	66
Şekil 4.24 pH değerlerine karşı KOİ giderimi için k' değerlerinin değişimi	67
Şekil 4.25 Farklı TiO_2 derişimlerinde zamana karşı Ln (C/C_0) grafiği	68
Şekil 4.26 Farklı katalizör derişimlerinde renk giderimi için k' değerlerinin değişimi	69
Şekil 4.27 Farklı katalizör derişimlerinde KOİ giderimi için zamana karşı Ln ($KOİ/KOİ_0$) değerleri	70
Şekil 4.28 Farklı katalizör derişimlerinde KOİ giderimi için elde edilen k' değerleri	70
Şekil 4.29 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde zamana karşı Ln (C/C_0) değerlerinin değişimi	71
Şekil 4.30 Başlangıç boyarmadde derişiminin değişimi ile k' değerlerinin değişimi	72
Şekil 4.31 $1/C_0$ değerlerine karşı $1/r_0$ değerlerinin değişimi	73
Şekil 4.32 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde zamana karşı Ln ($KOİ/KOİ_0$) değerlerinin değişimi	74
Şekil 4.33 Başlangıç boyarmadde derişimine bağlı olarak $KOİ_0$ değerinin değişimi ile k' değerlerinin değişimi	75
Şekil 4.34 $1/KOİ_0$ değerlerine karşı $1/r_0$ değerlerinin değişimi	76
Şekil 4.35 Farklı Q_{O_2} değerlerinde renk giderimi için zamana karşı Ln (C/C_0) değerlerinin değişimi	77
Şekil 4.36 Q_{O_2} değişimi ile renk giderimi için hesaplanmış k' değerlerinin değişimi	78
Şekil 4.37 Farklı Q_{O_2} değerlerinde KOİ giderimi için zamana karşı Ln ($KOİ/KOİ_0$) değerleri	78
Şekil 4.38 Farklı Q_{O_2} değerlerinde KOİ giderimi için bulunmuş k' değerlerinin değişimi	79

Şekil 4.39 Farklı sıcaklıklarda renk giderimi için zamanla $\ln(C/C_0)$ değerlerinin değişimi	80
Şekil 4.40 Renk giderimi için bulunmuş k' değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	81
Şekil 4.41 Renk giderimi için $1/T$ değerlerine karşı $\ln k'$ değerlerinin değişimi.....	81
Şekil 4.42 Farklı sıcaklıklarda zamana karşı $\ln(KOİ/KOİ_0)$ değerlerinin değişimi	82
Şekil 4.43 Sıcaklık değişimi ile $KOİ$ giderimi için belirlenen k' değerlerinin değişimi	83
Şekil 4.44 $1/T$ ile $\ln k'$ değerinin değişimi	83
Şekil 4.45 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'nin etkisi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $C_{TAC/TiO_2}=1$ g/L, $Q_{O_2}=2$ L/dk)	85
Şekil 4.46 Everzol Black B'nin renk giderimine TAC/TiO ₂ derişiminin etkisi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk)	85
Şekil 4.47 Everzol Black B'nin $KOİ$ gideriminin zamanla değişimi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk, $C_{TAC/TiO_2}=1$ g/L)	86
Şekil 4.48 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'nin etkisi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $C_{ÇAC/TiO_2}=1.5$ g/L, $Q_{O_2}=2$ L/dk)	87
Şekil 4.49 Everzol Black B'nin renk giderimine ÇAC/TiO ₂ derişiminin etkisi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk)	88
Şekil 4.50 Everzol Black B'nin $KOİ$ gideriminin zamanla değişimi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk, $C_{ÇAC/TiO_2}=1.5$ g/L)	88
Şekil 4.51 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'nin etkisi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $C_{B_1/TiO_2}=1$ g/L, $Q_{O_2}=2$ L/dk)	89
Şekil 4.52 Everzol Black B'nin renk giderimine B_1/TiO_2 derişiminin etkisi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk)	90
Şekil 4.53 Everzol Black B'nin $KOİ$ gideriminin zamanla değişimi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk, $C_{B_1/TiO_2}=1$ g/L)	90
Şekil 4.54 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'nin etkisi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $C_{B_2/TiO_2}=1.5$ g/L, $Q_{O_2}=2$ L/dk)	91
Şekil 4.55 Everzol Black B'nin renk giderimine B_2/TiO_2 derişiminin etkisi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk)	92
Şekil 4.56 Everzol Black B'nin $KOİ$ gideriminin zamanla değişimi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk, $C_{B_2/TiO_2}=1.5$ g/L)	92
Şekil 4.57 Everzol Black B'nin renk gideriminin zamanla değişimi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk, $C_{kırmızı çamur}=40$ g/L)	93
Şekil 4.58 Everzol Black B'nin $KOİ$ gideriminin zamanla değişimi ($C_{boya}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $pH=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk, $C_{kir. çamur}=40$ g/L)	94
Şekil 4.59 ÇAC/TiO ₂ katalizörünün SEM fotoğrafı	95

Şekil 4.60 TAC/TiO ₂ katalizörünün SEM fotoğrafı	95
Şekil 4.61 B ₁ /TiO ₂ katalizörünün SEM fotoğrafı	96
Şekil 4.62 B ₂ /TiO ₂ katalizörünün SEM fotoğrafı	97
Şekil 4.63 Farklı katalizörler için zamana karşı % renk giderimi (C _{boya} = 120 mg/L, T= 25°C, pH=3, Q _{O2} = 2L/dk)	98
Şekil 4.64 Zamana karşı % renk gideriminin değişimi	99
Şekil 4.65 Farklı katalizörler için zamana karşı % KOİ giderimi (C _{boya} = 120 mg/L, T= 25°C, pH=3, Q _{O2} = 2L/dk)	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kompozit tekstil endüstrisi atıksu karakteristikleri	3
Çizelge 2.2 Tekstil endüstrisi boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar ..	4
Çizelge 2.3 Colour Index (CI)'de belirtilen boyaların kimyasal bileşimine göre sınıflandırılması	5
Çizelge 2.4 Bazı yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri.....	11
Çizelge 2.5 Yaygın yarı iletken fotokatalizörlerin pH 1'de sulu çözeltideki band konumları	17
Çizelge 3.1 Everzol Black B'nin genel özellikleri.....	31
Çizelge 3.2 TiO ₂ P-25'in özellikleri.....	32
Çizelge 3.3 Borik asitin (Merck) özellikleri	32
Çizelge 3.4 Aktif karbonun (Merck) özellikleri	32
Çizelge 3.5 KOİ test kitinin özellikleri	33
Çizelge 3.6 Titanyum izopropoksitin (%97) özellikleri	33
Çizelge 3.7 İzopropil alkolün özellikleri.....	33
Çizelge 3.8 Kırmızı çamurun bileşimi (ETİ Alüminyum A.Ş. analiz raporu).....	34
Çizelge 4.1 Katalizörlerin adsorpsiyon denge süreleri	41
Çizelge 4.2 TiO ₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izoterm verileri	43
Çizelge 4.3 TAC katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izotermi verileri.....	44
Çizelge 4.4 ÇAC katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izoterm verileri	45
Çizelge 4.5 TAC/TiO ₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izotermi verileri	46
Çizelge 4.6 ÇAC/TiO ₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izotermi verileri	47
Çizelge 4.7 B ₁ /TiO ₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izoterm verileri ..	48
Çizelge 4.8 B ₂ /TiO ₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izoterm verileri ..	49
Çizelge 4.9 Katalizörlerin Langmuir denkleminde elde edilen verilerinin karşılaştırılması	51
Çizelge 4.10 Farklı pH değerlerinde renk giderim kinetiği için k' değerleri	66
Çizelge 4.11 Farklı pH değerlerinde KOİ giderim kinetiği için k' değerleri	67
Çizelge 4.12 Farklı katalizör derişimlerinde renk giderimi için k' değerleri	68
Çizelge 4.13 Farklı katalizör derişimlerinde KOİ giderimi için k' değerleri	69

Çizelge 4.14 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde renk giderimi için k' değerleri	71
Çizelge 4.15 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde renk giderimi için r_0 ve $t'_{1/2}$ değerleri.....	73
Çizelge 4.16 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde KOİ giderimi için k' değerleri	74
Çizelge 4.17 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde KOİ giderimi için r_0 ve $t'_{1/2}$ değerleri.....	75
Çizelge 4.18 Farklı Q_{O_2} değerlerinde renk giderimi için bulunan k' değerleri	77
Çizelge 4.19 Farklı Q_{O_2} değerlerinde KOİ giderimi için elde edilen k' değerleri	79
Çizelge 4.20 Farklı sıcaklıklarda renk giderimi için hesaplanan k' değerleri	80
Çizelge 4.21 Farklı sıcaklıklarda KOİ giderimi için belirlenmiş k' değerleri.....	84
Çizelge 4.22 TAC, ÇAC, TAC/TİO ₂ ve ÇAC/TİO ₂ katalizörlerinin yüzey alanları	94

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 (Kartal 2000).

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 çözünmüş maddeler, zehirli kimyasal reaktifler, radyoaktif atıklar, pestisitler, yüzey aktif maddeleri ve petrol ile petrol türevleri gibi çok çeşitli maddeler kirletici olarak suya verilmektedir (Karadeniz 2004).

Tekstil endüstrisi atıksuları zehirli ve biyolojik olarak giderilemeyen maddeler içermesinin yanı sıra alıcı ortamlarda oluşturduğu görüntü kirliliğinden dolayı da son yıllarda araştırmaların merkezi haline gelmiştir. Tekstil endüstrisinde ana kirlilik boyama ve bitirme işlemlerinden gelmektedir. Çünkü bu prosesler, pek çok kimyasal madde ve boyarmadde kullanımına ihtiyaç duymaktadır. Sektörde kullanılan boyarmaddelerin ise yaklaşık % 60'ı reaktif boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler, kolay boyama işlemi ve yıkama prosesi esnasındaki kararlılıklarından dolayı sektörde çok fazla kullanım alanı bulmaktadır (Riga *et al.* 2007, Peternel *et al.* 2007, Kansal *et al.* 2007, Kaur and Singh 2007, Kositzi *et al.* 2007).

Tekstil atıksularındaki reaktif boyarmaddelerin giderimi için yaygın olarak kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler yeterli değildir. Çünkü atıkları gidermek yerine sudan başka bir faza aktardıkları için ikincil atık sorunu yaşanmaktadır. Biyolojik arıtım ise boyarmaddelerin biyokanserojen yapılarından dolayı yetersizdir. Bu nedenle atıksu arıtım araştırmalarında ilgi, yaklaşık son yirmi yıldır alternatif bir arıtım yöntemi olan ileri oksidasyon prosesleri (AOPs) üzerine yoğunlaşmıştır (Kansal *et al.* 2007, Kaur and Singh 2007, Kositzi *et al.* 2007).

İleri oksidasyon prosesleri, birçok organik kirliliği hızlı bir şekilde ve ayırım yapmaksızın oksitleyen hidroksil radikallerinin (OH[•]) üretimi temeline dayanmaktadır. Bu prosesler yarı iletkenler ve ışık, yarı iletken ve oksitleyiciler gibi farklı fotokataliz sistemlerini içermektedir. Bu sistemler içerisinde heterojen fotokataliz ise reaktif boyaları içeren birçok organik kirliliğin tam mineralizasyonunu sağlayan önemli yıkıcı bir teknoloji olarak bilinmektedir (Kansal *et al.* 2007).

Fotokatalitik oksidasyonla kirlilikler giderilirken, sistemde TiO₂ gibi zehirli olmayan, ucuz, kararlı bir yarı iletken katalizör olarak kullanılmakta ve uygun dalga boylu bir ışınla (UV) ışınlanmaktadır. Böylece katalizör yüzeyinde elektron - boşluk çiftleri oluşmakta ve bu çiftler redoks tepkimelerine girerek hidroksil radikallerini üretmektedir. Bu radikallerin kirlilikleri CO₂, H₂O ve mineral asitlere dönüştürmesiyle giderim gerçekleşmektedir.

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisi atıksularında yaygın olarak bulunan kirleticilerden Everzol Black B'nin TiO₂, TAC(ticari aktif karbon)/TiO₂, ÇAC(çay atığından üretilmiş aktif karbon)/TiO₂, B₁(bor oranı düşük)/TiO₂, B₂(bor oranı yüksek)/TiO₂ ve kırmızı çamur aracılığıyla fotokatalitik oksidasyon prosesi ile giderimini incelemektir. Bu kapsamda TiO₂ için başlangıç boya derişimi, pH, sıcaklık, katalizör derişimi, O₂ akış hızı ve giderim kinetiği, diğer katalizörler için pH ve katalizör derişiminin giderime etkileri incelenmiş, optimum koşullarda aynı derişimdeki boyarmadde için giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca TAC/TiO₂, B₁/TiO₂, ÇAC/TiO₂ ve B₂/TiO₂ katalizörlerinin SEM fotoğrafları verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Suya karışan maddelerin suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirmesi sonucu su kirliliği ortaya çıkmaktadır. Su kirliliğine neden olan etmenler:

- a) Tarımsal etkinlikler,
- b) Endüstriyel atıklar,
- c) Evsel atıklar,
- d) Kimyasal, fizyolojik, biyolojik ve atmosferik kirliliklerdir.

(<http://veri.sth.org.tr>, 2007)

Endüstriyel atıksular zehirli bileşikler içerdiğinden, bu suların alıcı ortamlara boşaltılmasının etkileri çok daha olumsuz ve kalıcı olmaktadır. Su kirliliğine neden olan en önemli endüstriler kağıt, kimya, tekstil, petrol, demir-çelik ve boyadır.

Tekstil endüstrisi büyük miktarda atıksuyun üretildiği endüstrilerden birisidir. Kompozit tekstil endüstrisi atıksu karakteristikleri çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Kompozit tekstil endüstrisi atıksu karakteristikleri (Al-Kdasi *et al.* 2004)

Parametreler	Değerler
pH	7 - 9
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)	80 - 6000
Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)	150 - 12000
Toplam çözünmüş katılar (mg/L)	2900 - 3100
Toplam askıda katı (mg/L)	15 - 8000
Klorit (mg/L)	1000 - 1600
Renk (Pt-Co)	50 - 2500

Tipik boyama ve bitirme işlemleri esnasında kumaşın her tonu için yaklaşık bin litre su tüketilmektedir. Boyanan kumaşın renk ve kalitesine bağlı olarak kullanılan kimyasallar ve boyarmaddeler de değişiklik göstermekte ve bu nedenle atıksuların karakteristiklerinde büyük farklılıklar ortaya çıkmaktadır (Kositzi *et al.* 2007). Bir boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Tekstil endüstrisi boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar (Kocaer ve Alkan 2002)

KİMYASAL MADDE	BİLEŞİM	FONKSİYON
Tuzlar	Sodyum klorür ve sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit, sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit, sodyum karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Düzenleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonikler, katyonikler ve non-iyonikler	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit, sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidrosülfid, sodyum sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, tepkimeye girmemiş boya uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenoller, klorlu benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler

Boyarmaddeler iki ana bileşenden oluşan küçük moleküller olarak bilinmektedir: Rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Boyaların kullanımını, özelliklerini ve rengini kimyasal yapıları belirlemektedir. Kaynaklarda kimyasal bileşimine göre (çizelge 2.3) ya da uygulandığı ipliğin türüne göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boyarmadde bulunmaktadır (Kiernan 2001, Kocaer ve Alkan 2002).

Çizelge 2.3 Colour Index (CI)'de belirtilen boyaların kimyasal bileşimine göre sınıflandırılması (Kiernan 2001)

- Nitroso boyalar	- Aminoketon boyalar
- Nitro boyalar	- Hidroksiketon boyalar
- Azo boyalar	-Antrakuinon boyalar
- Azoik boyalar	- İndigoid boyalar
- Stilben boyalar	-Ftalosiyenin boyalar
- Karotenoid boyalar	- Doğal organik renklendirici maddeler
- Difenilmetan boyalar	- Oksidasyon temelli boyalar
- Triarilmetan boyalar	- İnorganik renklendirici maddeler
- Ksanten boyalar	
- Akridin boyalar	
- Kuinolin boyalar	
- Methin boyalar	
- Tiazol boyalar	
- İndamin boyalar	
- İndofenol boyalar	
- Azin boyalar	
- Oksazin boyalar	
- Tiazin boyalar	
- Sülfür boyalar	
- Lakton boyalar	

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler genel boya kimyası kullanılarak ise 14 sınıfa ayrılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar: Asit boyalar, direkt boyalar, azoik boyalar, dispers boyalar, sülfür boyalar, reaktif boyalar, bazik boyalar, oksidasyon boyları, geliştirilmiş boyalar, mordan boyalar, vat boyalar, pigmentler, optik/fluoresan parlaticılar ve çözücü boyalardır. Bunlardan 1'den 6'ya kadar olan kısım zehirli boyalar olarak bilinmektedir (Kulkarni *et al.* 1985) . En yaygın kullanılan boya türleri aşağıda kısaca açıklanmıştır:

2.2.1 Asit boyalar

Bu boyalar tipik olarak akriliğin, yünün, naylonun ve naylon/pamuk karışımlarının boyanması için kullanılmaktadır. Asit boyalar olarak adlandırılmasının sebebi organik ya da inorganik asit çözeltilerle kullanılmasındandır. Ticari olarak en önemli asit boyalar azo, antrakinon ve triarilmetan olarak bilinmektedir. Bu boyalar genellikle 39°C'dan yüksek sıcaklıklarda sıvı olarak uygulanmaktadır. Molekül ağırlıkları 200 - 900 g/mol arasında değişmektedir (Kulkarni *et al.* 1985).

2.2.2 Direkt boyalar

Bu boyalar, iyonik tuz ve elektrolit içeren sulu banyoda uygulanmaktadır. Pamuk ve diğer selülozik liflerin boyanması için kullanılmaktadır. Direkt boyalar elektrostatik kuvvetlerle liflere bağlanmaktadır. Bu tür boyalar soğuk suda çözünmekte ve çözünürlükleri 8 - 40 g/L arasında değişmektedir (Kulkarni *et al.* 1985).

2.2.3 Azoik boyalar

Azoik boyalar iki çözüner bileşimin bileşiminin çözüner renk molekülü oluşturmak için life emdirilmesi şeklinde uygulanmaktadır. Bu boyalar pasta ya da toz şeklinde satılmakta, pamuk ve selülozıklere uygulanmaktadır. Boya banyo sıcaklıkları 16–27°C arasında değişmektedir. Boyada bulunan azo bağların ayrılması ile atıkta toksik aminler oluşabilmektedir. Antrakinon temelli boyalar aromatik yapılarından dolayı giderime

karşı daha dirençlidir ve bu nedenle atıksuda daha uzun süre kalabilmektedir. Boyalar arasında en çok kullanılanı azo boyalar olarak bilinmektedir (Kulkarni *et al.* 1985, Fu *et al.* 2001)

2.2.4 Dispers boyalar

Dispers boyaların koloidal ve çok düşük su çözünürlüğüne sahip olduğu bilinmektedir. Bu boyaların çoğu polyester, naylon, asetat, triasetat fiberler için kullanılmaktadır. Çoğunlukla direkt koloidal adsorpsiyonla dispersiyonlar şeklinde, bazen de yüksek sıcaklıklarda kuru olarak uygulanmaktadırlar (Kulkarni *et al.* 1985).

2.2.5 Sülfür boyalar

Sülfür boyalar pamuk ve suni ipek için kullanılmaktadırlar. Bu boyalar kesikli ve sürekli sistemlerin ikisinde de uygulanabilmektedir, sürekli uygulamalar daha çok tercih edilmektedir, çünkü; gerek duyulan boyanın hacmi düşüktür. Bu boyaların genellikle kloro direncinin zayıf olduğu ve sülfür siyah boyanın ticari en önemli renk olduğu bilinmektedir (Kulkarni *et al.* 1985).

2.2.6 Reaktif boyalar

Reaktif boyalar, liflerde bulunan diğer gruplarla tepkimeye girerek kovalent lif-boya bağları oluşturan grupları içeren iyonlar ve moleküller olarak bilinmektedir. Ticari olarak ilk kez 1956 yılında kullanılmıştır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların yaklaşık % 60'ı reaktif boya olmakla birlikte bu boyaların yaklaşık % 80'i azo reaktif boyalardır.

Reaktif boyaların özellikleri:

- a) Parlak renklere sahiptirler.
- b) En az renk kaybı ile suya karşı dirençlidirler.
- c) Pek çok uygulama yöntemi seçeneği sunmaktadırlar.
- d) Boyarmadde ve kimyasal madde maliyetleri yüksektir.
- e) Gidere atılan boya % 40-50 dolaylarındadır.

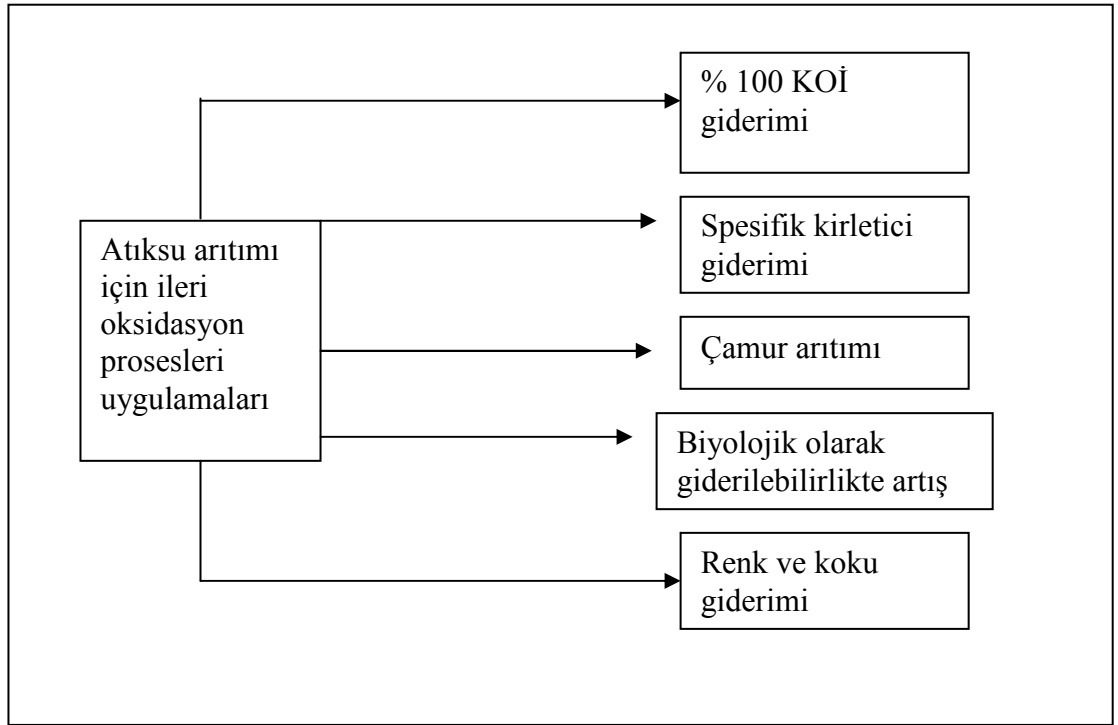
- f) Sıcaklık, pH gibi sistem parametrelerine karşı duyarlıdırlar.
- g) Oda sıcaklığında uygulanabilirler.
- h) Küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmaları en önemli karakteristikleridir.
- i) Mol kütleleri genellikle 69-221 g/mol'dür.
- j) Uygun koşullar altında lif ile kimyasal tepkimeye girerek, kovalent bağ oluşturma özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır.
- k) En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılmaktadırlar.
- l) Birçoğu zehirlidir ve biyolojik olarak giderilememektedirler.
- m) Kolay boyama işlemi ve kararlılığından dolayı geniş uygulama alanı bulmaktadırlar (Becerir 2004).

2.3 Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrileri büyük hacimde toksik ve biyolojik olarak giderilemeyen renkli boya atıkları üretmekte ve bu atıklar alıcı ortama boşaltıldığında birçok çevresel soruna neden olmaktadır. Çökeltme, adsorpsiyon, flokülasyon, ters osmoz, ultrafiltrasyon gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri tekstil atıksularından renk uzaklaştırmak için kullanılabilirler. Ancak bu teknikler kirliliği sadece sudan çamura aktardığı ve daha ileri arıtım tekniğine gerek duyulan yeni bir kirlilik oluşturduğu için tercih edilmemektedirler. Klorlama ve ozonlama da kimyasal tepkimeyle giderime önderlik etmektedir. Ancak klorlanmış organik bileşiklerin çevreye boşaltımı ciddi sorunlara neden olmaktadır. Çünkü, oluşan yan ürünler kirliliklerden daha zararlı bir yapıya sahiptirler. Ozonlama daha temiz bir proses olarak bilinmektedir, ancak; ozonun kararsızlığı, suda az çözünürlüğü ve yüksek sermaye bedeli gibi etmenler dolayısıyla pek tercih edilmemektedir. Biyolojik arıtım etkilidir, fakat reaktif boyaların çoğu hem kanserojenik hem de dayanaklı yapılarından dolayı biyolojik olarak giderilememektedir (Alaton and Balcioglu 2001, Daneshvar *et al.* 2003, Guettaï and Amar 2005, Peternel *et al.* 2007, Riga *et al.* 2007, Janus *et al.* 2007, Kaur and Singh 2007).

2.4 İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs)

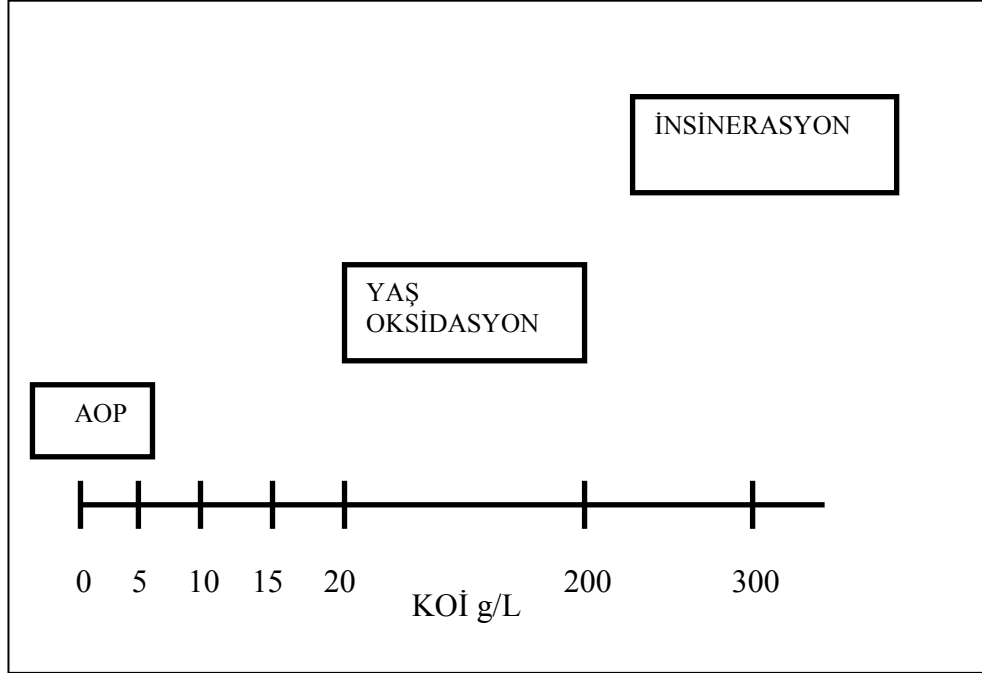
Son yıllarda, atıksu arıtımına yönelik yaygın olarak kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin yetersiz kaldığı koşullar için ileri oksidasyon prosesleri (şekil 2.1) geliştirilmiştir (Zielinska *et al.* 2001, Al-Qaradawi and Salman 2002, Garcia and Takashima 2003, Toor *et al.* 2006, Behnajady *et al.* 2007).



Şekil 2.1 Atıksu arıtımı için AOPs uygulamaları (Bergendahl and O'Shaughnessy 2004)

İleri oksidasyon prosesleri; farklı tepkimelere sahip sistemlerin kullanılabilirdiği, hidroksil radikallerinin üretimine dayalı yani; aynı kimyasal özelliğe bağlı olarak karakterize edilebilen sistemler olarak bilinmektedir. AOPs çok yönlüdür, çünkü; OH radikali farklı yollarla üretilmektedir (Andreozzi *et al.* 1999, Malato *et al.* 2002).

5 g/L'den düşük KOİ değerine sahip atıklar bu yolla giderilebilmektedir (şekil 2.2). Ancak yüksek KOİ değerlerinde daha çok reaktant tüketimi olacağı için ekonomik görülmemektedir. Bu KOİ değerindeki atıklar “yaş oksidasyonla ya da insinerasyonla” giderilebilmektedir (Andreozzi *et al.* 1999, Malato *et al.* 2002).



Şekil 2.2 KOİ içeriklerine göre atıksu arıtım teknolojilerinin uygulanabilirliği (Malato *et al.* 2002)

Yaş oksidasyonda; yüksek sıcaklık (130–300 °C) ve basınçta (0.5-20 Mpa) kirletici oksidasyonunu başarmak için oksijen ya da hava kullanılmaktadır. Oksidasyon ekzotermik ise atığın KOİ değerinin 20 g/L'den yüksek olduğu bilinmektedir. 200 g/L'den yüksek KOİ değerleri içinse insinerasyon (yakma) işlemi tercih edilmektedir.

İleri oksidasyon proseslerinin temeli yüksek oksidasyon potansiyeline (aşırı reaktif) sahip hidroksil radikallerinin (OH[•]) oluşumuna dayanmaktadır. Bazı yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri çizelge 2.4'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.4 Bazı yükseltgenlerin oksidasyon potansiyelleri (Legrini *et al.* 1993)

YÜKSELTGEN	OKSİDASYON POTANSİYELİ (V)
Florür	3.03
Hidroksil radikali	2.80
Atomik oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.78
Perhidroksil radikal	1.70
Permanganat	1.68
Hipobromöz asit	1.59
Klorür dioksit	1.57
Hipokloröz asit	1.49
Hipoyodöz asit	1.45
Klorür	1.36
Bromür	1.09
İyodür	0.54

İleri oksidasyon prosesleri homojen ve heterojen olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır:

2.4.1 Homojen ileri oksidasyon prosesleri

Homojen ileri oksidasyon proseslerini, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂ ve Fenton tepkimesi (H₂O₂/ Fe⁺²) oluşturmaktadır.

■ H₂O₂/UV Prosesi:

Bu proses, H₂O₂'nin 300 nm'den düşük dalga boyuna sahip UV ışını ile etkileşimi sonucunda hidroksil radikali oluşturmasına dayanmaktadır.



Sulu H₂O₂'nin fotoliz hızının pH'a bağlı olduğu bilinmektedir. Bu durum 253,7 nm'de peroksit anyonunun yüksek molar absorpsiyon katsayısına bağlıdır. H₂O₂'nin sudaki çözünürlüğünün yüksek olması ve ısıl kararlılığı sistemin üstün yönlerinden bazıları olarak bilinmektedir. Atıksu arıtımı için sistemde dikkat edilmesi gereken noktalar aşağıda kısaca açıklanmıştır:

- Giderim prosesinin kinetik hız sabiti kirleticinin başlangıç derişimine bağlıdır. İyi bir giderim için eğer kirletici yüksek derişimlerde ise seyreltilmelidir.
- Sistem için optimum hidrojen peroksit derişimi ve pH belirlenmelidir.
- Sistemde hümik asit gibi bileşiklerin ya da radikal tüketicilerinin olup olmadığına dikkat edilmelidir (Legrini *et al.* 1993, Gogate and Pandit 2004b).

■ O₃/UV Prosesi:

Sistemin tepkimeleri aşağıdaki gibidir:



■ O₃/H₂O₂ Prosesi :

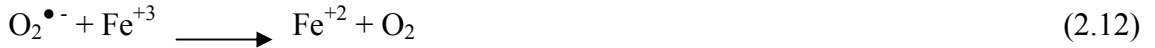
O₃'ün oksitleme kapasitesi H₂O₂ varlığında arttırılabilmektedir. O₃ suya ilave edildiği zaman kompleks zincir tepkimelere katılıp, OH[•] ve O₂[•] oluşumuyla sonuçlanmaktadır. O₃ gibi OH[•] ve O₂[•]'de kirlilikleri oksitlemektedir. H₂O₂ de O₃ gibi çözeltilde OH[•] oluşumunu arttırmaktadır. H₂O₂/O₃ sistemiyle çok daha hızlı ve ucuz giderim gerçekleştirilmektedir. Sistemin tepkimeleri aşağıdaki gibidir: (Kartal 2000, Gogate and Pandit 2004b)





■ Fenton Prosesi:

H_2O_2 , fenton ayıracı oluşturmak için demirle tepkimeye girmektedir (Fenton ayıracı: Kararsız demir-oksit kompleksi). Sistemin tepkimeleri aşağıdaki gibidir:

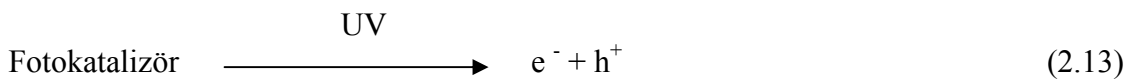


Bu üç tepkime H_2O_2 tamamen tüketilene kadar devam etmektedir. Diğer sistemlere göre daha az enerjiye gereksiniminin olması, buhar emisyonu üretmemesi üstün yönlerinden bazılarıdır. Artık demirin artırılmış sistemden ayrılması maliyeti arttırabilir, ayrıca demiri çözültide tutmak için $\text{pH} < 2,5$ olmalıdır, bu yüzden kullanılacak pH ayarlayıcılarda maliyetli olabilmektedir (Kommineni *et al.* 2000).

2.4.2 Heterojen ileri oksidasyon prosesleri

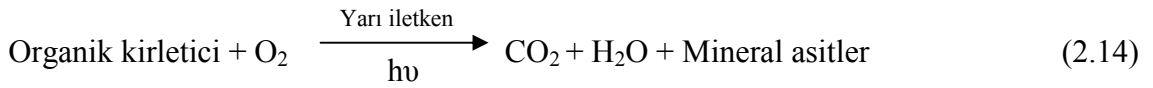
Heterojen fotokatalitik oksidasyon, sudaki organik kirliliklerin giderimi için ümit verici yeni alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç bileşene gerek vardır: uygun dalga boyunda foton yayan ışın, katalizör yüzeyi (genellikle yarı iletken madde) ve güçlü bir oksitleyici 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.

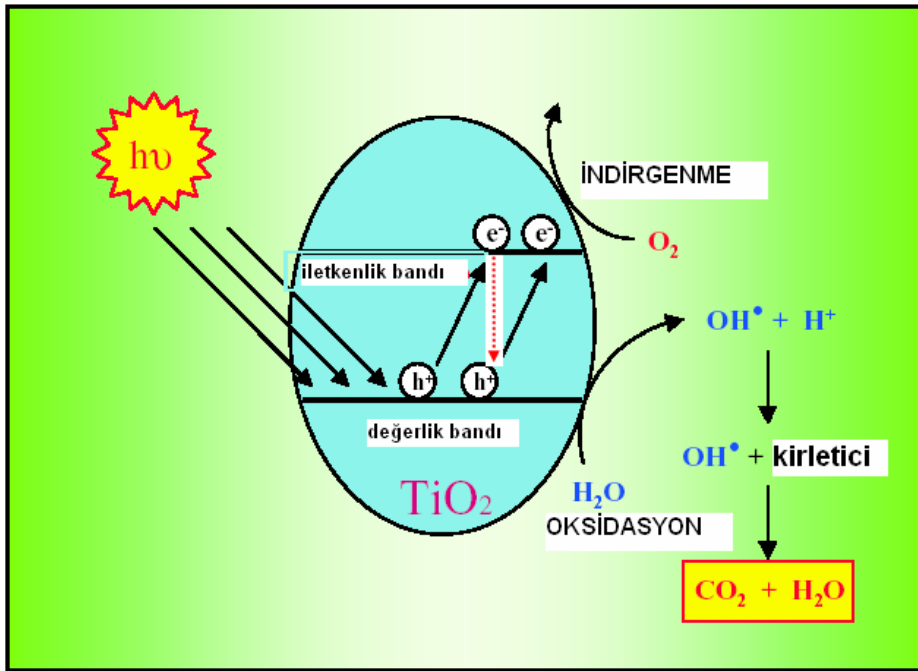


Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve başlangıç adımı elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir (şekil 2.3). Ancak elektron ve elektron-boşluk yeniden birleşimi gerçekleşirse (eşitlik 2.13'ün tersi) proste verim azalmakta ve fotondan sağlanan enerji boşuna harcanmaktadır. Bu nedenle elektron - boşluk yeniden birleşmesi fotokatalitik prosesin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak bilinmektedir (Lasa *et al.* 2005).

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla organik kirleticilerin giderimi aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir:



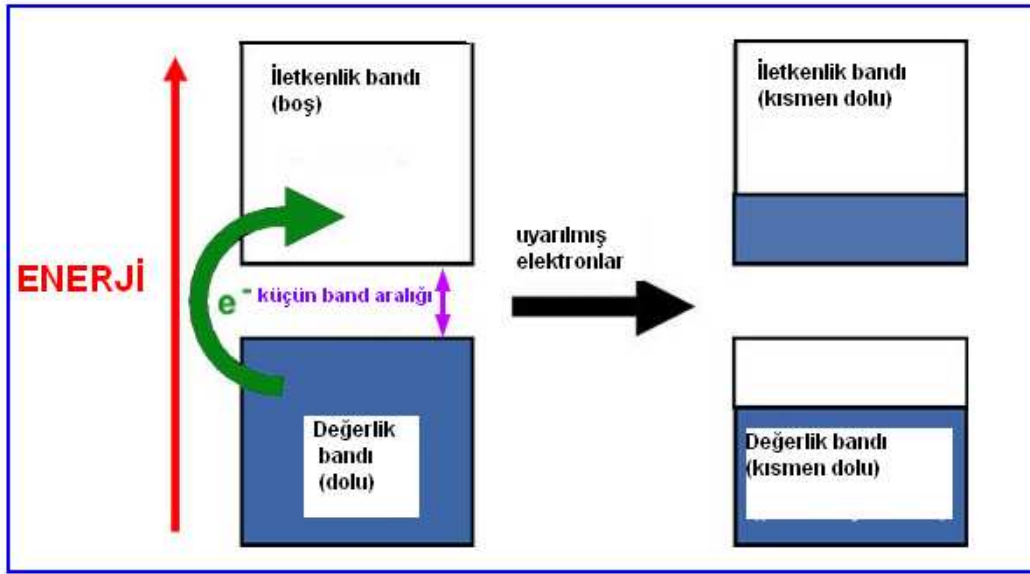
Bu proste, organik kirleticiler, yarı iletken maddelerde UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO_2 , H_2O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir (Kartal 2000).



Şekil 2.3 Yarı iletkenin ışınlanmasıyla gerçekleşen tepkimeler (Aitali 2002)

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 2.4),
- Ayrılan elektron-boşluk ile redoks tepkimelerinin gerçekleştirilmesi,
- Tepkime ürünlerinin oluşması ve yüzeyin rejenerasyonu.



Şekil 2.4 Bir yarı iletkenin uyarılması sonucu bandlarda gerçekleşen olaylar (www.chemistry.wustl.edu, 2008).

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla, alifatik alkoller (metanol, etanol v.b.), alifatik karboksilik asitler (sitrik asit, formik asit v.b.), aminler, aromatikler (toluen v.b.), fenolik bileşikler, halofenoller (2,4 - diklorofenol v.b.), sürfaktanlar (trimetil fosfat v.b.), herbisitler (atrazin v.b.), pestisitler/fungisitler (fenitroton, metalaksil v.b.), boyalar, sülfidler (tiyofen, trimetilen sülfid v.b.) gibi birçok madde giderilebilmektedir (Wang *et al.* 1999, Chun *et al.* 2000, Habibi *et al.* 2001, Vulliet *et al.* 2002, Garcia and Takashima 2003, Gogate and Pandit 2004a).

Fotokatalitik oksidasyonun üstün yönleri aşağıdaki gibidir:

- a) Birçok organik kirleticinin tam mineralizasyonunun başarılması,
- b) Ortam koşullarında çalışılması (oda sıcaklığı v.b.),
- c) Güneş ışığı gibi doğal kaynakların kullanılabilmesi,
- d) pH'ın geniş aralığında ve sulu ortamda TiO₂'nin kimyasal kararlılığa sahip olması,
- e) TiO₂'nin ucuz olması,
- f) Düşük derişimlerde sistemin uygulanabilirliği,
- g) Sistemin katkı maddesine ihtiyaç duymaması.

Fotokatalitik oksidasyonun istenmeyen yönleri aşağıdaki gibidir:

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

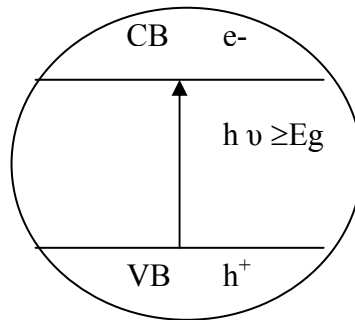
Fotokatalitik oksidasyonda katalizör olarak çeşitli soy metaller (Ru, Pt, Ir ve Pd) ve bazı metal oksitler (Cu, Mn, Co, Cr, Ti, Bi, V ve Zn) kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalar için katalizörde aranan özellikler aşağıdaki gibidir:

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

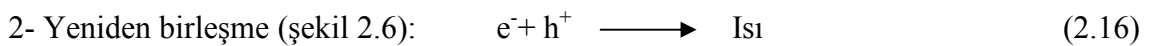
Çizelge 2.5 Yaygın yarı iletken fotokatalizörlerin pH 1’de sulu çözeltideki band konumları (Robertson 1996)

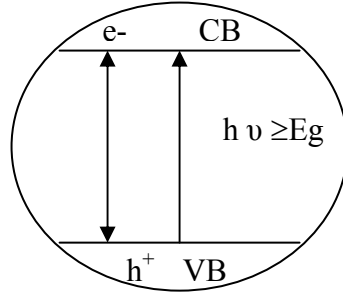
Yarı iletken	Değerlik bandı(V)	İletkenlik bandı(V)	Band aralık enerjisi (eV)	Dalgaboyu (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	380
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	390
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	730
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	887
GaP	+1.3	-1.0	2.3	540

Yarı iletken içeren bir çözelti, uygun dalga boylu (çizelge 2.5) foton absorpladığı zaman meydana gelebilecek tepkimeler aşağıdaki gibidir (CB: İletkenlik bandı VB: Değerlik bandı):

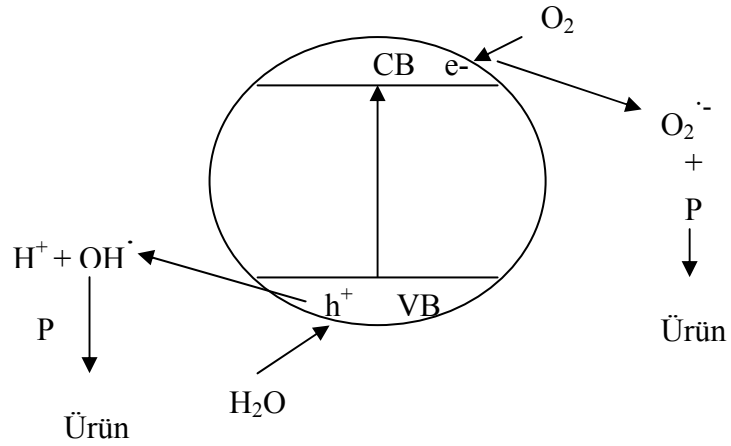
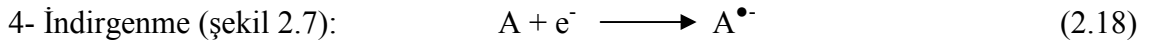
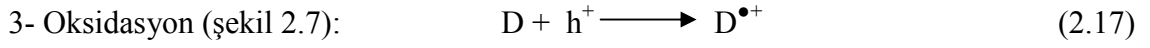


Şekil 2.5 TiO₂ yarı iletken partikülünün ışınlanmasıyla elektron-boşluk çiftinin oluşumu (Chatterjee and Dasgupta 2005)





Şekil 2.6 Elektron- boşluk yeniden birleşme prosesi (Chatterjee and Dasgupta 2005)



Şekil 2.7 UV ışığı kullanılarak ışınlanmış kirleticinin (P) oksidasyonu (Chatterjee and Dasgupta 2005)

Yarı iletkenin uyarılması sonucu oluşan elektron ve boşluk çiftleri ya ısı açığa çıkararak birleşmekte ya da çözeltilde bulunan diğer maddelerle (A ve D gibi) redoks tepkimesine girmektedirler (Robertson 1996, Bolduc and Anderson 1997).

Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarının çoğunda katalizör olarak TiO₂ kullanılmaktadır. Çünkü; zehirli değildir, ucuzdur, geniş band aralığına sahiptir, UV-A ve UV-B ışınları altında iyi sonuçlar vermekte, oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında çalışabilmekte, 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 (Zielinska *et al.* 2001, Al-Qaradawi and Salman 2002, Guettaï and Amar 2005a, Guettaï and Amar 2005b, Muruganandham and Swaminathan 2006a, Cernigoj *et al.* 2007).

TiO₂ yarı iletken bir metal oksittir, anatas, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı türü bulunmaktadır. Anatas yapısındaki TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin daha fazla olduğu bilinmektedir. Anatas ve rutilin kristal yapısı oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) TiO₆ zincirlerinden oluşmaktadır. Bu iki kristal yapı arasındaki fark, oktahedrallerin bükülmesinden ve oktahedral zincirlerin biraraya gelme düzenlerinden kaynaklanmaktadır. Anatas ve rutil kristallerinin örgü yapısındaki farklar yoğunluk ve elektronik band yapılarında farklılığa neden olmaktadır (Linsebigler *et al.* 1995, Gupta *et al.* 2007).

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 (Al-Qaradawi and Salman 2002).

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 olabilir.

1- Fotokatalitik çamur (slurry) tepkime kapları

2- Sabitlenmiş katalizörlü fotokatalitik tepkime kapları: Katalizör fiziksel güçlerle ya da kimyasal bağlarla desteğin üzerine sabitlenmektedir. Sık kullanılan TiO₂ 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 (Lasa *et al.* 2005).

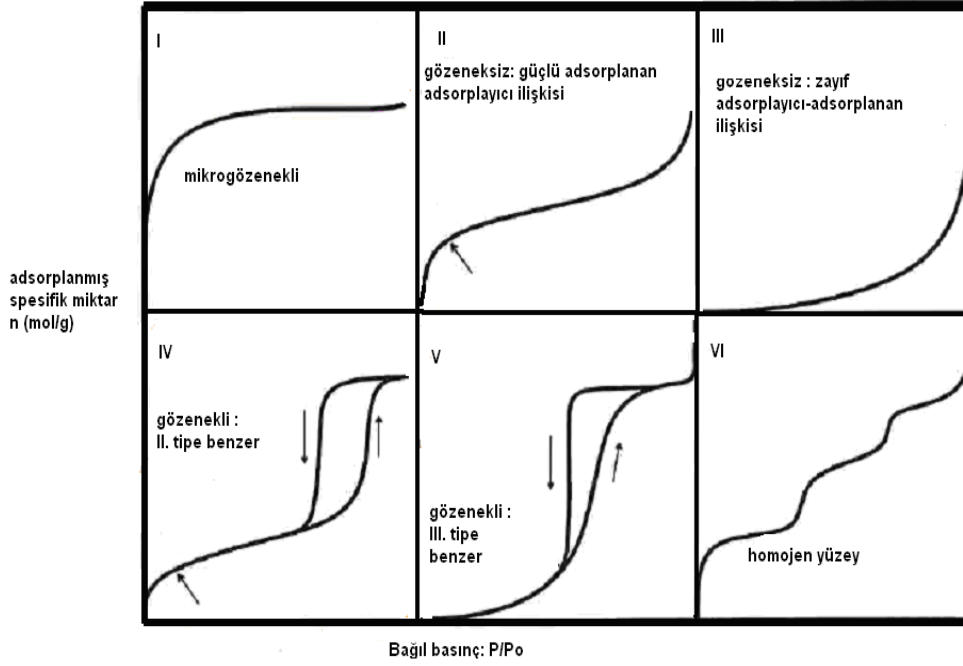
2.4.3 Heterojen ileri oksidasyon prosesinde modifiye katalizörlerin kullanılması

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde, daha önceki bölümlerde belirtilen üstün yönlerinden dolayı en çok kullanılan katalizör TiO_2 'dir. Ancak son zamanlarda TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini arttırmak için farklı yöntemler araştırılmaktadır. Bu amaçla kullanılabilir yöntemlerden biri katalitik aktiviteyi arttıracak daha büyük yüzey alanına sahip TiO_2 nanokristalleri hazırlamaktır. Ancak bu durumda katalizörün çözültiden ayrılması zorlaşmaktadır. Hem katalizörün çözültiden ayrılmasını kolaylaştırmak hem de verimini arttırmak için bir destek maddesi kullanılabilir. Zeolit, silika gibi maddeler TiO_2 'ye destek olarak kullanıldığında çözültiden ayrılması kolaylaşmış ancak fotokatalitik verimi etkilememiştir. Aktif karbon yardımcı-adsorbent olarak kullanıldığında ise daha çok kirleticinin katalizör yüzeyinde tutulabilmesi ve elektronik yoğunluğun artmasından dolayı daha kolay oksitlenmesiyle giderim verimi artmıştır. TiO_2 'nin fotokatalitik verimini arttırmanın bir diğer yolu da N-, C-, B- yüklü katalizörler hazırlamaktır. Ametal atomlar kullanılarak hem fotogiderim verimi hem de TiO_2 'nin görünür bölgedeki ışık absorpsiyonu artırılabilir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda B-yüklü katalizörde band aralık enerjisi arttığı için diğer katalizörlere göre daha iyi sonuçlar vermiştir. (Torimoto *et al.* 1997, Moon *et al.* 2000, Carpio *et al.* 2005, Xu *et al.* 2006, Zaleska *et al.* 2008)

2.4.4 Adsorpsiyon izotermleri ve denklemler

Heterojen fotokatalitik giderimde boyanın katalitik yüzeye adsorpsiyonu tepkimenin ilk adımı olarak bilinmektedir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilmektedir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük gözeneklere mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmektedir.



Şekil 2.8 Adsorpsiyon izoterm tipleri (Nackos 2002)

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi şekil 2.8'deki şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözümlerden adsorpsiyon için de geçerlidir.

1. Monomoleküler, tek tabakalı, kimyasal adsorpsiyon izotermine benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi arasındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözümlerden adsorpsiyon izotermi de bu tipe benzemektedir.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

3. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan izotermler bu gruba girmektedir.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemektedir. Bu duruma adsorpsiyon histerezisi denilmektedir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe örnektir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında değişik boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermlerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Bu denklemler: Langmuir, Brunauer- Emmett- Teller (BET), Polonyi, Dubinin-Radushkevich- Kaganer (DRK), De Boer-Lippens (BL), Kiselev, Freundlich, Sylgin- Frumkin, Hill, Temkin, Harkins-Jura (HJ) denklemleridir (Sarıkaya 2000).

2.5 Kaynak Araştırması

Fotokatalitik oksidasyon konusunda çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Çalışmalarda kullanılan sistemler incelendiğinde; katalizör olarak TiO_2 kullanımı hariç, deney sistemi, yöntem vb. konularda ortak bir nokta bulunmamaktadır. Bu nedenle kullanılan sisteme benzer olanlar tercih edilerek araştırma yapılmıştır. Kaynak araştırmasının ilk kısmında TiO_2 'yi katalizör olarak kullanan çalışmalara yer verilirken, ikinci kısmında ise farklı modifiye katalizörlerle yapılan çalışmalar üzerine inceleme yapılmıştır.

Zielinska *et al.* (2001), Reactive Black 5'in (RB5) iki farklı katalizör varlığında (TiO_2 -Tytanpol A11 ve TiO_2 - Degussa P25) fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. P25 ile çok daha hızlı giderim gerçekleştirilmiştir. Optimum katalizör derişimi iki tür içinde 0.4 g/0.5 dm³ ve optimum pH 2 olarak belirlenmiştir. Boyanın katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu P25 için A11'den 5 kat daha iyi olduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin band aralık enerjilerini, A11 için 3.31 eV ve P25 için 3.14 eV bulmuşlardır. pH=2'de RB5'in giderimi katalizör yüzeyinde gerçekleşirken, pH=12'de boyanın OH radikalleri ile tepkimesi gerçekleşmiştir. Tüm durumlarda giderim derecesi A11 için P25'den % 30 daha düşük hesaplanmıştır. P25'in yüzey alanı A11'inkinden 5 kat daha yüksek olduğu ve band aralık enerjisi daha yüksek belirlendiği için verimler arasında farklılık gözlemlendiği ortaya konmuştur.

So *et al.* (2002), çeşitli fiziko-kimyasal koşullar altında Procion Red MX-5B'nin fotokatalitik oksidasyonunu incelemişlerdir. Boyarmaddenin derişimi arttıkça, UV'yi boyanın absorplamasından dolayı giderimin azaldığını, UV - şiddeti arttıkça katalizör tarafından absorplanan foton sayısı artacağından giderimin de doğrusal olarak arttığını belirtmişlerdir. Optimum katalizör derişimi 500 mg/L ve H_2O_2 derişimi 10 mM olarak bulunmuştur. Bu derişimin üzerindeki değerlerde H_2O_2 'nin bulanıklığa neden olması ve çökmesi gibi etkenlerden dolayı giderimin değişmediği ileri sürülmüştür. Optimum koşullar altında 20 dk'da %100 renk giderimi ve 80 dk da % 90 mineralizasyon elde etmişlerdir. Mineralizasyonun, fotokatalitik oksidasyona karşı dirençli son ürünler nedeniyle tamamen başarılamadığını belirtmişlerdir.

Daneshvar *et al.* (2003), TiO₂ süspansiyonunda UV-C lamba ile Acid Red 14'ün fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. Optimum katalizör derişimi 40 ppm, pH 2 ve H₂O₂ 10 mmol/L olarak belirlenmiştir. Boya derişimi arttıkça giderim azalmıştır. Etanolün, OH radikallerinin oluşumunu önleyici etkisinden dolayı giderimi azalttığını belirtmişlerdir.

Tang and Chen (2004), halka şeklinde foto-tepkime kabında TiO₂/UV sistemini kullanarak Reactive Black 5'in fotokatalitik giderimininde pH, katalizör derişimi gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada boya gideriminin, asidik koşullar altında arttığı, boyanın başlangıç derişimi arttıkça azaldığı, katalizör derişimi arttıkça (belirli bir değere kadar) arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca yüksek çözünmüş oksijen (15 ppm) ve NaCl bulunan ortamda renk giderim ve mineralizasyon hızlarının daha çok arttığını bulmuşlardır. Sistem için optimum TiO₂ derişimi, pH ve boya derişimi sırasıyla 1 g/L, 2.4 ve 50 ppm olarak belirlenmiştir. Çalışılan sistemde renk giderim hızı Langmuir-Hinshelwood eşitliğiyle uyum göstermiş, tepkime hız sabiti $k = 2,45$ ppm/dk ve adsorpsiyon denge sabiti $K = 0,048$ 1/ppm olarak belirlenmiştir.

Habibi *et al.* (2005), sulu TiO₂ süspansiyonlarında üç farklı diazo tekstil boyasının (Solophenyl red 3BL, Direct Copper Navy Blue RL ve Light Yellow X6G) fotokatalitik giderimleri üzerine işletme parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Oksijen akısı arttıkça, RL ve X6G giderimi daha kısa sürede gerçekleşirken, 3BL giderimini etkilememiştir. Sıcaklık artışı ise RL ve 3BL'nin giderim süresini etkilemezken, X6G'nin daha kısa sürede giderimini sağlamıştır. Optimum TiO₂ derişiminin, X6G için 7 mg/L, 3BL için 10 mg/L ve RL için 25 mg/L olduğu, optimum pH'm, RL ve 3BL için 8 - 12 ve X6G için asidik koşullarda olduğu belirlenmiştir. İnorganik iyonların hidroksil radikalini tüketici etkisinden dolayı giderimi azalttığı ve UV ışınlama süresi arttıkça giderimin arttığı belirlenmiştir. Boyaların fizikokimyasal özelliklerinin farklı olmasından dolayı sistem parametrelerinden farklı şekillerde etkilendikleri belirtilmiştir. Fotokatalitik giderim kinetiğinin Langmuir-Hinshelwood hız yasasıyla uyumlu olduğunu belirlemişlerdir.

Muruganandham and Swaminathan (2006a), TiO₂ – UV prosesiyle Reactive Orange 4'ün fotokatalitik renk giderimi ve mineralizasyonunu incelemişlerdir. Optimum katalizör derişiminin 4 g/L olduğunu, boya derişimi arttıkça giderimin azaldığını ve pH'ın 10 olduğu durumda en iyi giderimin gerçekleştiğini bulmuşlardır. Katalizör bulunmadığı ortamda ihmal edilebilir bir giderim gözlenirken, karanlıkta katalizör varlığında % 25 giderim ve UV+ TiO₂ bulunduğu % 95.1 renk giderimi ve % 63.88 mineralizasyon (60 dk) gözlenmiştir. Tam renk giderimi 80 dk'da ve tam mineralizasyon 180 dk'da gerçekleşmiştir. H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈ ve KBrO₃ gibi elektron alıcılarının giderimi arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum, elektron alıcıların elektron-boşluk yeniden birleşimini önlemesiyle açıklanmıştır. Sistem için H₂O₂'nin optimum miktarı 15 mmol olarak belirlenmiştir.

Muruganandham and Swaminathan (2006b), Reactive Yellow 14'ün TiO₂-UV fotokatalitik oksidasyonu üzerine işletme parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara bakıldığında; en iyi katalizörün ZnO ve optimum TiO₂ derişiminin 4 g/L olduğunu, elektron alıcıların ilavesiyle giderimin arttığını belirlemişlerdir. Sistemde UV ışın şiddeti arttıkça, katalizörün daha çok foton absorplamasından dolayı, giderimin arttığı ve inorganik iyonların (Na₂CO₃ ve NaCl) eklenmesiyle (inorganik iyonların hidroksil radikalini tüketici etkilerinden dolayı) giderimin azaldığını gözlemlemişlerdir.

Yin *et al.* (2006), TiO₂'nin bulunduğu ortamda 4BS azo boyanın fotokatalitik giderimi üzerine kinetik çalışma yapmışlardır. Optimum pH 3.5 olarak bulunmuştur. Işınlama alanı ve karıştırma hızı arttıkça giderim artmıştır, optimum karıştırma hızı 350 devir/dk olarak belirlenmiştir. Işık kaynağı için optimum uzaklık 17 cm olarak belirlenmiştir. Bu uzaklıkta ışınlama şiddeti 1000 µw/mm² olarak bulunmuştur. Hız sabitleri, TiO₂'nin 0.5 g/L derişimi için 28.57 m/dk ve 1-6 g/L derişimleri arasında ise 91.07 m/dk olarak belirlenmiştir.

Toor *et al.* (2006), çamur 'slurry' tepkime kabında UV/TiO₂ kullanarak Direct Yellow 12'nin fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. 1,5 saat sonra tam renk giderimi ve 2,5 saat sonra % 94 KOİ giderimi gözlenmiştir. Optimum katalizör derişimi 2 g/L'dir.

Optimum pH 4,5 olarak belirlenmiştir. Işık şiddeti arttıkça lineer olarak giderim artmıştır. Optimum H₂O₂ derişimi 2,5 g/L olarak bulunmuştur. Organik moleküllerin giderimi Langmuir-Hinshelwood eşitliğine göre pseudo-1.mertebe olarak belirlenmiştir.

Bizani *et al.* (2006), iki farklı ticari boyanın (Cibacron Red FNR ve Cibacron Yellow FN2R) fotokatalizör olarak TiO₂ süspansiyonunun bulunduğu ortamda fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. En hızlı giderimi TiO₂ Hombikat UV-100 ile başarmışlar ve bu durumu katalizörün P25'e göre daha geniş yüzey alanına sahip olmasıyla açıklamışlardır. Boyaların giderimi Langmuir-Hinshelwood modeline göre pseudo-1.mertebe olarak belirlenmiştir. Oksitleyicilerin (H₂O₂ gibi) ilavesiyle giderimde artış gözlenmiştir. Mineralizasyon, DOC (çözünmüş oksijen derişimi) ölçülerek 5 saat sonra % 80 olarak belirlenmiştir. Ara ürünlerin ana üründen daha zehirli olduğu gözlemlenmiştir. Gerçek atık su ile yapılan çalışmalarda tam renk giderimi 6 saat sonra başarlırken, DOC ve zehirlilik giderimi 6 saat sonra sırasıyla % 29 ve 35 olarak belirlenmiştir.

Gupta *et al.* (2007), TiO₂ katalizörünü kullanarak tehlikeli bir boya olan Safranin-T'nin fotokimyasal giderimini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlardan, optimum TiO₂ miktarının 12 mg/L olduğu, boya derişimi arttıkça giderimin azaldığı ve H₂O₂ miktarı arttıkça giderimin arttığı saptanmıştır. Sistemde kullanılan boyarmadde için optimum pH 11,4 olarak bulunmuştur. Boya derişimi arttıkça, katalizör yüzeyine adsorplanan boya miktarı arttığı ve katalizörün aktivitesi azaldığı için giderimin azaldığını belirtmişlerdir.

Kositzi *et al.* (2007), Cibacron Yellow LS-R'nin fotokatalitik oksidasyonunu incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara bakıldığında ZnO'nun 90 dk'da % 80 KOİ giderimiyle en iyi katalizör olduğuna ve bakteri *vibrio fischeri* için zehirli etki gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Sistemin kinetiği, Langmuir – Hinshelwood modeline göre kaydırılmış (pseudo) 1. mertebe kinetik olarak belirlenmiştir. Heterojen fotokatalitik tepkimelerin sıcaklığa çok fazla bağlı olmadığını belirtmişler ve nedenini TiO₂'nin band aralık enerjisinin çok yüksek (3.2 eV) olmasına bağlamışlardır. Tepkime sıcaklığının ara yüzeyde organik bileşiklerin oksidasyon hızını arttırabileceğini, fakat

aynı zamanda organik bileşikler ve çözünmüş oksijenle bağlantılı adsorptif kapasiteyi azaltabileceğini belirtmişlerdir. Sıcaklık arttıkça giderim hızı her iki katalizör içinde artmıştır. Ayrıca Arrhenius eşitliğinden yararlanarak katalizörler için aktivasyon enerjilerini (0.5 g/L TiO₂, pH=6 için E_a= 36.316 ± 2.644 kJ/mol ve 0.5 g/L ZnO, pH = 7.5 için 15.232 ± 2.020 kJ/mol) hesaplamışlardır.

Kaur and Singh (2007), UV ışınlanmasıyla Reactive Red 198'in TiO₂ ortamında fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara bakıldığında optimum TiO₂ derişimi 0.3 g/L bulunmuş ve TiO₂ derişimi - renk giderim hızı arasındaki bağlantı $r_0 \approx [TiO_2]^{0.45}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca optimum pH 3.5, optimum H₂O₂ derişimi 5 mM olarak belirlenmiştir. Çözelti aynı koşullar altında güneş ışığı ve yapay UV ışığıyla ışınlandığında, güneş ışığı (29 W/m² ortalama ışın şiddeti) altında 20 dk'da % 98 boya giderimi, yapay UV ışığıyla aynı sürede % 86 boya giderimi belirlenmiştir. Katalizörün dört kez kullanımıyla giderim verimi % 98'den % 40'a düşmüştür. Reactive Yellow 14'ün mineralizasyonunu KOİ giderimiyle belirlemişlerdir. Optimum koşullar altında 3 saat ışınlama sonrasında KOİ değeri 104'den 5 mg/L'ye azaldığını belirlemişlerdir.

Bu kısımda, fotokatalitik oksidasyonda değişik türde katalizör kullanılarak gerçekleştiren çalışmalardan iki tür katalizör için yapılan araştırmalara yer verilmiştir:

- 1- B/TiO₂ (Bor-yüklü TiO₂)
- 2- Aktif karbon üzerine sabitlenmiş TiO₂ nanokristalleri

Carpio *et al.* (2005), toz ve pellet olmak üzere aktif karbonun iki farklı formuna TiO₂'nin (sol – gel metoduyla) sabitlenmesiyle oluşturulan katalizörlerle fenolün UV ve güneş ışığı altında fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. TiO₂, AC toz haldeyken pellet forma göre daha iyi yayılmıştır. Spesifik yüzey alanları incelendiğinde, AC toz halde daha büyük yüzey alanına sahipken (1007±15 m²/g), TiO₂/AC formunda; pelletle hazırlanmış katalizörün tozla hazırlanmış olana göre daha büyük yüzey alanına (780±54 m²/g) sahip olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları yapıldığında sadece AC'nun bulunduğu ortamda sonuçlar daha iyi çıkmış ve UV-A ışığı altında TiO₂/AC katalizörüyle fenolün giderimi başarılmıştır. TiO₂/AC tozu ile fenolün adsorpsiyonu,

TiO₂/AC pellete göre daha yüksek çıkmıştır. Fotokatalizle % 50 fenol giderimi başarılmıştır. UV ve güneş ışığı altında giderimin gerçekleşebileceğini belirlemişlerdir.

Li *et al.* (2006), TiO₂/AC katalizörüyle metil oranjin fotokatalitik giderimini ve kinetiğini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarında BET, SEM, XRD ve optik absorpsiyon spektroskopisini kullanmışlardır. BET verilerine göre, AC/TiO₂ yüzey alanı AC'a göre azalmıştır. Ortamın sıcaklığı arttıkça TiO₂'nin anatase yapıdan rutil yapıya geçtiği gözlenmiştir. Katalizörün fotokatalitik aktivitesinin çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Sistemin kinetiği pseudo 1.mertebe olarak bulunmuştur. TiO₂ ağırlıkça % 47 olduğu zaman en iyi verilerini elde etmişlerdir. Kc (adsorpsiyon sabiti)'yi 0,1116 L/mmol ve kc (hız sabiti)'yi 0,1872 mmol/Ldk olarak hesaplamışlardır.

Cordero *et al.* (2007), 4-klorofenolün (4 CP) fotokatalitik giderimi üzerinde TiO₂ ve AC arasında sinerjik etki olup olmadığını incelemişlerdir. Kullandıkları aktif karbonları *Tabebuia pentaphyla* ağacından CO₂ ile fiziksel aktivasyonla ya da azot bulunan ortamda 1 saat boyunca 450° C 'da karbonizasyonla elde etmişlerdir. Sonuçlar TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin aktif karbonun yüzey kimyasıyla doğrudan bağlantılı olduğunu göstermiştir. Karbon desteğinde elektronik yoğunluğun artmasının TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini arttırarak 4CP giderimini kolaylaştırdığı belirlenmiştir.

Bettinelli *et al.* (2007), TiO₂ üzerine bor ve vanadyum yüklenmiş (modifiye sol-gel yöntemiyle) katalizörlerin fotokatalitik etkinliğini ve bu katalizörlerle metilen mavisinin fotokatalitik giderimini incelemişlerdir. Bor miktarı arttıkça B/TiO₂ katalizörünün spesifik yüzey alanı artmıştır. Molce % 1 vanadyum ilavesi ile metilen mavisinin fotogiderimi artmıştır, ancak deaktivasyon ve bazı zehirli etkiler gözlenmiştir. Bor ilave edilmiş TiO₂ katalizörü ile metilen mavisinin en iyi giderimi molce % 9 bor ilave edildiğinde gözlenmiştir.

Zaleska *et al.* (2008), UV ve görünür ışık altında bor-yüklü TiO₂'nin (sol-gel metodu ve havan ile toz haline getirme) fotokatalitik etkinliğini incelemişlerdir. Sadece borik asit trietil ester ile TiO₂'nin karıştırılıp öğütüldüğü katalizör $\lambda > 400$ nm de aktif bulunmuştur. UV ışığı altında fenolün fotokatalitik oksidasyonu için saf TiO₂'ye göre

daha iyi sonuçlar elde edilememiştir. Sol-gel metoduyla hazırlanan katalizör TiO_2 'nin amorf yapıdan anatas yapıya dönüşümünü engellemiştir. Daha çok bor ilavesi (% 10) diboron trioksit (Fotokatalitik etkinliği TiO_2 'nin yüzeyini kaplayarak azaltmaktadır.) fazın oluşumuyla sonuçlanmıştır. B- TiO_2 görünür ışık altında etkin duruma getirilmiştir.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinin giderim verimini arttırmak amacıyla yapılabilecek çalışmalardan biri de sistemde farklı katalizörler denemektir. Kaynak araştırmasından da görüldüğü gibi pek çok çalışmada üstün yönlerinden dolayı TiO_2 kullanılırken, son yıllarda TiO_2 yerine kullanılabilir modifiye katalizörler üzerine ilgi artmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda kullanılan katalizörlerin iki türünde 'aktif karbon üzerine yüklenmiş TiO_2 ve bor yüklü TiO_2 ' ümit verici sonuçlar elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

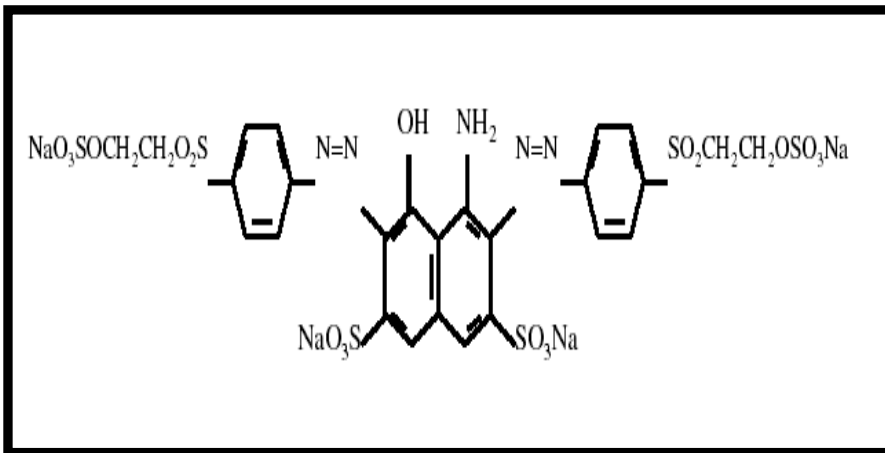
3.1 Kullanılan Materyaller

Deneysel çalışmalarda model bileşik hazırlamak için kullanılan boyarmadde Everzol Black B'nin (Everlight Che. Ind. Corporation) özellikleri çizelge 3.1' de verilmiştir. Boyarmaddenin uluslar arası ortak adı Reactive Black 5'dir. Bu boyarmaddeyi üreten her firma kendi adıyla bağlantılı bir isim vermekte ve üretim koşullarından dolayı özelliklerinde küçük farklılıklar gözlenmektedir.

Çizelge 3.1 Everzol Black B'nin genel özellikleri

C.I.	Reactive Black 5
Türü	diazo boya
Görünüm	siyah toz
Yoğunluk, kg/m ³	760
KOI, mg/L	576
Mol kütlesi, g/mol	346.46
pH	5.3
Sudaki çözünürlüğü, g/L	150

Everzol Black B tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan reaktif bir diazo boyadır ve yapısı şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Everzol Black B'nin yapısal formülü (Armagan *et al.* 2003)

Sistemde katalizör olarak TiO₂ P-25 (Degussa, Almanya) ve ışık kaynağı olarak 400 W yüksek basınç metal halojenür buharlı UV-A lamba (Philips HPI-T, Hollanda) kullanılmıştır. Katalizörün özellikleri çizelge 3.2’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.2 TiO₂ P-25’in özellikleri (Kartal 2000)

Katalizörün spesifik yüzey alanı	50 ±15 m ² /g
Ortalama parçacık boyutu	21 nm
Yapısı	önemli ölçüde anatas
İzoelektrik noktası	6.6

Deneysel çalışmalarda kullanılan değişik maddelerin özellikleri ise çizelge 3.3-3.8’de verilmektedir:

Çizelge 3.3 Borik asitin (Merck) özellikleri

Fiziksel görünüş	katı (kristal katı)
Renk	beyaz
Mol kütlesi, g/mol	61,8
Çözünürlük	soğuk suda kolayca
Saflık	≥ 99,5
Erime noktası, °C	184,9

Çizelge 3.4 Aktif karbonun (Merck) özellikleri

Yoğunluk (20° C), g/cm ³	1,8 - 2,1
Mol kütlesi, g/mol	12,01
pH aralığı (20° C, 50 g/L,su)	5-7
Sudaki çözünürlüğü (20° C)	çözünmez
Renk	siyah (toz)

Çizelge 3.5 KOİ test kitinin özellikleri (<http://www.hach-lange.com>, 2008)

Sülfürik asit, %	86
Su, %	<10
Bakır sülfat, %	<1
Civa(II) sülfat, %	<0,5
Krom trioksit, %	<0,5
Form	Sıvı
Renk	Turuncu
Koku	Kokusuz
pH (20°C)	<1
Yoğunluk (20° C), g/cm ³	1,78
Suda çözünürlüğü(20° C)	Tamamen çözünür
Zararlı bozunma ürünleri	Krom oksit, sülfür trioksit
Akut zehirlenme LD50/oral/sıçan, mg/kg	360-428
Kaynama noktası/aralığı	300° C

Çizelge 3.6 Titanyum izopropoksitin özellikleri (<http://www.sigma-aldrich.com>, 2008)

Yapısal formülü	Ti [OCH(CH ₃) ₂] ₄
Moleküler ağırlığı , AMU	284,6
Yoğunluk, g/cm ³	0,97
Kırılma indeksi	1,466
Zehirlilik oral/sıçan/LD50, UL/kg	7460

Çizelge 3.7 İzopropil alkolün özellikleri (<http://www.tsi.com/documents>, 2008)

Yapısal formülü	(CH ₃) ₂ CHOH
Mol kütlesi , g/mol	60,1
Yoğunluk, g/ml	0,785
Sinonim	İzopropanol

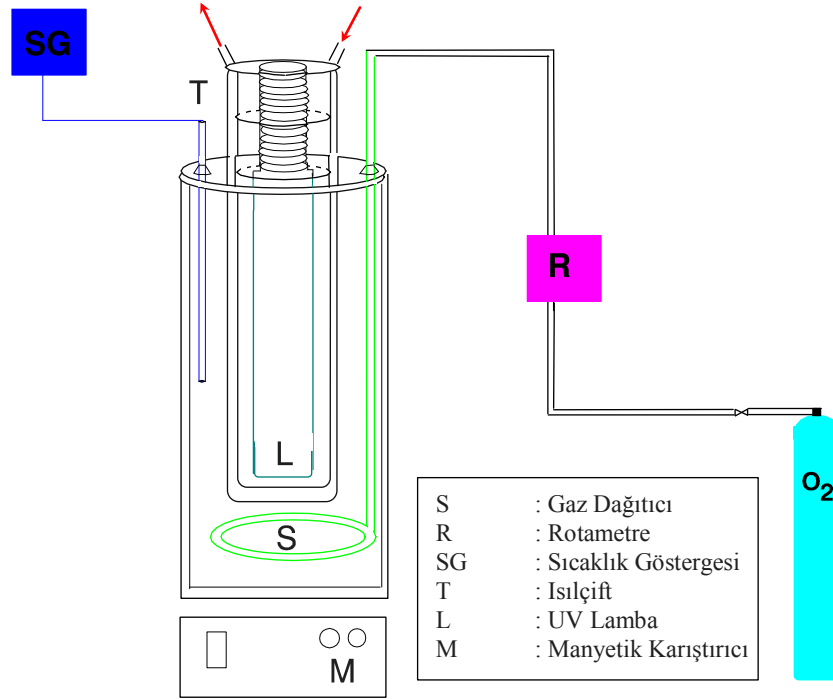
Çizelge 3.8 Kırmızı çamurun bileşimi (ETİ Alüminyum A.Ş. Seydişehir Fab. analiz raporu)

Bileşik	%
SiO ₂	14,94
Fe ₂ O ₃	36,16
Al ₂ O ₃	19,86
TiO ₂	4,45
CaO	1,98
Na ₂ O	9,47
V ₂ O ₅	0,077
P ₂ O ₅	0,031
CO ₂	1,56
S	0,18

3.2 Deney Düzenegi

Deneyisel çalışmalarda daha önce sırasıyla herbisid olarak kullanılan trifluralinin ve poliklorlu fenolik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyonunun gerçekleştirildiği deney sistemi (şekil 3.2) kullanılmıştır. (Şeşenoğlu *et al.* 1999, Kartal *et al.* 2001, Kartal *et al.* 2002).

Şekil 3.2’de görülen deney düzeneginde; pyrex camdan yapılmış fototepkime kabı (iç çapı 12.5 cm ve yüksekliği 27.5 cm), ortamın sıcaklığını sabit tutmak için tepkime kabının etrafında su ceketı, UV lambasının yerleştirildiği hazne ve UV haznesinin etrafında su ceketı bulunmaktadır. Ceketlerden yararlanarak sistem sıcaklığı $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ‘da sabit tutulabilmektedir. Tepkime kabının üst kısmından çözelti içerisine ısılı çift daldırılarak gösterge aracılığıyla sıcaklık değişimi izlenmektedir. Oksijen, sisteme akış ölçer aracılığıyla akış hızı ayarlanarak ve tepkime kabına daldırılmış bir gaz dağıtıcısı yardımıyla verilmektedir (Kartal 2000).



Şekil 3.2 Everzol Black B'nin fotokatalitik giderimi için kullanılan deney düzeneği (Kartal 2000)

3.3 Deneysel Yöntemler

Deneysel çalışmalar üç kısımda gerçekleştirilmiştir. İlk kısımda modifiye katalizörler hazırlanmış, ikinci kısımda her katalizörün adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve üçüncü kısımda ise her katalizörün fotokatalitik oksidasyonla giderim için optimum koşulları ve verimleri belirlenmiştir.

3.3.1 Katalizörlerin hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere, B(bor)/TiO₂, AC(aktif karbon)/TiO₂ katalizörleri sol-gel metoduyla hazırlanırken, kırmızı çamur (alüminyum fabrikası Bayer Çöktürme Yöntemi atığı) aşağıdaki işlemlerden geçtikten sonra deney sisteminde kullanılmıştır.

3.3.1.1 B/TiO₂ katalizörlerinin hazırlanması

Bor-yüklü TiO₂ için iki tür katalizör hazırlanmıştır. Aynı yöntem ve çözeltiler kullanılmış, sadece bor kaynağı olarak ilave edilen borik asit miktarları değiştirilmiştir.

B/TiO₂'yi oluşturmak için sol-gel metodundan yararlanılmıştır: Titan kaynağı olarak titanyum(IV) izopropoksit (% 97, Aldrich, anatas tip TiO₂) kullanılmıştır. Titanyum(IV) izopropoksit, izopropanol (% 99.5, Riedel de Haen, 3.74 ml) içerisinde çözülerek 10 ml titanyum izopropoksit çözeltisi (TIP) hazırlanmıştır (2 adet). Hazırlanan çözeltiler 0.073 g ve 1.46 g borik asitle (Merck, >% 99.5) karıştırılmıştır. 2,35 ml deiyonize su damla damla çözeltilere ilave edilmiş, oluşan çözeltiler 1 saat karıştırıldıktan (Gerhardt Thermoshake) sonra oda sıcaklığında beyaz toz oluşana kadar bekletilmiştir (16 gün). Oluşan tozlar 80° C'da 96 saat kurutulduktan sonra, inert ortamda (N₂ gazı) 450° C'da 1 saat kalsine edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılana kadar kapalı bir kap içerisinde desikatörde bekletilmiştir (Zaleska *et al.* 2008).

3.3.1.2 AC/TiO₂ katalizörünün hazırlanması

Bu katalizörler hazırlanırken ticari ve çay atığından elde edilmiş olmak üzere iki farklı aktif karbondan yararlanılmıştır.

Çay atığından aktif karbon eldesi: Üretim yöntemi, hammaddeler ve gerekli düzenekler bölümümüz "Partikül Teknolojisi Grubu'ndan" sağlanmıştır.

Bir behere 8 g K₂CO₃ tartılıp üzerine 10.28 g distile su ilave edilip bagetle karıştırılmıştır. Tam çözünme sağlandıktan sonra -500 mikron elek altı çay atığından (Doğu Karadeniz bölgesi siyah çay atığı) 8 g tartılarak çözeltilere katılıp karıştırılmıştır. Çay atığı bulunan beher, 110° C'a ayarlanan etüvde 1 gün bekletilmiştir. Örnek, beş krozeye belirli miktarlarda tartıldıktan sonra ısıl işlem fırınına (Nabertherm Program Controller S27) yerleştirilmiş ve azot ortamında (1 L/dk) 800°C'da 1 saat karbonizasyon gerçekleştirilmiştir (20°C /dk). Karbonizasyon işlemi tamamlandıktan sonra tartımları alınmış, krozelerdeki örnekler manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcıda

yıkandıktan sonra süzölmüştür. Yıkama işlemi, pH 5.5 koşulu elde edilinceye kadar devam etmiştir. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra süzgeç kağıdı etüve konulmuş ve 110°C’da 1 gün bekletilmiştir. Üretilen aktif karbon öğütücüde homojenleştirildikten sonra kullanıma hazır bir halde desikatörde bekletilmiştir (Gürten 2008).

TAC/TiO₂ ve ÇAC/TiO₂ katalizörlerini hazırlamak için aynı yöntem ve miktarlar kullanılmıştır. Sadece kullanılan aktif karbon türü değişiklik göstermektedir. Katalizörleri hazırlamak için sol-gel metodu kullanılmıştır: 5 g aktif karbon (Merck ve çay atığından üretilen) hassas terazide tartılmıştır. Titanyum izopropoksit (% 97 Aldrich), izopropil alkol (% 99.5 Riedel de Haen) içerisinde çözülerek % 30’luk 30 ml titanyum izopropoksit çözeltisi (TIP) hazırlanmıştır. Bu çözelti içerisine aktif karbon ilave edildikten sonra homojen bir çözelti oluşturmak için oda sıcaklığında 4 saat karıştırılmış (Gerhardt Thermoshake) ve 14 saat çökmeye bırakılmıştır. 96°C’da 5 saat kurutulduktan sonra polimerize jel elde edilmiştir. Bu işlem, aktif karbon üzerinde daha çok TiO₂ oluşumu için dört kez tekrarlanmıştır. Elde edilen jel 325°C’da inert (azot gazı) ortamda 5 saat kalsine edilmiştir. Azot akış hızı rotametre (ROTA Wehr-2) aracılığıyla 2 L/dk olarak sabitlenmiştir. Oluşan modifiye katalizörler kullanılabilece kadar desikatörde bekletilmiştir (Carpio *et al.* 2005).

3.3.1.3 Kırmızı çamurun hazırlanması

Seydişehir Alüminyum Fabrikası’ndan sağlanan kırmızı çamurdan 200 g tartılmış ve öğütölmüştür. 80°C’deki suda yıkandıktan sonra süzölüp, 60°C’da kurutulmuş ve bu işlem beş kez tekrarlanmıştır. Çamur safsızlıklardan arındırıldıktan sonra, bir kap içine 50 g alınmış ve kullanılabilece kadar desikatörde bekletilmiştir. Kalan 150 g üç eş parçaya ayrılmış ve 200, 400 ve 600°C’da kalsine edilip, deney esnasında kullanılmak üzere desikatöre yerleştirilmiştir (Namasivayam and Arasi 1997, Altundoğan *et al.* 2002).

3.3.2 BET yüzey alanı analizi

Aktif karbonların ve modifiye AC/TiO₂ katalizörlerinin BET (Brunauer, Emmett ve Teller Yöntemi) yüzey alanları, Partikül Teknolojisi Grubu tarafından Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve boyut analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminde azot gazı (% 99.998) adsorplanan olarak kullanılmıştır. İşlem boyunca elde edilen veriler RS232 bağlantısıyla bilgisayara kaydedilmiştir.

3.3.3 Adsorpsiyon işlemi

Fotokatalitik deneylere başlamadan önce yapılması gereken çalışma denge adsorpsiyonu için gerekli süreyi belirlemektir. Bu nedenle;

- Boyarmaddeden (Everzol Black B) istenilen derişimde çözelti hazırlayabilmek için, boya hassas terazide tartılmış ve bidistile su (GFL 2102 model bi distile su cihazı) ile karıştırılıp 2 litrelik stok çözeltiler hazırlanmıştır.

- Deneysel çalışmalarda ilk olarak 120 dk çalışılarak denge süresi belirlenmiş (katalizör derişimi 1g/L), daha sonra farklı boya derişimlerinde (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 mg/L) ve pH'larda (3 - 11) çalışmalar yapılp adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Adsorpsiyon işlemi manyetik karıştırıcıda 375 rpm'de ve 25°C'da gerçekleştirilmiştir. Katalizörü çözeltiden ayırmak için santrifüj cihazı (Universal 16-Hettich, 5000 rpm, 1 saat) kullanılmıştır. Santrifüjün tek başına yeterli olmadığı durumlarda 0.45 mikrometre membran filtre tercih edilmiştir. Ayırma işlemi tamamlandıktan sonra boyarmaddenin derişimlerini belirlemek için UV analizi (Shimadzu UV-1601 UV-Vis spektrofotometre, $\lambda_{max.} = 597$ nm) yapılmıştır.

3.3.4 Fotokatalitik oksidasyon işlemi

Belirli pH (Inolab pH metre, pH ayarlayıcılar: 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH) ve derişimdeki 2L'lik boyarmadde çözeltisi, tepkime kabına (ışık kaybını önlemek için alüminyum folyo ile sarılmış) konulduktan sonra belirli derişimde katalizör katılarak denge adsorpsiyon süresine kadar karıştırılmıştır. Daha sonra sisteme gaz dağıtıcı yerleştirilip rotametreye bağlı oksijen tüpünden 2 L/dk akış hızında oksijen gazı

gönderilmiştir. Tepkime kabının içerisinde sıcaklığı düzenli olarak kontrol etmek için ısı çift daldırılıp, sistemdeki ceketlerden su geçişi başlatıldıktan sonra UV haznesine UV lambası yerleştirilerek fotokatalitik oksidasyon işlemi başlatılmıştır. Belirli zaman aralıklarında 20 ml örnek alınıp, santrifüjle katalizörden ayrıldıktan sonra derişimlerini belirlemek için UV analizi, KOİ değerlerini belirlemek içinse KOİ analizi yapılmıştır.

3.3.5 UV ve KOİ analizleri

a- UV analizleri için, ilk olarak farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanıp kalibrasyon doğrusu çizilmiştir (EK 2). Deney süresince alınan örnekler katalizörden santrifüj cihazında 5000 rpm'de 1 saat ayrıldıktan sonra UV küvetine (plastik) konularak UV cihazına (Shimadzu 1601 UV-VIS spektrofotometre) yerleştirilip absorbanları ($\lambda_{max.} = 597$ nm, EK 1) belirlenmiş, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak da derişimlerine geçilmiştir. Derişik çözeltilerle çalışılırken, çözeltiler bidistile su ile seyreltikten sonra okumalar yapılmıştır.

b- KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) atıksuların organik kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli parametrelerden birisidir. Ölçülen KOİ değeri karbonlu maddelerin karbondioksite dönüşene kadar ilave edilecek oksijen miktarını ifade etmektedir. Bu amaçla açık reflux, kapalı reflux, test kiti ile analiz gibi yöntemler uygulanmaktadır.

KOİ analizleri için, belirli zaman aralıklarında alınan örneklerden (katalizörden ayrılmış) 2 ml alınarak test kitlerine (Hach lange KOİ test kiti, 0-1500 mg/L) konulduktan sonra 150°C'da çalışan termotepkime kabında (Hach lange PIN 45600-02) 2 saat bekletilmiştir (Termotepkime kabının sıcaklığının 150°C'a ulaşması için 30 dk beklenmiştir.). Isıl işlemden sonra tepkime kabından alınan örnekler oda sıcaklığına kadar soğuması için dışarıda bekletilmiştir. Sıcaklık istenilen değere (oda sıcaklığı) gelince, KOİ tepkime kabının (Hach-DR/2000 direct reading spektrofotometre) yöntem numarası girilmiştir. Cihaz okumaya başlayınca kitler için gerekli dalga boyu 620 nm olarak ayarlanmış, cihazın haznesine kitler yerleştirilmiş ve KOİ değerleri mg/L olarak okunmuştur.

3.3.6 SEM analizi

Hazırlanan katalizörlerin (TAC/TiO₂, ÇAC/TiO₂, B₁/TiO₂ ve B₂/TiO₂) yapısını görmek amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları çekilmiştir. SEM analizleri, MTA Min-Pet Araştırma Laboratuvarı çalışanları tarafından yapılmıştır. Analiz için katalizör örnekleri karbon yapışkan bandlı steplere dökülmüş, üzerleri altınla kaplandıktan sonra SEM cihazındaki (FEI Quanta 400 markalı) haznelere yerleştirilerek fotoğrafları çekilmiş ve kaydedilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Araştırma bulguları iki ana kısımdan oluşmaktadır; adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi ve fotokatalitik oksidasyonla Everzol Black B'nin gideriminin incelenmesi.

4.1 Adsorpsiyon İzotermeleri

Heterojen fotokatalitik giderim prosesinde, katalitik yüzeye boyanın adsorpsiyonu tepkimenin ilk adımı olarak bilinmektedir (Yin *et al.* 2006). Bu nedenle ilk olarak katalizörlerin adsorpsiyon denge sürelerinin belirlenmesi gerekmektedir (EK 7-13). Kullanılan her katalizör için belirlenen denge süreleri çizelge 4.1'de gösterildiği gibi saptanmıştır. Deneyler sırasında katalizörler denge süresine kadar karıştırılmak yerine oluşabilecek herhangi bir yanlışı önlemek için 15 dk daha uzun karıştırılmıştır.

Çizelge 4.1 Katalizörlerin adsorpsiyon denge süreleri

Katalizör	Denge süresi (dk)
TiO ₂	30
TAC	60
ÇAC	60
TAC/TiO ₂	90
ÇAC/TiO ₂	60
B ₁ /TiO ₂	30
B ₂ /TiO ₂	30
Kırmızı çamur	70

Adsorpsiyon denge süreleri belirlendikten sonra farklı derişimlerde ve farklı pH'larda çalışmalar yapılarak adsorpsiyon izotermeleri çizilmiştir. Bütün katalizörlerin izotermi Langmuir modeline uyum göstermiştir.

İzoterm 1. tip izoterm türüne benzemektedir ve adsorpsiyon sabitleri ve tek tabakada adsorplanmış boyanın maksimum miktarları ile düzeltme katsayıları her bir katalizör için çizelge 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8’de yer almaktadır.

* Langmuir Denklemi:

Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltilerden adsorpsiyon için geçerli olan bir eşitliktir. Langmuir denkleminin çıkarılmasındaki varsayımlar: Adsorbent homojendir, yüzey ve yığın fazlar ideal davranış gösterirler, adsorpsiyon filmi tek tabakadır (Bal 2007).

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.1)$$

q_m = Tek tabakada adsorplanmış boyanın maksimum miktarı (mg/g katı)

b = Denge parametresi (adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti, L/mg)

C_e = Denge derişimi (adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltideki boya derişimi, mg/L)

K_a = Adsorpsiyon sabiti = $q_m b$ (L/g)

q_e = Katalizördeki boya derişimi (mg/g katı)

q_e aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$[(\text{Başlangıç boya derişimi} - \text{denge boya derişimi}) (\text{mg/L})] * 1\text{L}/1000\text{ml} * 1000 \text{ ml} / 1\text{g}$$

Adsorpsiyon izoterm parametrelerini belirlemek için 4.1 eşitliği doğrusallaştırılarak aşağıdaki gibi kullanılmıştır:

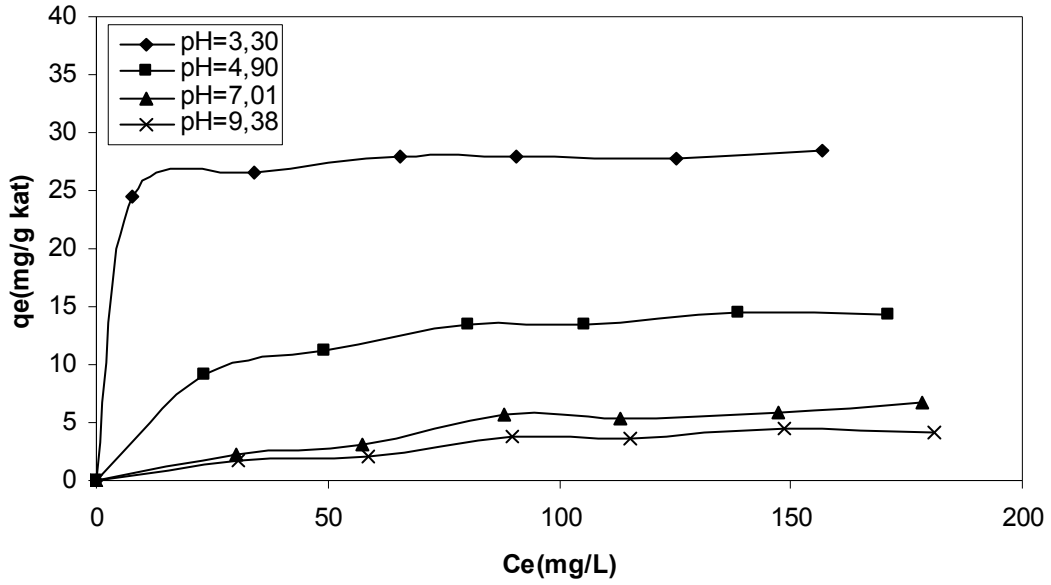
$$1/q_e = 1/K_a C_e + b/K_a \quad (4.2)$$

Eğimden yararlanılarak K_a ve kaymadan yararlanılarak b belirlenmiştir.

(Kaur and Singh 2007)

4.1.1 TiO₂ için adsorpsiyon izotermi

TiO₂ katalizörünün adsorpsiyonu Langmuir modeliyle uyum göstermiştir. Farklı pH değerleri için yapılan çalışmalar (EK 7) sonucunda şekil 4.1 ve çizelge 4.2’den de görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon pH 3,3’de elde edilmiştir.



Şekil 4.1 TiO₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi

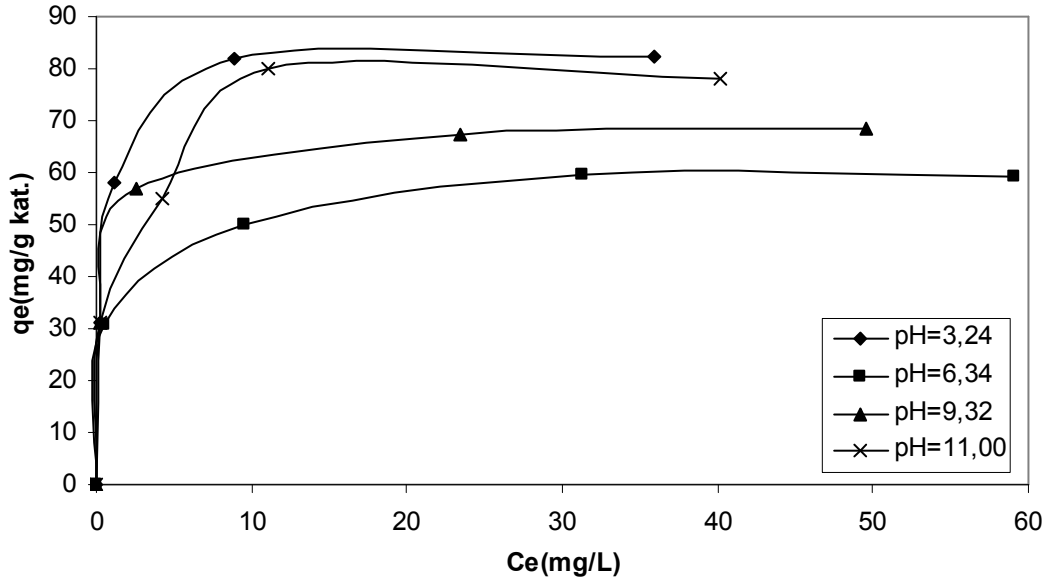
Çizelge 4.2 TiO₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izoterm verileri

pH	Langmuir Denklemi		
	q _m (mg/g katı)	K _a (L/ g)	R ²
3,30	28,26	21,93	0,94
4,90	15,89	0,906	0,98
7,01	11,63	0,093	0,94
9,38	6,64	0,073	0,89

pH < 6.6'da pozitif yüklü TiO₂ yüzeyi ile negatif yüklü (anyonik boya) boyarmadde molekülleri arasında daha güçlü adsorpsiyon gerçekleşmektedir. pH > 6.6'da ise TiO₂ yüzeyi ve boyarmadde negatif yüklü olduğundan elektrostatik itme nedeniyle adsorpsiyon daha az olmaktadır (Muruganandham and Swaminatham 2006a).

4.1.2 TAC için adsorpsiyon izotermi

TAC (ticari aktif karbon) katalizörünün adsorpsiyonu Langmuir modeliyle uyum göstermiştir. Farklı pH değerleri için yapılan çalışmalar (EK 8) sonucunda şekil 4.2 ve çizelge 4.3'den de görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon pH 3,24'de elde edilmiştir.



Şekil 4.2 TAC yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi

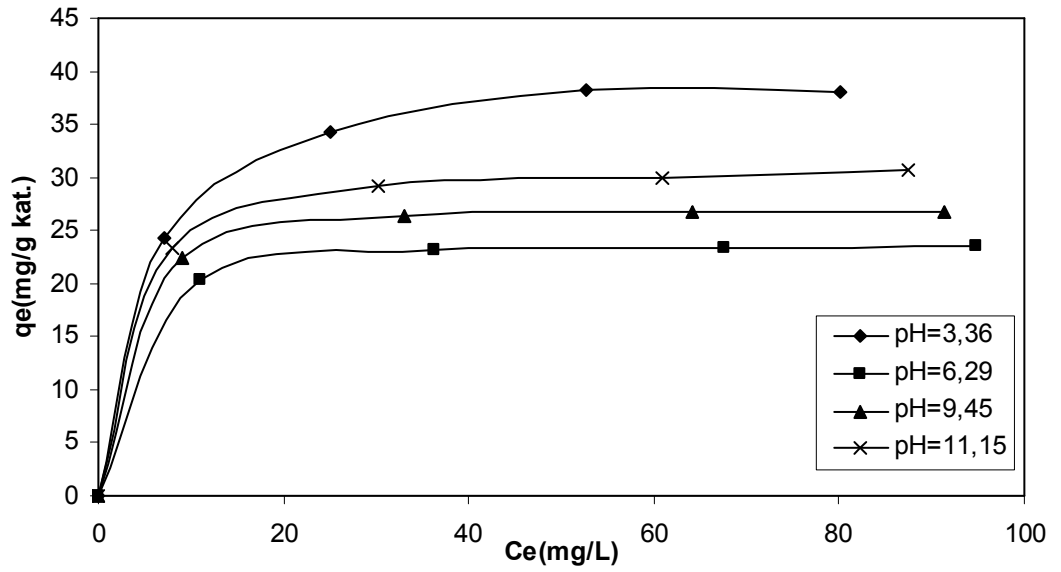
Çizelge 4.3 TAC katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izotermi verileri

pH	Langmuir Denklemi		
	qm (mg/g katı)	Ka (L/g)	R ²
3,24	80	256,41	0,99
6,34	57,143	21,951	0,97
9,32	67,568	181,818	0,997
11,00	70,922	238,095	0,94

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi pH 3,24'den sonra en iyi değer pH 11 iken elde edilmiştir. Bu durum; adsorplanan molekülün yönlendirmesinden ya da katı parçacığın yüzey yükünün değişiminden kaynaklanabilmektedir (Tursun 2002).

4.1.3 ÇAC için adsorpsiyon izotermi

ÇAC (çay atığından üretilmiş aktif karbon) katalizörünün adsorpsiyonu Langmuir modeliyle uyum göstermiştir. Farklı pH değerleri için yapılan çalışmalar (EK 9) sonucunda şekil 4.3 ve çizelge 4.4'den de görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon pH 3,36'da elde edilmiştir.



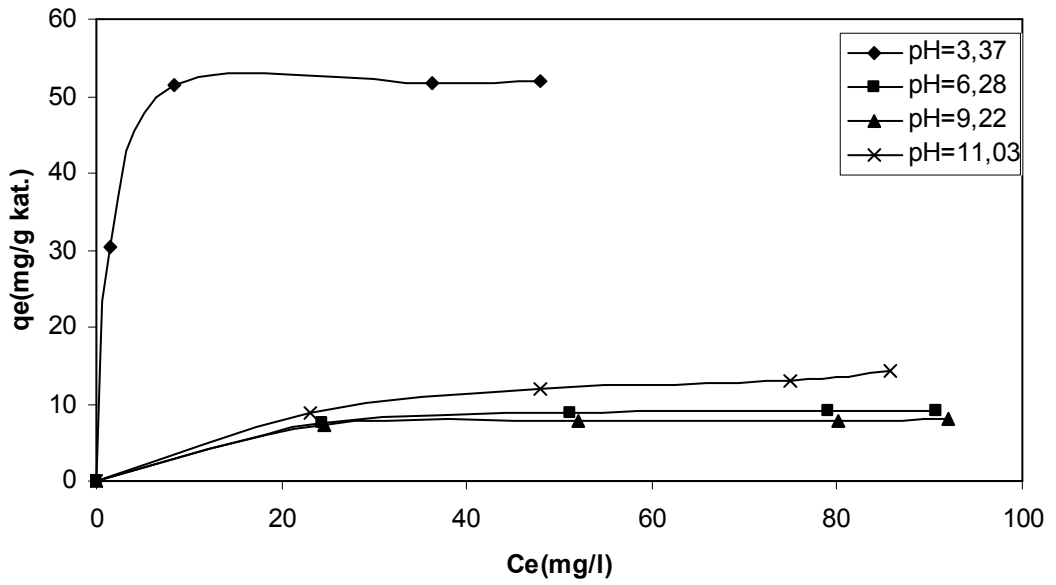
Şekil 4.3 ÇAC yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.4 ÇAC katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izoterm verileri

pH	Langmuir Denklemi		
	q _m (mg/g katı)	K _a (L/ g)	R ²
3,36	41,152	8,183	0,997
6,29	24,155	11,723	0,989
9,45	27,701	13,141	0,988
11,15	31,646	11,377	0,997

4.1.4 TAC/TiO₂ için adsorpsiyon izotermi

TAC/TiO₂ (ticari aktif karbon üzerine yüklenmiş TiO₂) katalizörünün adsorpsiyonu Langmuir modeliyle uyum göstermiştir. Farklı pH değerleri için yapılan çalışmalar (EK 10) sonucunda şekil 4.4 ve çizelge 4.5’den de görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon pH 3,24’de elde edilmiştir.



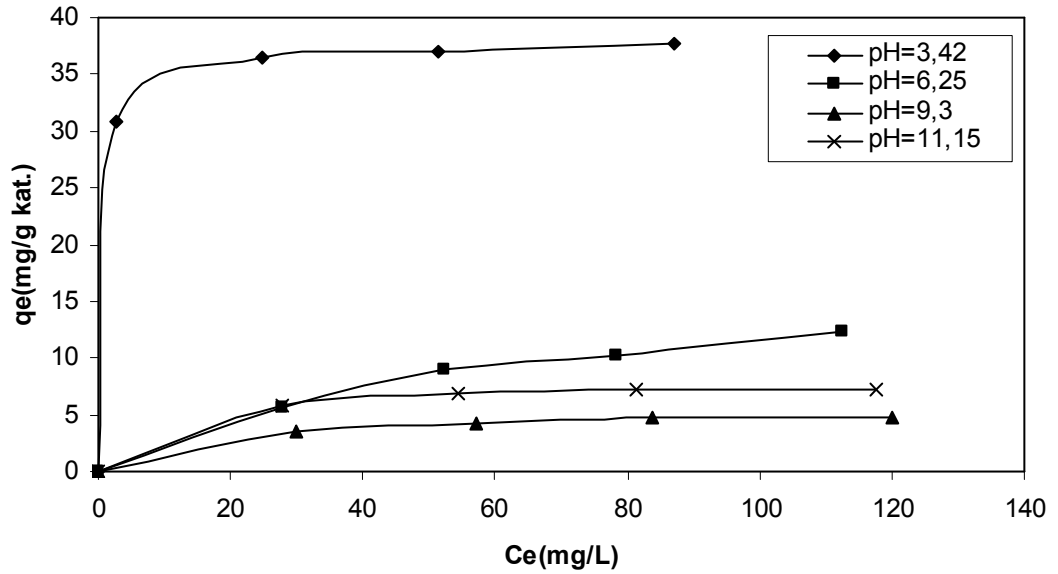
Şekil 4.4 TAC/TiO₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.5 TAC/TiO₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izotermi verileri

pH	Langmuir Denklemi		
	q _m (mg/g katı)	K _a (L/g)	R ²
3,37	54,945	49,261	0,984
6,28	9,990	1,265	0,997
9,22	8,285	2,497	0,987
11,03	17,762	0,745	0,994

4.1.5 ÇAC/TiO₂ için adsorpsiyon izotermi

ÇAC/TiO₂ katalizörünün adsorpsiyonu Langmuir modeliyle uyum göstermiştir. Farklı pH değerleri için yapılan çalışmalar (EK 11) sonucunda şekil 4.5 ve çizelge 4.6'dan da görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon pH 3.42'de elde edilmiştir.



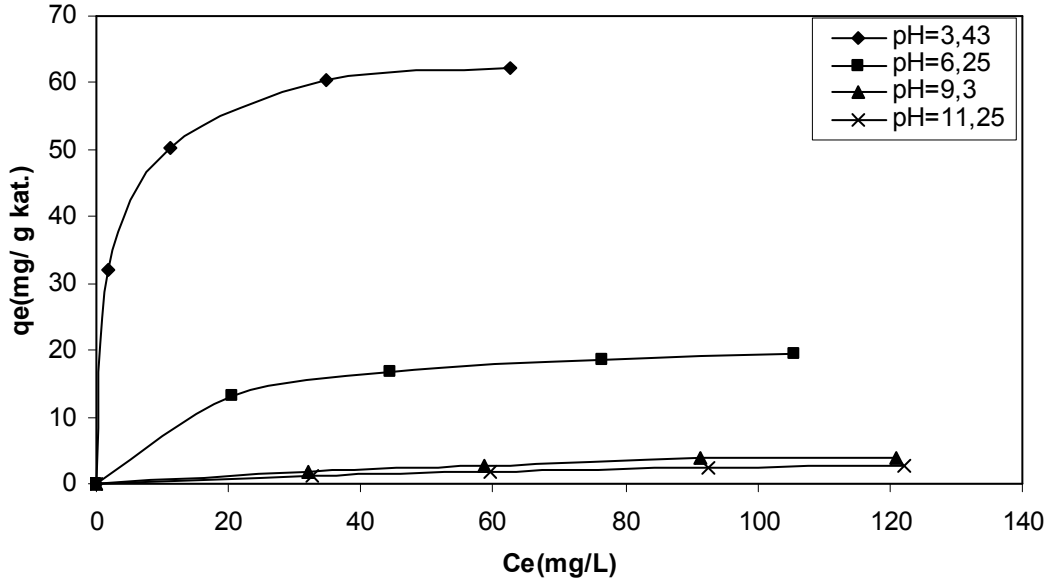
Şekil 4.5 ÇAC/TiO₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.6 ÇAC/TiO₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izotermi verileri

pH	Langmuir Denklemi		
	q _m (mg/g katı)	K _a (L/g)	R ²
3,42	37,594	60,241	0,996
6,25	19,960	0,289	0,993
9,30	5,441	0,346	0,98
11,15	8,150	0,718	0,97

4.1.6 B₁ / TiO₂ için adsorpsiyon izotermi

B₁/TiO₂ (Bor-yüklü TiO₂ katalizörü, B₁: Bor kaynağı olarak kullanılan borik asit miktarı 0,073 g) katalizörünün adsorpsiyonu Langmuir modeliyle uyum göstermiştir. Farklı pH değerleri için yapılan çalışmalar (EK 12) sonucunda şekil 4.6 ve çizelge 4.7'den de görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon pH 3.43'de elde edilmiştir.



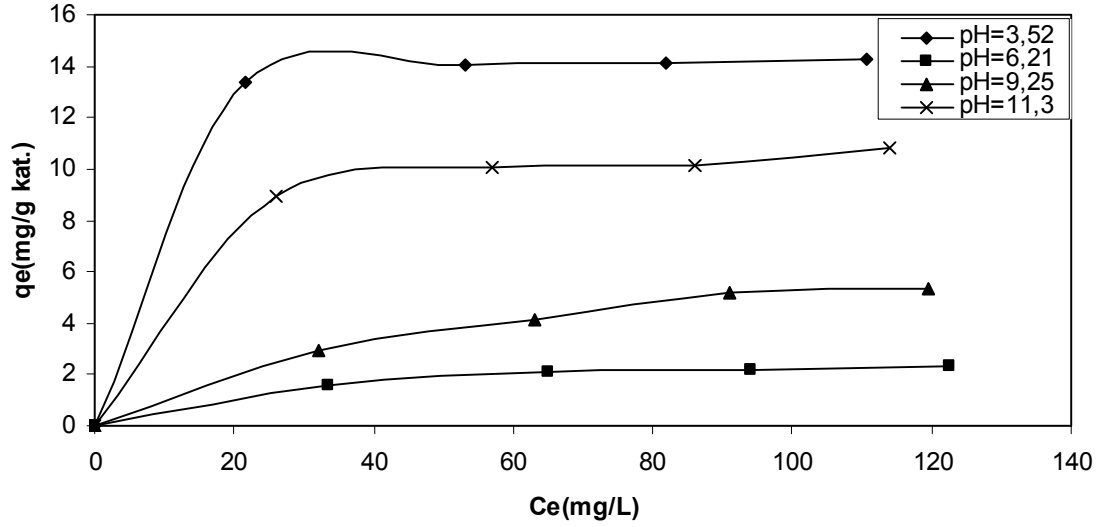
Şekil 4.6 B₁/TiO₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.7 B₁/TiO₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izoterm verileri

pH	Langmuir Denklemi		
	q _m (mg/g katı)	K _a (L/g)	R ²
3,43	55,350	38,314	0,986
6,25	21,786	1,609	0,999
9,30	8,013	0,067	0,988
11,25	6,510	0,039	0,994

4.1.7 B₂ / TiO₂ için adsorpsiyon izotermi

B₂/TiO₂ (Bor-yüklü TiO₂ katalizörü, B₂: Bor kaynağı olarak kullanılan borik asit miktarı 1,46 g) katalizörünün adsorpsiyonu Langmuir modeliyle uyum göstermiştir. Farklı pH değerleri için yapılan çalışmalar (EK 13) sonucunda şekil 4.7 ve çizelge 4.8'den de görüldüğü gibi en iyi adsorpsiyon pH 3.52'de elde edilmiştir.



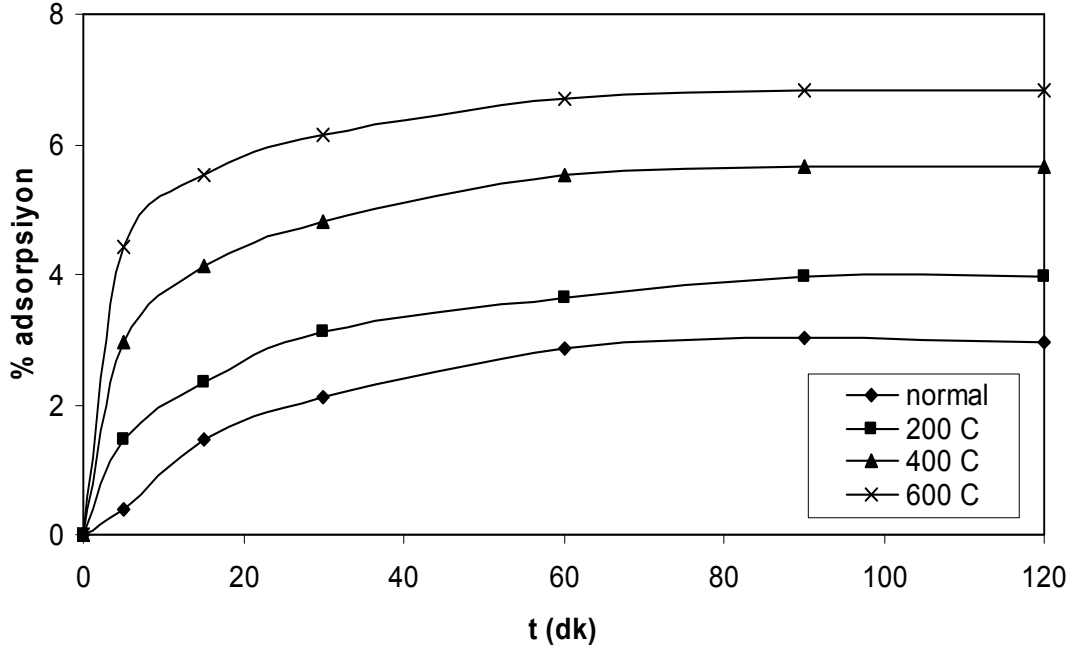
Şekil 4.7 B₂/TiO₂ yüzeyinde Everzol Black B'nin adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.8 B₂/TiO₂ katalizörü için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon izoterm verileri

pH	Langmuir Denklemi		
	qm(mg/g katı)	Ka(L/g)	R ²
3,52	14,493	8,210	0,992
6,21	2,889	0,103	0,98
9,25	7,862	0,145	0,997
11,30	11,186	1,712	0,956

4.1.8 Kırmızı çamur için adsorpsiyon verileri

Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış işlem uygulanan kırmızı çamur örneklerinden 600°C'deki ile en iyi adsorpsiyon (% 6.8) elde edilmiştir (şekil 4.8). Adsorpsiyon denge süresi 70 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8 Kırmızı çamurun Everzol Black B'yi adsorplama kapasitesi
($C_{\text{boya}} = 500 \text{ mg/L}$, $C_{\text{katalizör}} = 20 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Sıcaklık arttıkça demir- ve titan- oksitler oluşacağından adsorpsiyon verimini arttırmış olabileceği düşünülmektedir. Fakat boyarmaddeyi adsorplama kapasitesinin, çok yüksek katalizör derişimlerinde (130 g/L) bile düşük (% 21) olmasından dolayı izoterm çalışması yapılamamıştır. 120 mg/L boya derişiminde ve farklı pH değerlerinde yapılan ön çalışmalar sonucunda optimum pH 3.21 ve katalizör derişimi 40 g/L olarak belirlenmiştir. Katalizörün bu derişiminde boyarmaddeyi adsorplama kapasitesi ise % 17'dir.

4.1.9 Katalizörlerin Everzol Black B'yi adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.9'dan da görüldüğü gibi, katalizörlerin 1 gramının adsorplayabildiği en yüksek boya miktarı dikkate alındığında aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir:

TAC > B₁/TiO₂ > TAC/TiO₂ > ÇAC > ÇAC/TiO₂ > TiO₂ > B₂/TiO₂

Çizelge 4.9 Katalizörlerin Langmuir denkleminde elde edilen verilerinin karşılaştırılması

Katalizör	pH	q _m (mg/g katı)	K _a (L/g)	R ²
TiO ₂	3,30	28,26	21,93	0,94
	4,90	15,89	0,906	0,98
	7,01	11,63	0,093	0,94
	9,38	6,64	0,073	0,89
TAC	3,24	80	256,41	0,99
	6,34	57,143	121,951	0,97
	9,32	67,568	181,818	0,997
	11,00	70,922	238,095	0,94
ÇAC	3,36	41,152	8,183	0,997
	6,29	24,155	11,723	0,989
	9,45	27,701	13,141	0,988
	11,15	31,646	11,377	0,997
TAC/TiO ₂	3,37	54,945	49,261	0,984
	6,28	9,990	1,265	0,997
	9,22	8,285	2,497	0,987
	11,03	17,762	0,745	0,994
ÇAC/TiO ₂	3,42	37,594	60,241	0,996
	6,25	19,960	0,289	0,993
	9,30	5,441	0,346	0,98
	11,15	8,150	0,718	0,97
B ₁ /TiO ₂	3,43	55,350	38,314	0,986
	6,25	21,786	1,609	0,999
	9,30	8,013	0,067	0,988
	11,25	6,510	0,039	0,994
B ₂ /TiO ₂	3,52	14,493	8,210	0,992
	6,21	2,889	0,103	0,98
	9,25	7,862	0,145	0,997
	11,30	11,186	1,712	0,956

Ticari aktif karbonun (TAC) Everzol Black B'nin adsorpsiyonu için kullanılabilir en iyi adsorbent olduğu görülmüştür. TAC'dan sonra en iyi adsorbentin B₁/TiO₂ bulunmasının nedeni ise; yapısının büyük çoğunluğunun TiO₂ (anatas yapıda)'den oluşmasından kaynaklanabilmektedir. TiO₂'nin anatas, rutil ve brokit olmak üzere 3 farklı yapısı vardır ve bunların içerisinde en iyi adsorplama kapasitesine sahip olan anatas yapı olarak bilinmektedir. TiO₂'nin diğer katalizörlere oranla daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olma nedeni ise anatas yapının yanında rutil yapıya da sahip olmasındandır. Bütün katalizörler için en uygun pH 3 olarak belirlenmiştir. Everzol Black B anyonik bir boyarmadde olduğu için çalışıldığı ortamın asidik koşullarda olması gerekmektedir. Ancak TAC, ÇAC, TAC/TiO₂, ÇAC/TiO₂ ve B₂/TiO₂ katalizörleri için yapılan izoterm çalışmalarında pH 11'de de adsorplama kapasitelerinde artış gözlenmiştir. pH değiştikçe adsorplanan miktardaki değişim iki önemli etkene bağlanabilmektedir: adsorplanan moleküllerin yönlenmesi ve katı parçacıkların yüzey yükünün değişmesi. Bu nedenle pH artışının katalizör yüzeyindeki negatif yükü arttırmasına rağmen negatif yüklü boya molekülleri katalizöre adsorbe olabilmektedir (Tursun 2002, Gupta *et al.* 2007).

4.2 Katalizör Olarak TiO₂'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu

Everzol Black B'nin fotokatalitik oksidasyonu için % renk ve KOİ giderimi bütün katalizörlerde aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Renk giderimi} : [(C_0 - C) / C_0] * 100 \quad (4.3)$$

$$\% \text{ KOİ giderimi} : [(KOİ_0 - KOİ) / KOİ_0] * 100 \quad (4.4)$$

Bu eşitliklerdeki parametreler şu şekilde tanımlanmaktadır:

C₀= Adsorpsiyon sonrası boyarmaddenin denge derişimi (mg/L)

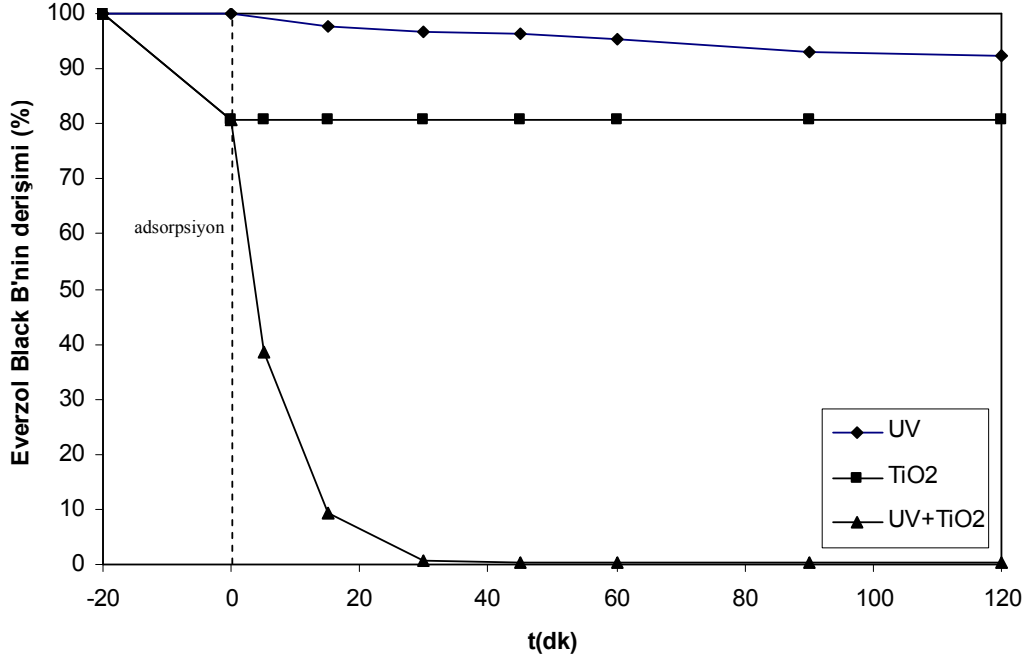
C= Herhangi bir t anındaki derişim (mg/L)

KOİ₀= Başlangıçtaki kimyasal oksijen ihtiyacı değeri (mg/L)

KOİ= Herhangi bir t anındaki kimyasal oksijen ihtiyacı değeri (mg/L)

4.2.1 UV ve katalizörün giderime etkisi

Katalizörün ve UV ışığının sisteme etkisini incelemek amacıyla şekil 4.9’da görüldüğü gibi üç değişik koşul altında çalışılmıştır: a) Katalizör kullanmadan UV ve O₂ ile yapılan çalışma, b) UV ve O₂ kullanmadan sadece TiO₂ ile yapılan çalışma, c) UV + TiO₂ + O₂ kullanılarak yapılan çalışma.



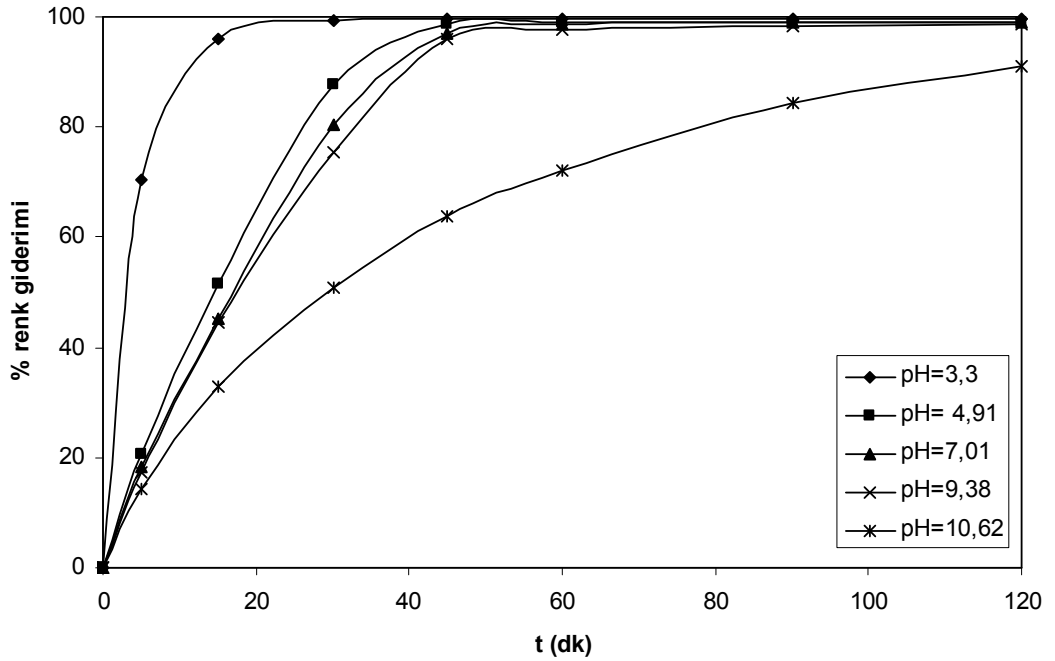
Şekil 4.9 Farklı koşullar altında Everzol Black B'nin derişiminin (%) zamanla değişimi (C_{boya} = 60 mg/L, C_{TiO₂} = 0,5 g/L, pH= 3.3, O₂= 2 L/dk, T= 25°C)

Katalizörün kullanılmadığı 1. durumda deney sonucunda (120 dk) % 7.801 renk giderimi elde edilirken, sadece katalizörün kullanıldığı 2. durumda ise % 19. 237 renk giderimi gözlenmiştir. Katalizör ve ışığın kullanıldığı 3. durumda ise % 99.633 renk giderimiyle yaklaşık olarak tam renk giderimi başarılmıştır. 1. durumda düşük de olsa renk giderimi gözlenmesinin nedeni UV ışını ile boyanın ara ürünlere dönüşebilmesidir. 2. durum ise adsorpsiyondan kaynaklı renk giderimidir, fotokatalitik bir giderim sözü konusu değildir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi katalizör ve UV ışını bir arada kullanıldığı zaman istenilen renk giderimi başarılabilmektedir, bu nedenle çalışılan sistemde ikisine de gerek duyulmaktadır (Muruganandham and Swaminathan 2006a).

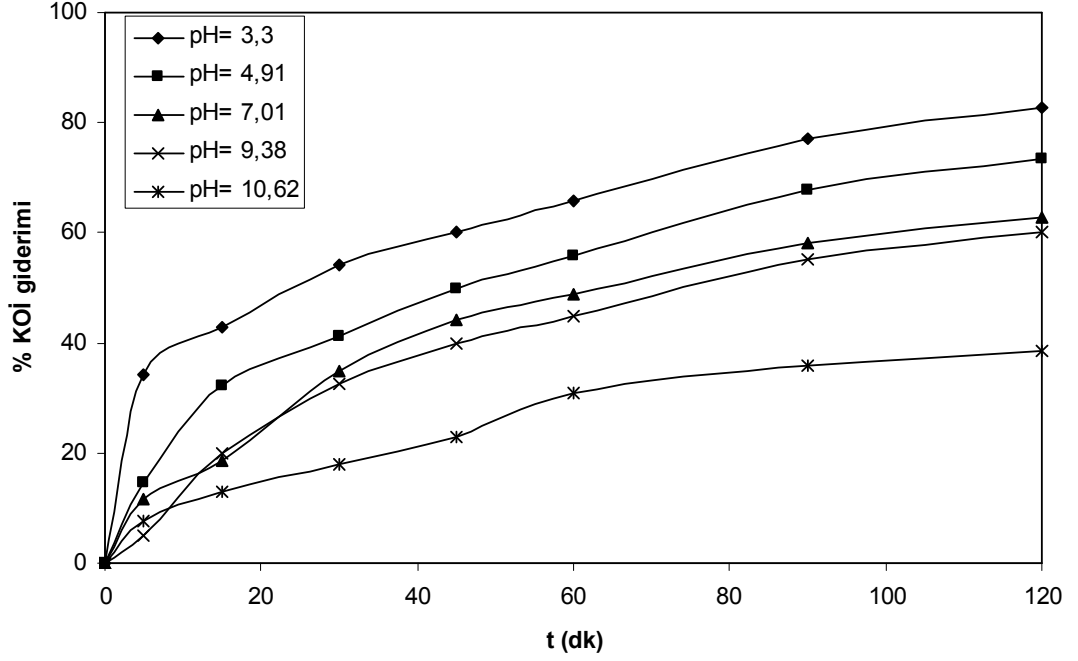
4.2.2 pH değişiminin giderime etkisi

TiO₂ katalizörünün yüzey özellikleri üzerinde tepkime ortamının pH'ı çok önemli etkiye sahiptir. Çünkü fotokatalitik giderim tepkimesi katalizörün yüzeyinde gerçekleşmekte ve hidroksil radikallerinin üretiminde önemli rol oynamaktadır (Gupta *et al.* 2007, Kaur and Singh 2007).

Renk ve KOİ giderimi üzerine pH'ın etkisini belirlemek amacıyla pH değerleri 3-11 arasında değiştirilerek incelenmiştir. Boyarmadde derişimi 120 mg/L, katalizör derişimi 2 g/L ve işlem süresi 120 dk'dır. Şekil 4.10 ve 4.11'de görüldüğü gibi, pH 3.3 iken % 99.554 renk ve % 82.857 KOİ giderimi ile en yüksek değerler elde edilmiştir. Bu nedenle optimum pH 3,3 olarak belirlenmiştir.

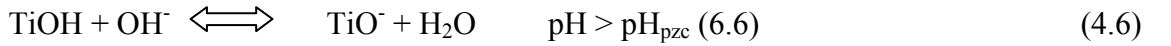
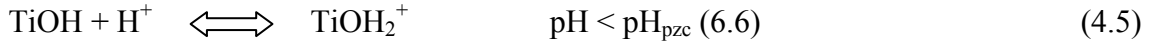


Şekil 4.10 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'ın etkisi
(C_{boya}= 120 mg/L, T= 25°C, C_{TiO₂}= 2 g/L, Q_{O₂}= 2 L/dk)



Şekil 4.11 Everzol Black B'nin KOİ giderimine pH'ın etkisi
($C_{\text{boya}} = 120 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{TiO}_2} = 2 \text{ g/L}$, $Q_{\text{O}_2} = 2 \text{ L/dk}$)

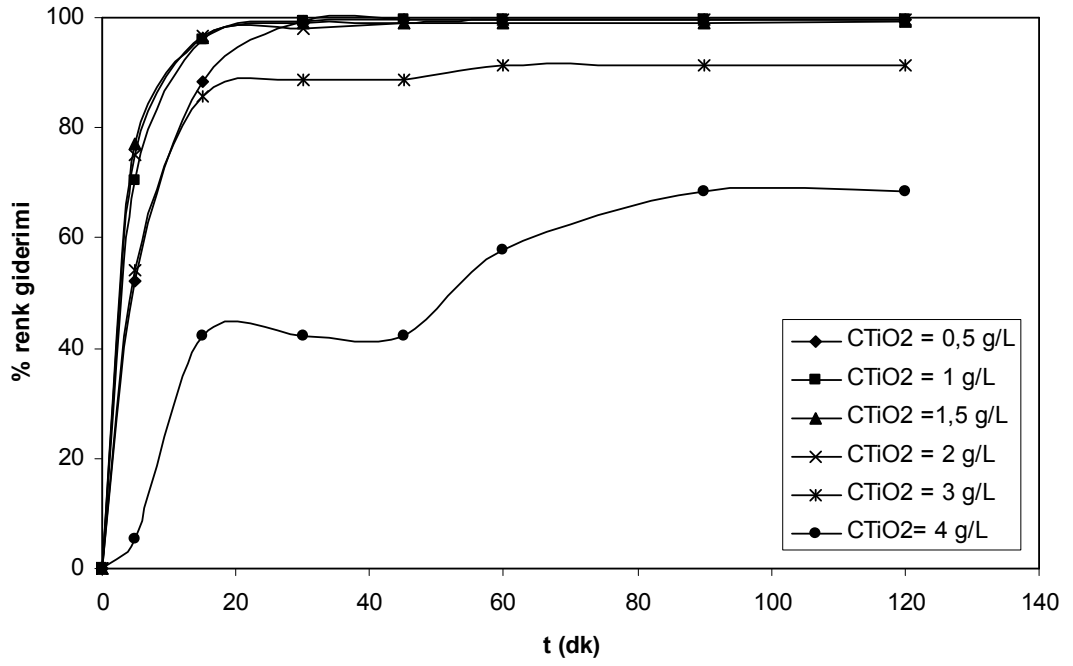
pH değıştikçe TiO_2 'nin yüzeyindeki yük özellikleri, aşağıdaki eşitlikler doğrultusunda izoelektrik noktasına ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.6$) bağılı olarak değışiklik göstermektedir:



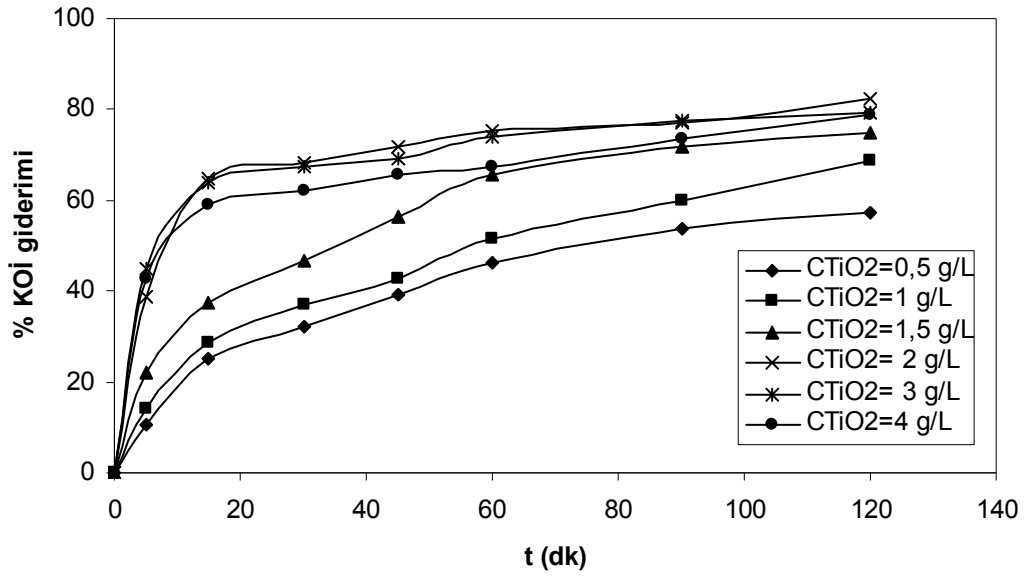
Bu nedenle pH değışimi, TiO_2 yüzeyine boya moleküllerinin adsorpsiyonunu etkilemektedir. TiO_2 'nin izoelektrik noktası 6.6 olduğu için, bu değerin altında TiO_2 yüzeyi pozitif yüklenip OH^- iyonları ile kaplanmakta, böylece hidroksil radikali üretimi artmaktadır. Bazı koşullarda ise, yarı iletken yüzeyinde TiO^- grupları artıp OH^- radikalleri azalacağından hidroksil radikali üretimi azalmakta, bu da renk ve KOİ gideriminin azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca Everzol Black B anyonik bir boyarmadde olduğundan, iyi bir giderimin başarılması için asidik ortama gerek duyulmaktadır (Kartal 2000, Guettaı and Amar 2005a).

4.2.3 TiO₂ derişiminin giderime etkisi

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.



Şekil 4.12 Everzol Black B'nin renk giderimine TiO₂ derişiminin etkisi
(C_{boya} = 120 mg/L, T=25 °C, pH= 3.3, Q_{O₂}= 2 L/dk)



Şekil 4.13 Everzol Black B'nin KOİ giderimine TiO₂ derişiminin etkisi
(C_{boya} =120 mg/L, T=25 °C, pH= 3.3, Q_{O2}= 2 L/dk)

Şekil 4.12 ve 4.13'de görüldüğü gibi 2 g/L katalizör derişimine kadar renk ve KOİ giderimleri artış göstermiş daha sonra azalmıştır. Katalizör derişiminin artmasıyla absorplanan foton sayısı ve adsorplanan boya molekülünün sayısı artacağı için, optimum değere kadar renk ve KOİ giderimi artış göstermektedir. Optimum değer üzerinde katalizör eklenmesi; TiO₂ partiküllerinin çökmesi sonucu aktif bölgelerin azalması ve bulanıklığa neden olup ışığın geçişini engellemesinden dolayı giderimi olumsuz yönde etkilemektedir. Yüksek miktarlarda katalizör derişiminde giderimin azalmasının nedeni aktif moleküllerin diğer moleküllerle çarpışması sonucu 4.7 eşitliğinde gösterildiği gibi deaktivasyonundan da kaynaklanabilmektedir.



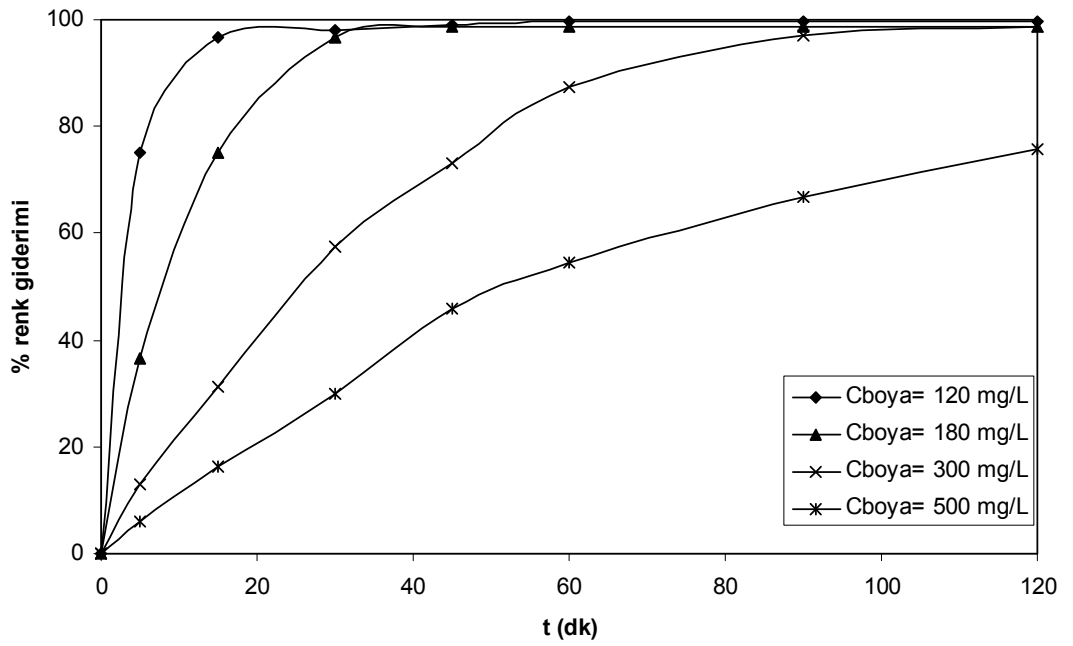
TiO₂^{*} = yüzeydeki aktif kısımlar

TiO₂[#] =deaktive TiO₂

(Neppolian *et al.* 2002, Habibi *et al.* 2005, Kaur and Singh 2007)

4.2.4 Başlangıç boya derişiminin giderime etkisi

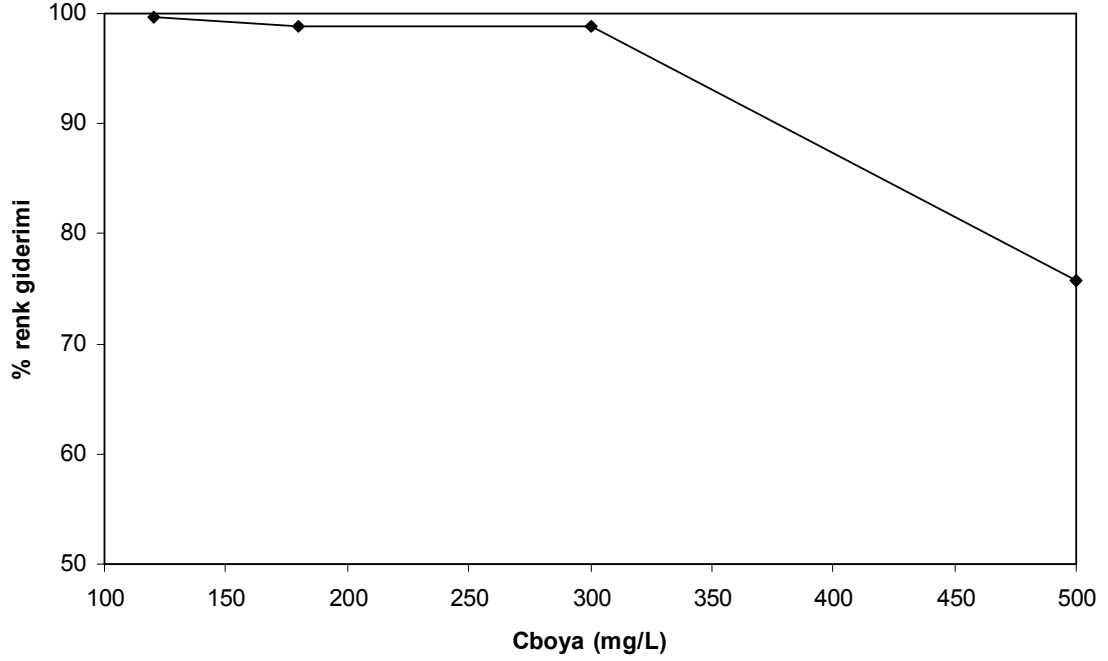
Sistemde başlangıç boya derişiminin etkisini incelemek için 120-500 mg/L aralığında çalışılmıştır. Boya derişiminin renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da görüldüğü gibidir. Şekil 4.15'de boya derişiminin renk giderimine etkisi daha net bir şekilde gözlenebilmektedir. Boya derişimi 120 mg/L'den 500 mg/L'ye artırıldığında, renk giderimi % 99.639'dan 75.774'e (120 dk) ve KOİ giderimi % 82.456'dan 28.571'e (120 dk) düşmüştür.



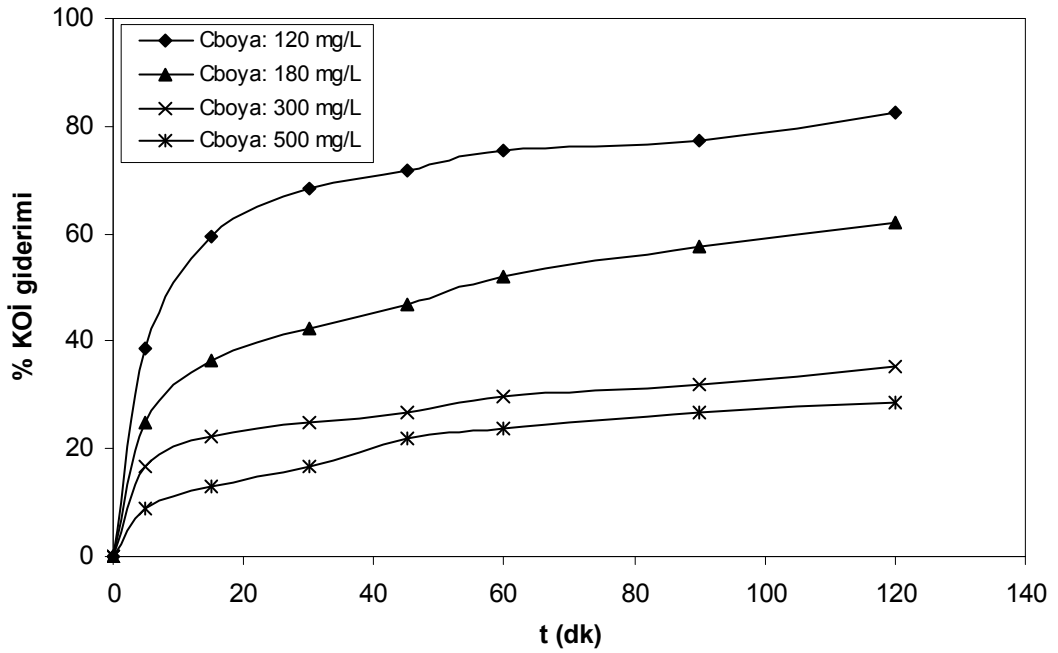
Şekil 4.14 Everzol Black B'nin renk giderimine başlangıç boya derişiminin etkisi
($C_{TiO_2}=2$ g/L, $T=25$ °C, $pH=3.3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk, $t=120$ dk)

Başlangıç boyarmadde derişimi artırıldığında, çözeltide adsorplanmamış boya molekülü artmaktadır. TiO_2 'nin yüzeyine daha az ışık ulaşmakta ve bu da hidroksil radikallerinin oluşumunu azaltmaktadır. Hidroksil radikallerinin azalması ise giderimin (renk ve KOİ) azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca boya derişimi arttıkça katalizör yüzeyindeki aktif bölgeler boya iyonları tarafından kaplanacağından, katalizörün etkinliğini engelleyerek hidroksil radikali üretiminin azalmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda UV ışını, katalizörden çok boya molekülleri tarafından absorplanıp katalitik verimin azalmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle, başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça, boya molekülleri ve oksitleyici türler arasındaki tepkimeler artacağından

giderim süresini de arttırmak gerekmektedir. (Guettai and Amar 2005b, Muruganandham and Swaminatham 2006a, Kaur and Singh 2007)



Şekil 4.15 Everzol Black B'nin renk giderimine başlangıç boya derişiminin etkisi ($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $T = 25$ °C, $pH = 3.3$, $Q_{O_2} = 2$ L/dk)

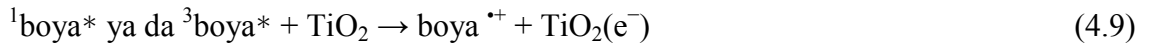


Şekil 4.16 Everzol Black B'nin KOİ giderimine başlangıç boya derişiminin etkisi ($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $T = 25$ °C, $pH = 3.3$, $Q_{O_2} = 2$ L/dk)

4.2.5 Oksijen akış hızının giderime etkisi

Sisteme oksijen akış hızının etkisini incelemek için 1, 2 ve 4 L/dk akış hızlarında çalışılmıştır. Şekil 4.17 ve 4.18’de görüldüğü gibi oksijen akış hızı arttıkça renk ve KOİ gideriminde artış gözlenmiştir. Sistem için optimum akış hızı 4 L/dk (% 100 renk ve % 85.4 KOİ giderimi) olarak belirlenmiştir. Ancak 2 L/dk akış hızındaki giderimle (% 100 renk ve % 82.4 KOİ) karşılaştırıldığında çok büyük farklılık gözlenmediği için çalışmalara 2 L/dk akış hızında devam edilmiştir. Fotokatalitik giderim prosesi için iki mekanizmadan bahsetmek mümkündür:

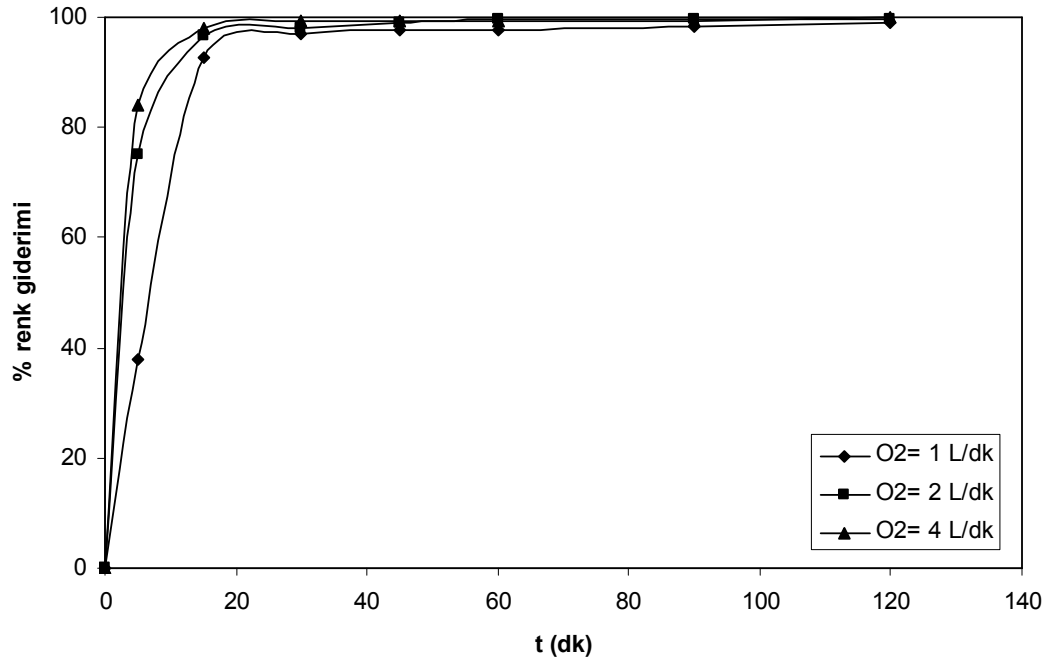
1. mekanizma (O₂'ye daha az ihtiyaç duyulan mekanizmadır):



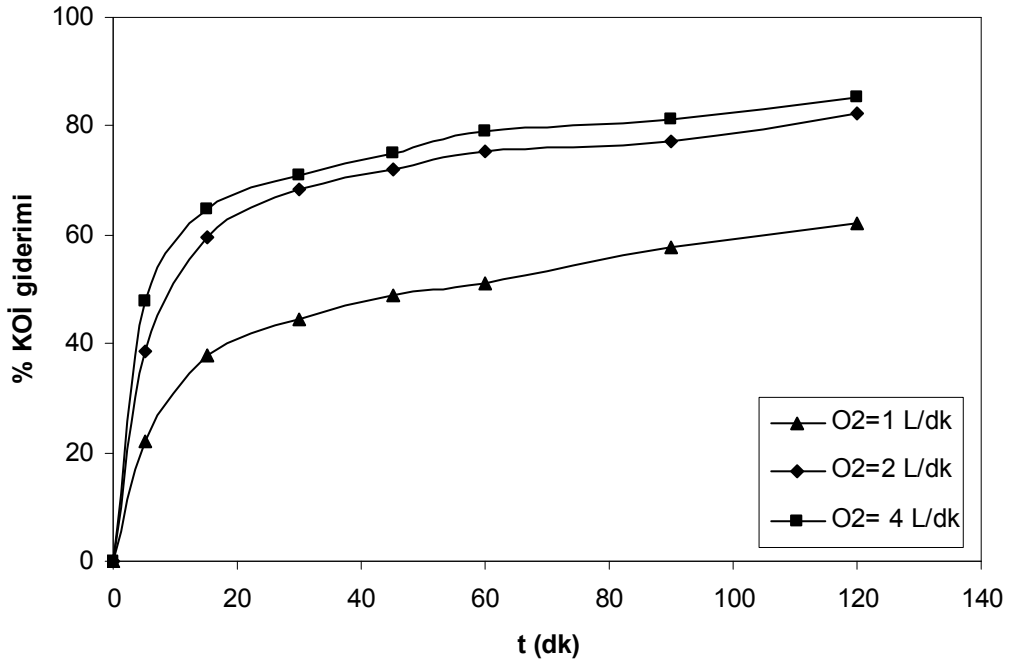
2. mekanizma (O₂'ye daha çok ihtiyaç duyulan mekanizmadır):



Sistemde TiO₂ katalizörü bulunmadığında, sadece UV ışını kullanarak önemli bir giderim gözlenmediğinden (şekil 4.9), sistemimiz için O₂'ye daha çok gerek duyulan 2. mekanizma uygun bulunmaktadır. Eşitliklerden de görüldüğü gibi mekanizmada oksijenin görevi, elektronları tutarak elektron-boşluk yeniden birleşimini önleyip, daha çok OH radikali oluşturarak giderimi arttırmaktır. Bu nedenle birim zamandaki O₂ miktarı arttıkça giderimde artmaktadır (Habibi *et al.* 2005).



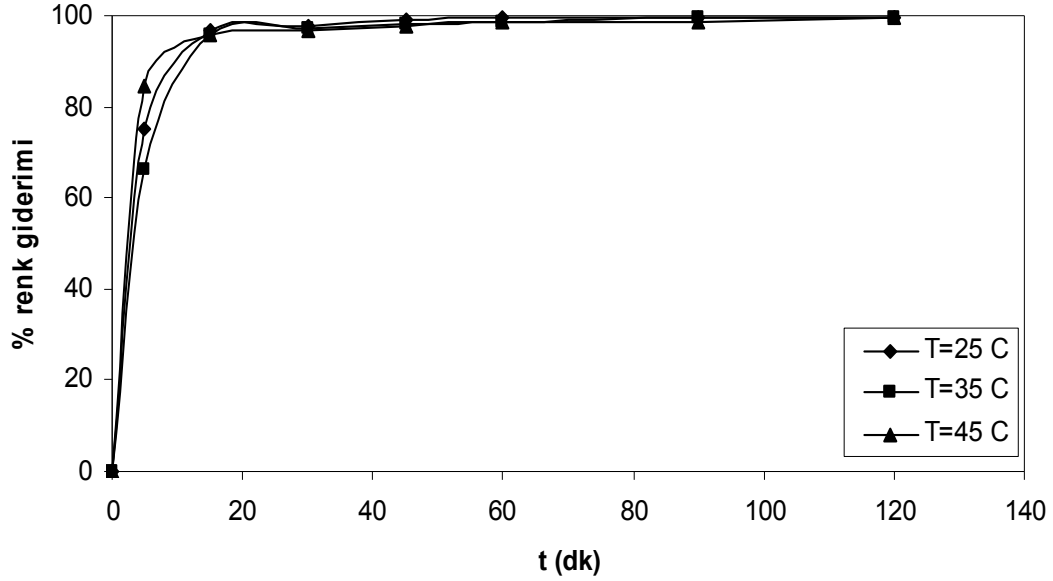
Şekil 4.17 Everzol Black B'nin renk giderimine oksijen akış hızının etkisi
($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $T = 25$ °C, $pH = 3.3$, $C_{boya} = 120$ mg/L)



Şekil 4.18 Everzol Black B'nin KOİ giderimine oksijen akış hızının etkisi
($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $T = 25$ °C, $pH = 3.3$, $C_{boya} = 120$ mg/L)

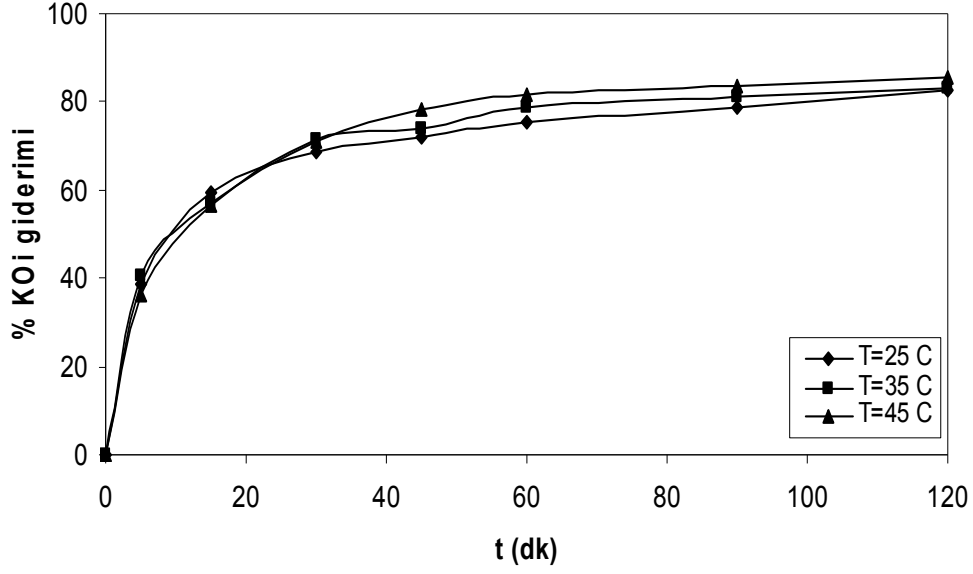
4.2.6 Sıcaklık değişiminin giderime etkisi

Sisteme sıcaklığın etkisini incelemek için 25, 35 ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Sistem için optimum sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 25°C'dan 45°C'a arttırıldığında renk ve KOİ gideriminde çok büyük bir değişme gözlenmemiştir (şekil 4.19 ve 4.20).



Şekil 4.19 Everzol Black B'nin renk giderimine sıcaklığın etkisi
($C_{TiO_2} = 2$ g/L, $C_{boya} = 120$ mg/L, pH= 3.3, $Q_{O_2} = 2$ L/dk)

Sıcaklık, kimyasal tepkimelerde önemli rol oynamasına rağmen, kirliliklerin sulu çözeltilerinin heterojen fotokatalitik giderimine etkisi hakkında çok az bilgi bulunmaktadır. TiO_2 , çok yüksek band-aralık enerjisine (3.2 eV) sahip olduğu için ısıl aktivasyon enerjisinin ($kT=0.026$ eV, oda sıcaklığı) üstesinden çok kolay gelmektedir. Bu nedenle mekanizmanın sıcaklığa çok bağlı olmaması akla gelen ilk olasılıktır. Tepkime sıcaklığının artması ara yüzeydeki organik bileşiklerin oksidasyon hızını arttırabileceği gibi adsorptif kapasiteyi de azaltabilmektedir (Mozia *et al.* 2005, Kositzi *et al.* 2007).



Şekil 4.20 Everzol Black B'nin KOİ giderimine sıcaklığın etkisi
($C_{TiO_2}=2$ g/L, $C_{boya}=120$ mg/L, pH= 3.3, $Q_{O_2}=2$ L/dk)

4.2.7 Renk ve KOİ giderimi için fotokatalitik oksidasyon kinetiği

Literatürdeki verilere göre, çeşitli boyarmaddelerin fotokatalitik oksidasyon kinetiğinin Langmuir- Hinshelwood modeliyle uyum gösterdiği ve pseudo 1.mertebe olduğu belirtilmektedir (Konstantinou *et al.* 2004, Aguedach *et al.* 2005, Toor *et al.* 2006, Muruganandham and Swaminatham 2006b).

$$r_0 = - \left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} = \frac{KkC_0}{1+KC_0} \quad (4.20)$$

C_0 = Boya çözeltisinin adsorpsiyondan sonra belirlenen denge derişimi, mg/L

K = Adsorpsiyon sabiti (L/mg)

k = tepkime hız sabiti (mg/Ldk)

C = t anındaki derişim (mg/L)

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali aşağıdaki gibidir:

$$1/r_0 = 1/KkC_0 + 1/k \quad (4.21)$$

Eşitlik 4.20 $t=0$ anında $C=C_0$ olmak üzere herhangi bir t anındaki derişime göre yazılıp integrali alınırsa 4.22 nolu eşitlik elde edilir:

$$t = (1/k) \ln(C_0/C) + (1/k)(C_0 - C) \quad (4.22)$$

Başlangıç derişimi çok düşük olduğu için eşitlik 4.22'deki 2.terim ihmal edilerek pseudo-1. mertebe kinetik şu şekilde yazılabilmektedir:

$$\ln(C/C_0) = -kt = -k't \quad (4.23)$$

k' = görünür 1.mertebe hız sabiti (1/dk)

t = tepkime süresi (dk)

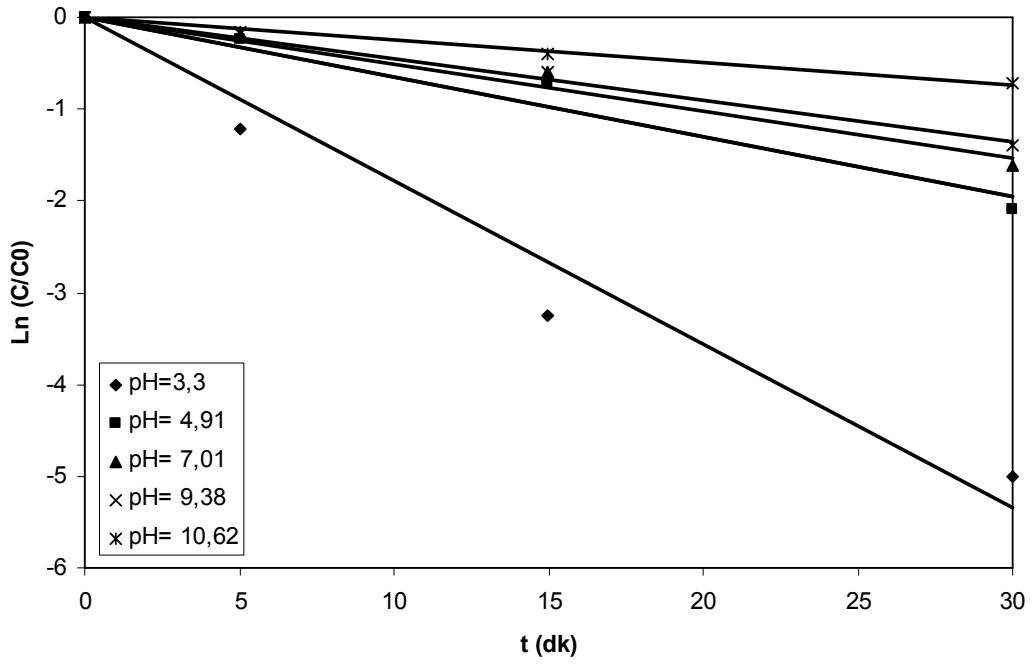
1. mertebe kinetiğin tepkime hızını belirlemek için önemli verilerden biri de tepkimenin yarılanma süresinin belirlenmesidir: pseudo- 1. mertebe kinetikte görünür hız sabitinden yararlanılarak tepkimenin yarılanma süresi ($t'_{1/2}$) şu şekilde belirlenebilmektedir:

Eşitlik 4.23'de C yerine $0.5 C_0$ yazılırsa:

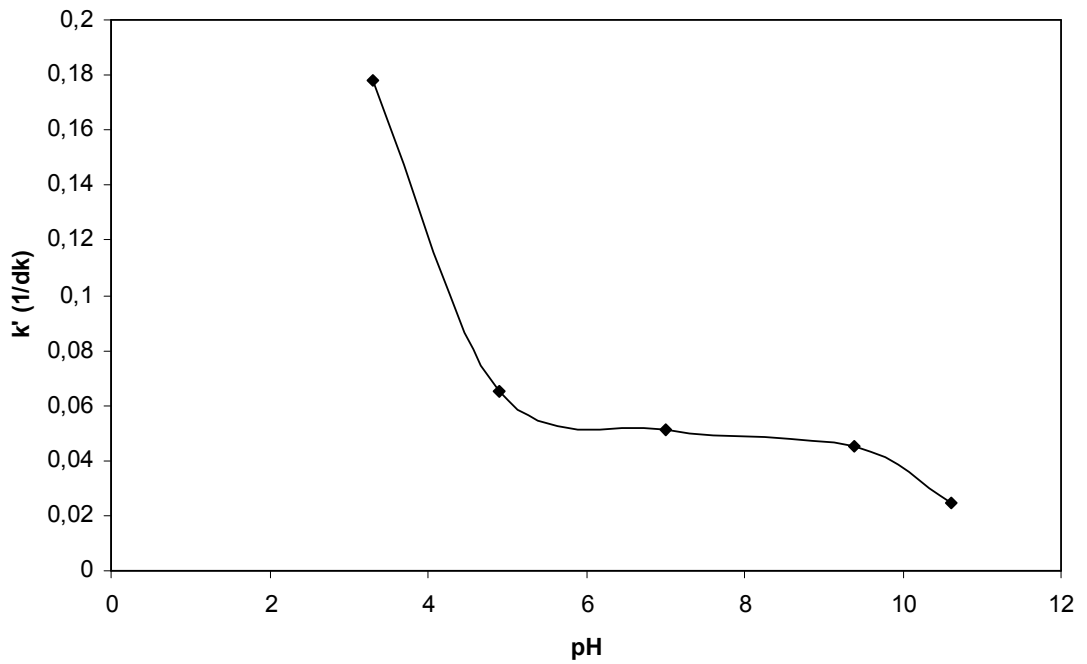
$$t'_{1/2} = \ln(2) / k' = 0.693 / k' \quad (4.24)$$

Benzer şekilde KOİ giderim kinetiğini de belirlemek olanaklıdır. Bunun için yukarıdaki formüllerde C yerine (herhangi bir t anındaki) KOİ ve C_0 yerine KOİ₀ değerlerini yazmak yeterli olmaktadır (Kartal *et al.* 1999, An *et al.* 2003, Qamar *et al.* 2005, Guettai and Amar 2005, Muruganadham and Swaminatham 2006b, Kositzi *et al.* 2007).

Eşitlik 4.21'den yararlanılarak t' 'ye (30 dk) karşı $\ln(C/C_0)$ grafiği çizildiğinde (şekil 4.21), eğiminden k' değerleri hesaplanabilmekte, çizelge 4.10'da bu değerler gösterilmektedir. Elde edilen verilerden yararlanarak en yüksek k' değeri pH 3,3 için 0,1781 1/dk olarak (şekil 4.22) belirlenmiştir.



Şekil 4.21 Everzol Black B'nin farklı pH değerleri için zamana karşı Ln (C/C₀) grafiği

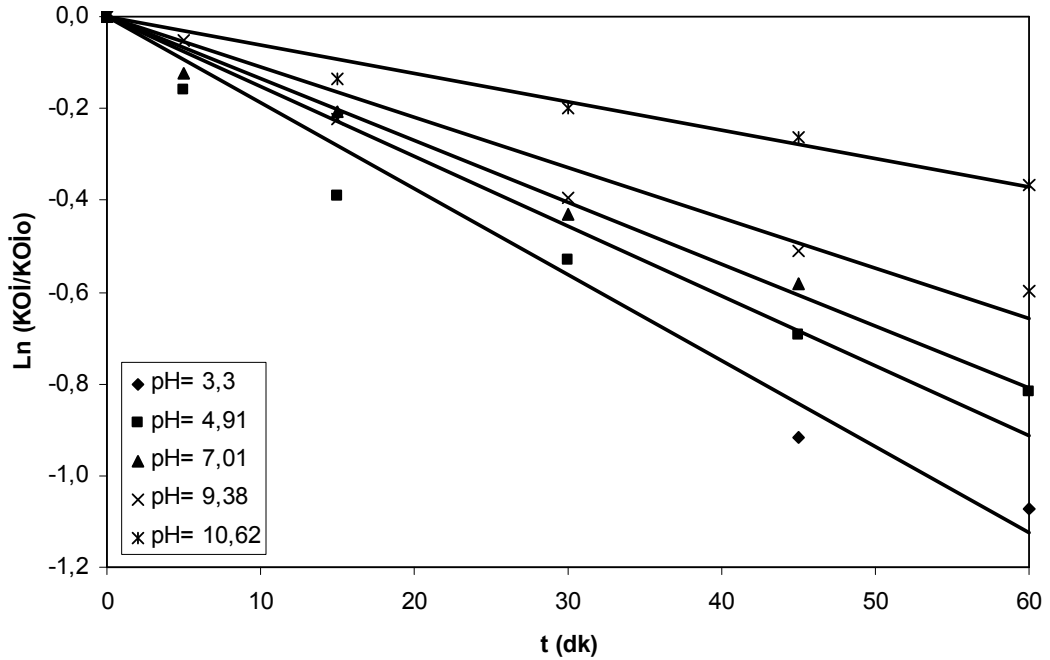


Şekil 4.22 pH değerlerine karşı renk giderimi için k' değerleri

Çizelge 4.10 Farklı pH değerlerinde renk giderim kinetiği için k' değerleri

pH	k' (1/dk)	R ²
3,30	0,1781	0,963
4,91	0,0651	0,964
7,01	0,0511	0,976
9,38	0,0452	0,99
10,62	0,0244	0,991

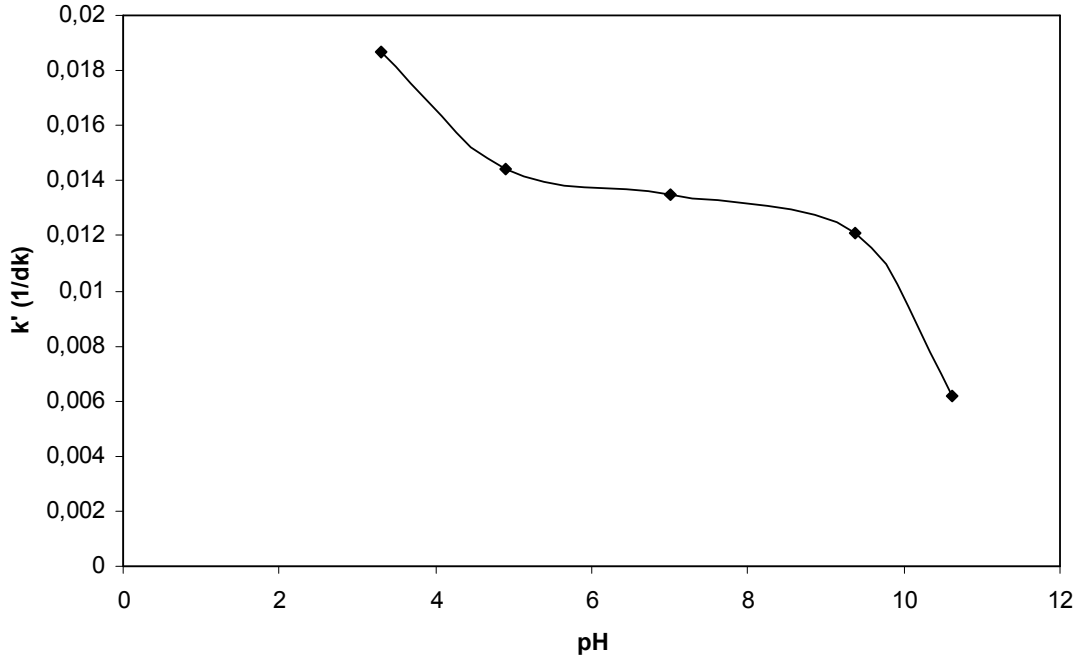
KOİ giderim kinetiğini incelemek amacıyla renk giderim kinetiğine benzer işlemler yapılmış ve en yüksek k' değeri çizelge 4.11'de de görüldüğü gibi pH 3.3 için 0.0187 1/dk olarak belirlenmiştir. k' değerlerinden de görüldüğü gibi renk ve KOİ giderim kinetiği birbiriyle uyumlu sonuçlar vermektedir (şekil 4.23 ve 4.24). Bu nedenle renk ve KOİ giderimi için en yüksek k' değerleri pH 3,30 iken elde edilmiştir. Bu durumun asidik koşullarda daha çok OH radikalinin üretiminden kaynaklandığı açıktır.



Şekil 4.23 Everzol Black B'nin farklı pH değerleri için zamana karşı Ln (KOİ/KOİ₀) değerleri

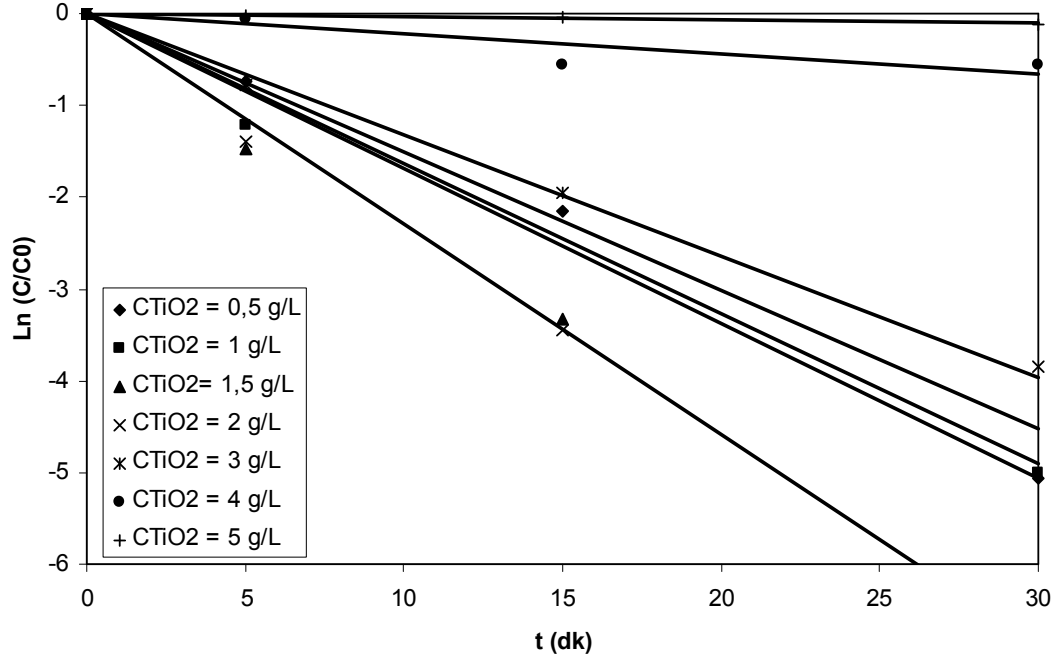
Çizelge 4.11 Farklı pH değerlerinde KOİ giderim kinetiği için k' değerleri

pH	k' (1/dk)	R ²
3,30	0,0187	0,988
4,91	0,0144	0,976
7,01	0,0135	0,98
9,38	0,0121	0,98
10,62	0,0062	0,97



Şekil 4.24 pH değerlerine karşı KOİ giderimi için k' değerlerinin değişimi

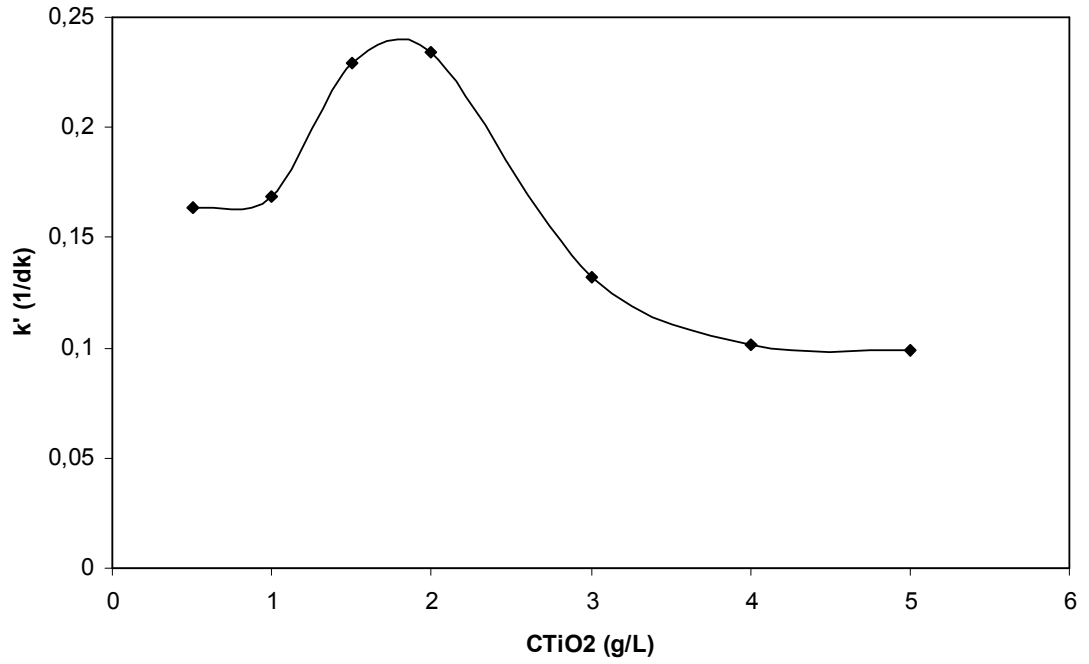
Katalizör derişiminin etkisini incelemek için, eşitlik 4.23'den yararlanılarak t'ye (30 dk) karşı $\ln(C/C_0)$ grafiği çizilerek eğiminden k' hesaplanmış (şekil 4.25) ve çizelge 4.12'de verilmiştir. Elde edilen verilerden yararlanarak en yüksek k' değeri $C_{TiO_2} = 2$ g/L için 0,2341 1/dk olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi en iyi giderimin gerçekleştiği parametre değeriindeki tepkime hız sabiti de en yüksek değerdedir (şekil 4.26).



Şekil 4.25 Farklı TiO₂ derişimlerinde zamana karşı $\ln(C/C_0)$ grafiği

Çizelge 4.12 Farklı katalizör derişimlerinde renk giderimi için k' değerleri

C_{TiO_2} (g/L)	k' (1/dk)	R^2
0,5	0,1633	0,992
1	0,1688	0,989
1,5	0,2289	0,978
2	0,2341	0,991
3	0,1324	0,992
4	0,1016	0,993
5	0,0985	0,998

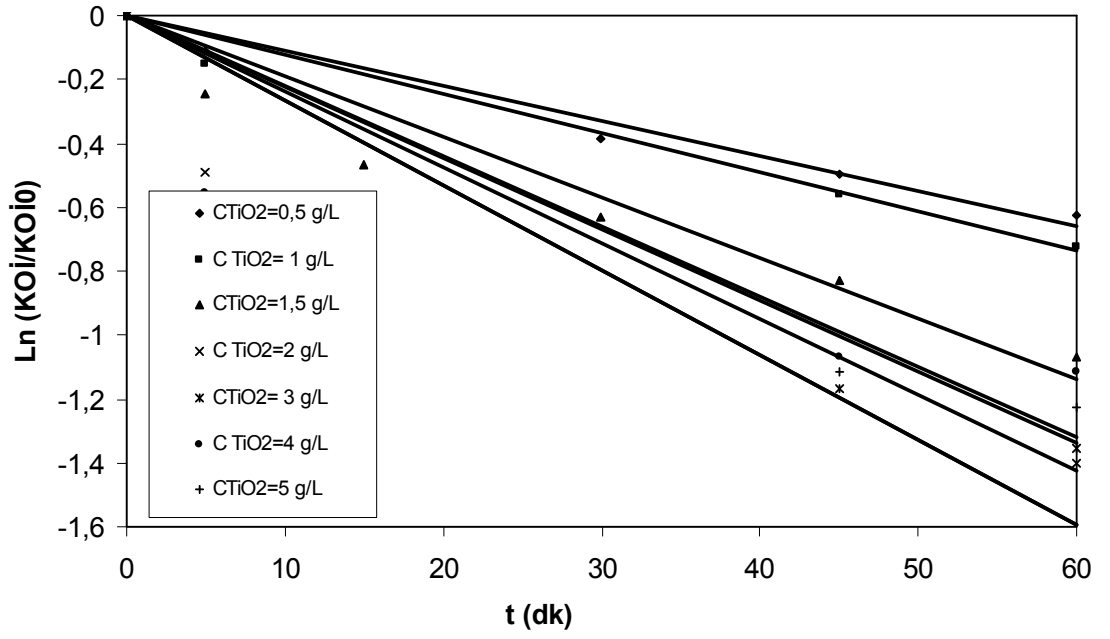


Şekil 4.26 Farklı katalizör derişimlerinde renk giderimi için k' değerlerinin değişimi

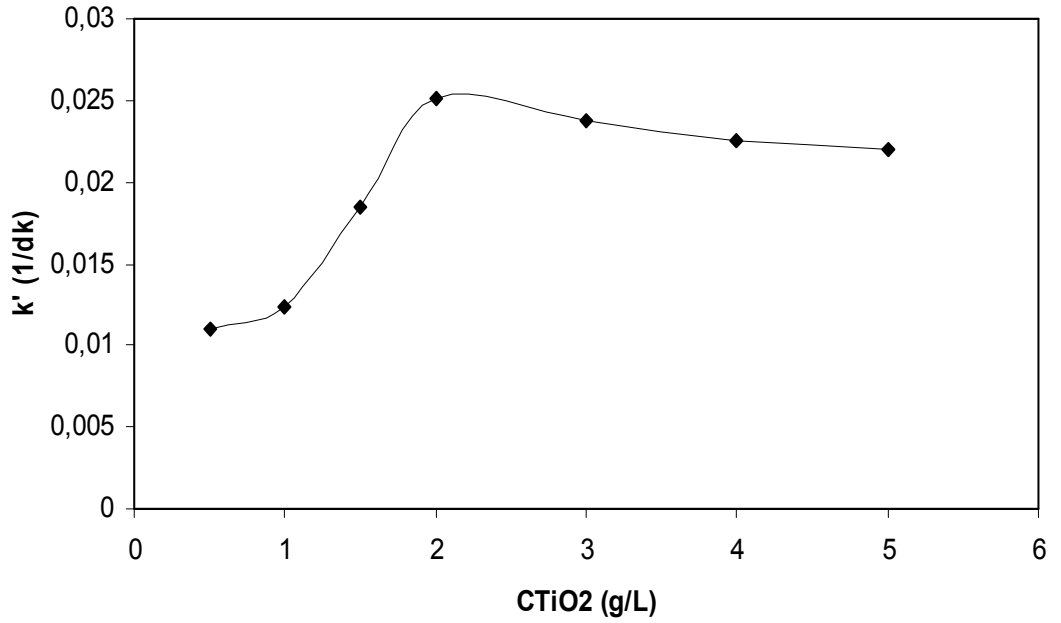
Farklı katalizör derişimlerinde, zamana karşı $\ln(KOİ/KOİ_0)$ grafiğinin (şekil 4.27) eğiminden yararlanılarak k' değerleri belirlenmiş ve çizelge 4.13'de verilmiştir. KOİ giderimi için belirlenen en yüksek k' değeri katalizör derişimi (şekil 4.28) 2 g/L iken elde edilen değerdir (0.0251 1/dk).

Çizelge 4.13 Farklı katalizör derişimlerinde KOİ giderimi için k' değerleri

C_{TiO_2} (g/L)	k' (1/dk)	R^2
0,5	0,011	0,971
1	0,0123	0,974
1,5	0,0184	0,988
2	0,0251	0,975
3	0,0238	0,986
4	0,0226	0,966
5	0,022	0,973

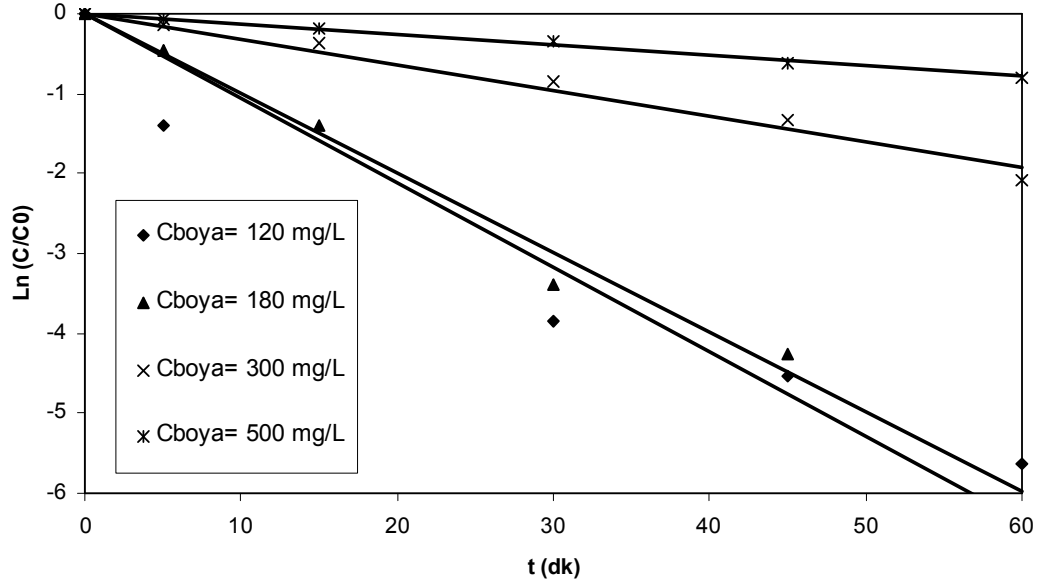


Şekil 4.27 Farklı katalizör derişimlerinde KOİ giderimi için zamana karşı Ln (KOİ/KOİ₀) değerleri



Şekil 4.28 Farklı katalizör derişimlerinde KOİ giderimi için elde edilen k' değerleri

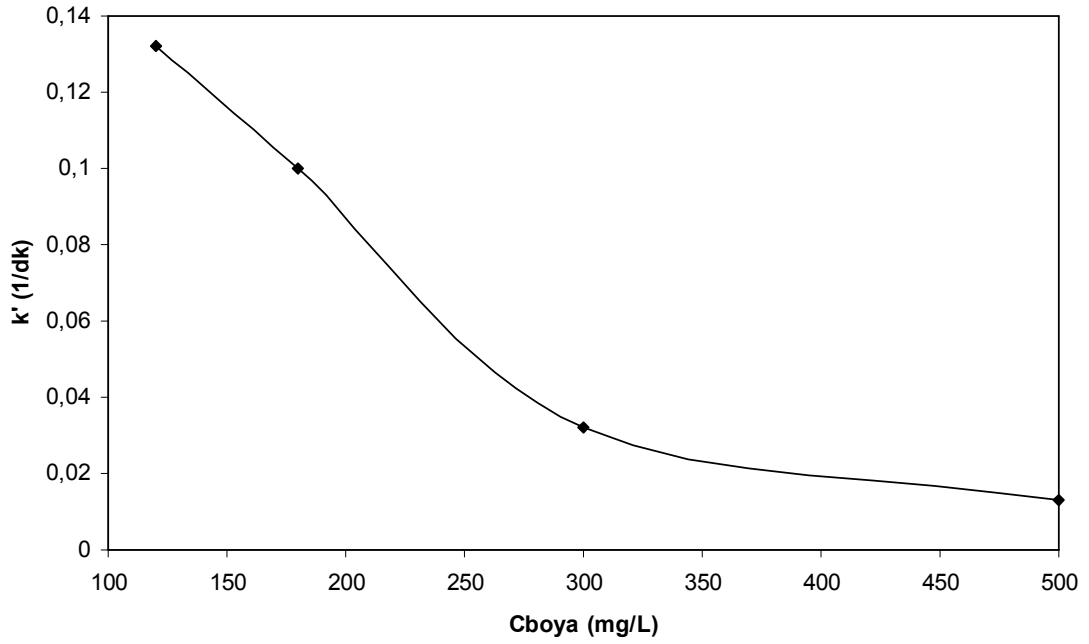
Başlangıç boyarmadde derişimi (C_{boya}) 120 - 500 mg/L değerleri arasında değiştirilerek renk giderim kinetiği incelenmiştir. Boyarmadde derişimi arttıkça k' değerlerinde azalma gözlenmiştir (şekil 4.29, 4.30 ve çizelge 4.14).



Şekil 4.29 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde zamana karşı $\ln (C/C_0)$ değerlerinin değişimi

Çizelge 4.14 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde renk giderimi için k' değerleri

C_{boya} (mg/L)	k' (1/dk)	R^2
120	0,1321	0,993
180	0,0998	0,983
300	0,0319	0,98
500	0,0131	0,935



Şekil 4.30 Başlangıç boyarmadde derişiminin değişimi ile k' değerlerinin değişimi

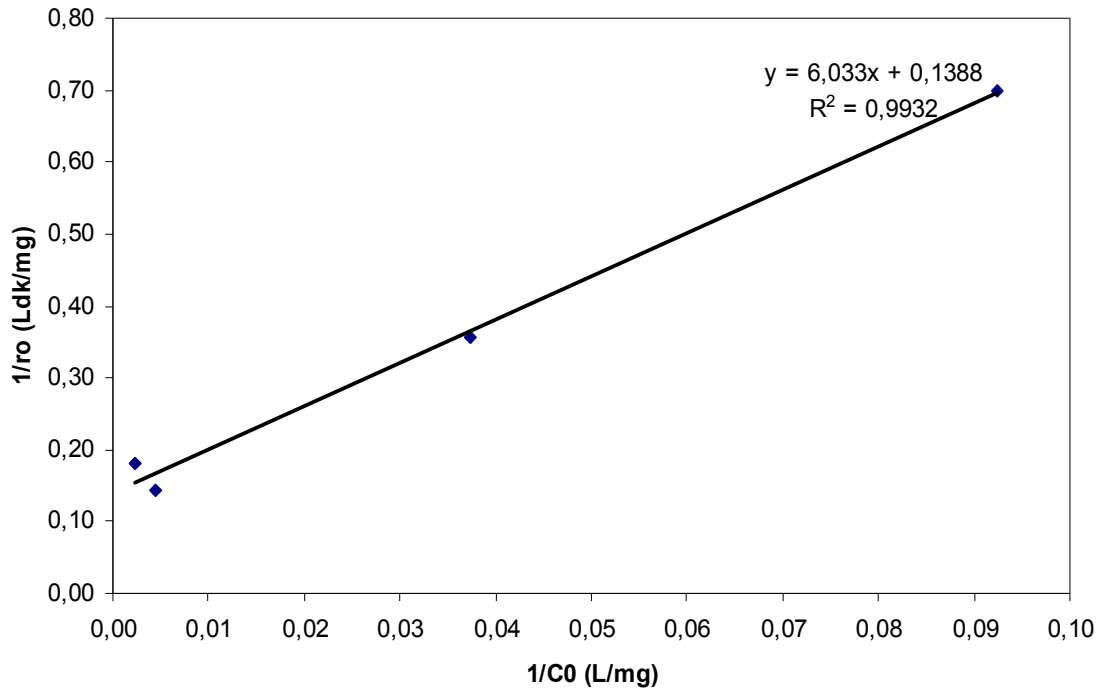
Çizelge 4.15'de farklı başlangıç boyarmadde derişimleri için hesaplanmış başlangıç hızları (r_0) ve yarılanma süreleri ($t_{1/2}$) verilmektedir. Şekil 4.31'de $1/C_0$ değerlerine karşı $1/r_0$ değerlerinin değişimi görülmektedir. Elde edilen doğrunun ($R^2=0.993$) kaymasından $k =$ tepkime hız sabiti = 7,205 mg/Ldk ve eğiminden $K_{L-H} =$ adsorpsiyon sabiti = 0,023 L/mg olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterminden elde ettiğimiz $K_a = 0,02193$ L/mg iken, Langmuir- Hinshelwood eşitliğinden elde ettiğimiz değer $K_{L-H} = 0,023$ L/mg olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik giderimden elde edilen K değeri adsorpsiyon izoterminden elde edilen değerden ($K_{L-H} = 1,049 K_a$) daha büyük çıkmıştır. Literatürde bu durumun nedeni şu şekilde açıklanmaktadır:

- i) Tepkime sadece katalizör yüzeyinde değil aynı zamanda çözelti yığnında da gerçekleşebilmektedir.
- ii) UV-ışınlaması TiO_2 yüzeyinin elektronik özelliklerini değiştirebilir, bu durumda adsorplayıcı bölgelerin özellikleri de değişmektedir.
- iii) Adsorpsiyon bölgelerinin sayısı tepkimeyi başlatacak kadar büyük olmayabilir. (Guettaı and Amar 2005b)

Görünür hız sabitinden yararlanılarak hesaplanan yarılanma süreleri çizelge 4.15’de görüldüğü gibidir. Boyarmadde derişimi arttıkça yarılanma süresi artmıştır. Bu durumun Everzol Black B’nin fotogiderimi sırasında oluşan ara ürünlerin boya molekülleri ile yarışarak TiO₂ yüzeyinde tutunmaya çalışmasından kaynaklandığı literatürde belirtilmektedir. (Guettaï and Amar 2005b)

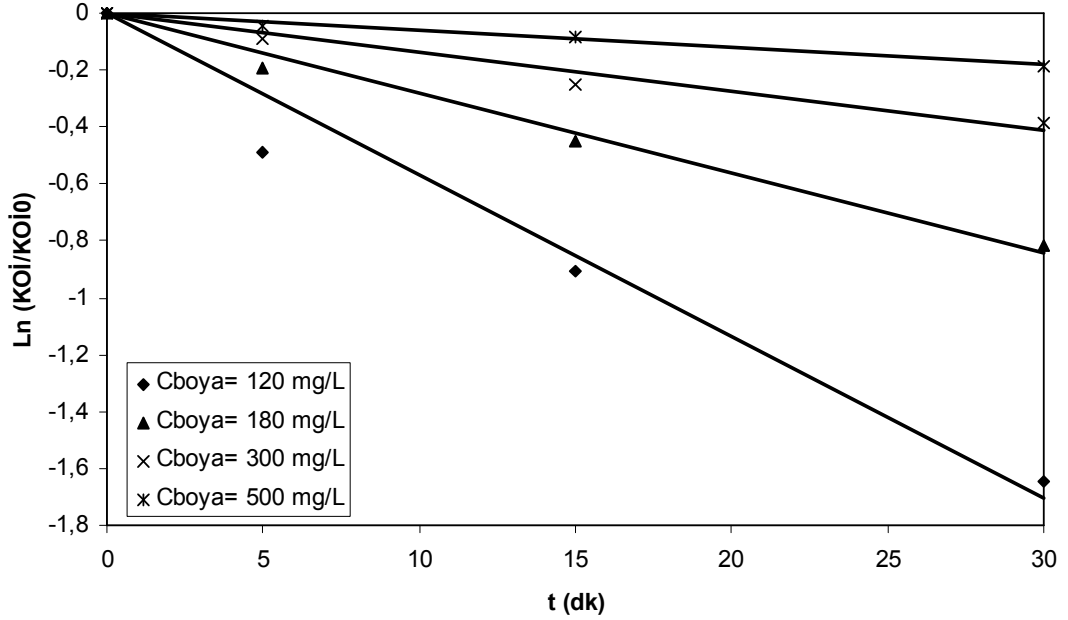
Çizelge 4.15 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde renk giderimi için r_0 ve $t'_{1/2}$ değerleri

C_{boya} (mg/L)	r_0 (mg/Ldk)	$t'_{1/2}$ (dk)
120	1,428	5,24
180	2,807	6,63
300	6,977	21,72
500	5,554	52,9



Şekil 4.31 $1/C_0$ değerlerine karşı $1/r_0$ değerlerinin değişimi

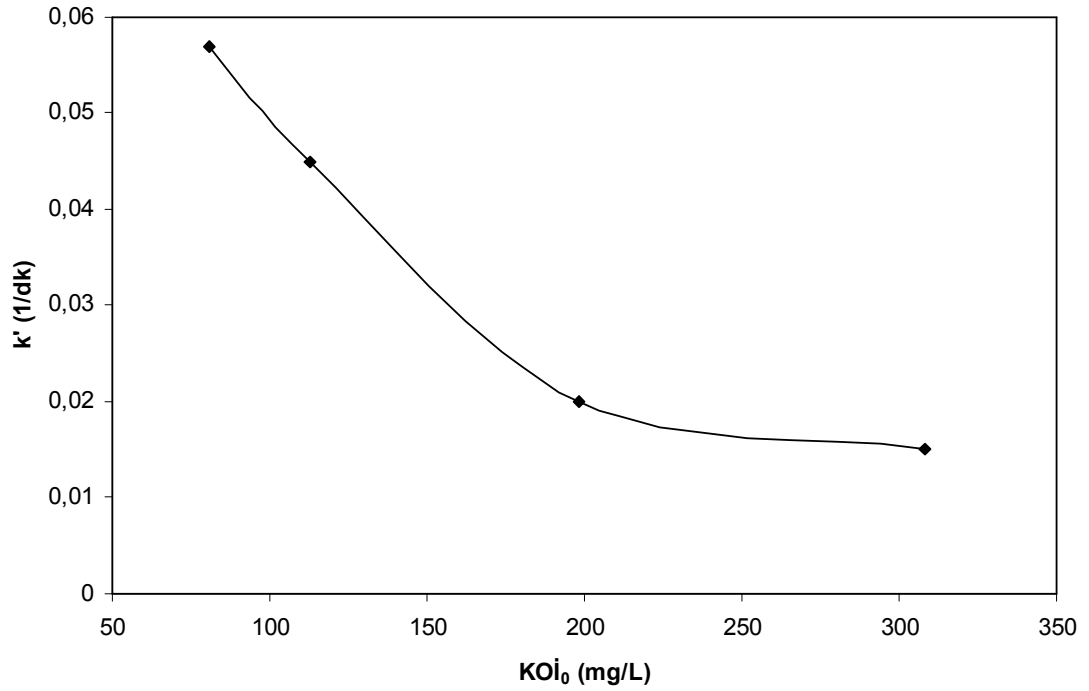
Başlangıç boyarmadde derişimi (C_{boya}) 120- 500 mg/L değerleri arasında değiştirilerek KOİ giderim kinetiği incelenmiştir. Boyarmadde derişimi arttıkça (KOİ değeri de artar) k' değerlerinde azalma gözlenmiştir (şekil 4.32, 4.33 ve çizelge 4.16).



şekil 4.32 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde zamana karşı $\text{Ln}(\text{KOİ}/\text{KOİ}_0)$ değerlerinin değişimi

Çizelge 4.16 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde KOİ giderimi için k' değerleri

KOİ ₀ (mg/L)	k' (1/dk)	R^2
81	0,0569	0,998
113	0,0394	0,988
198	0,028	0,975
308	0,0137	0,962



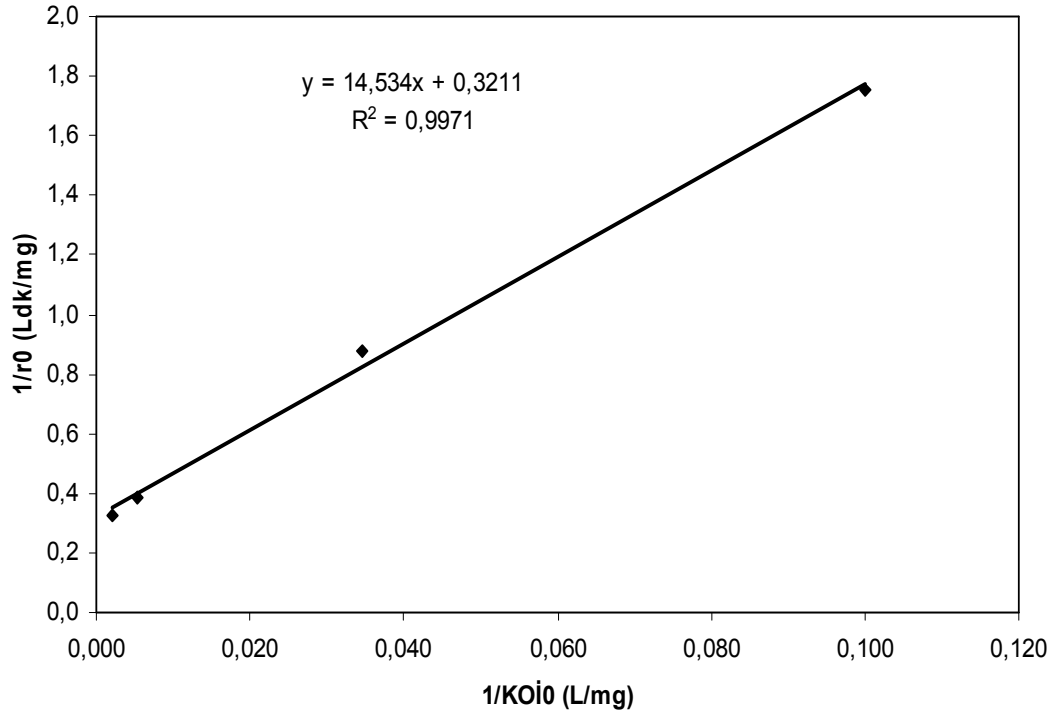
Şekil 4.33 Başlangıç boyarmadde derişimine bağlı olarak KOİ₀ değerinin değişimi ile k' değerlerinin değişimi

Çizelge 4.17'de farklı KOİ₀ değerleri için hesaplanmış başlangıç hızları (r_0) ve yarılanma süreleri ($t'_{1/2}$) verilmektedir. Şekil 4.34'de $1/KOİ_0$ değerlerine karşı $1/r_0$ değerlerinin değişimi görülmektedir. Elde edilen doğrunun ($R^2=0.995$) kaymasından $k =$ tepkime hız sabiti = 3,114 mg/Ldk ve eğiminden $K_{L-H} =$ adsorpsiyon sabiti = 0,0221 L/mg olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.17 Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde KOİ giderimi için r_0 ve $t'_{1/2}$ değerleri

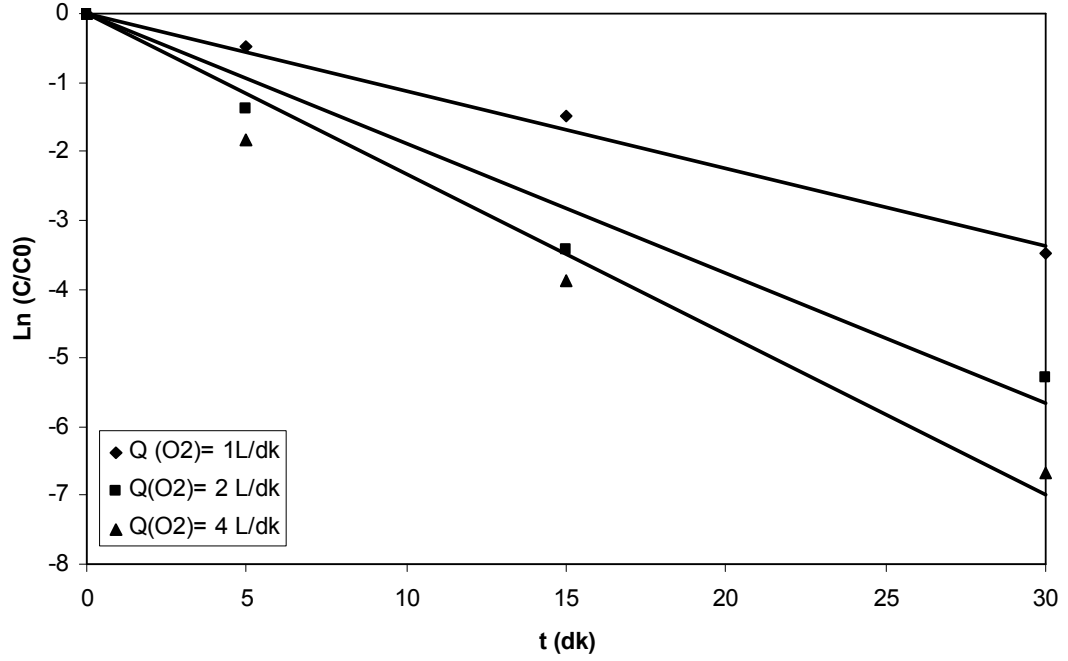
KOİ₀ (mg/L)	r_0 (mg/Ldk)	$t'_{1/2}$ (dk)
81	0,569	12,179
113	0,985	17,589
198	2,055	50,584
308	1,879	113,606

Görünür hız sabiti değerlerinden yararlanılarak hesaplanan yarılanma süreleri çizelge 4.17'de görüldüğü gibidir. Boyarmadde derişimi arttıkça KOİ değeri arttığı için yarılanma süresinde de artış gözlenmiştir. Ayrıca renk giderimi için hesaplanan yarılanma süreleriyle karşılaştırıldığında KOİ derişiminin daha uzun sürede yarılandığı belirlenmiştir. Renk giderim mekanizması çok daha kolay ve hızlıdır, ancak kimyasal oksijen ihtiyacı hem renkli hem de rengi giderilmiş moleküllerde yüksek olduğundan KOİ giderimi daha zor gerçekleşmektedir.



Şekil 4.34 1/KOİ₀ değerlerine karşı 1/r₀ değerlerinin değişimi

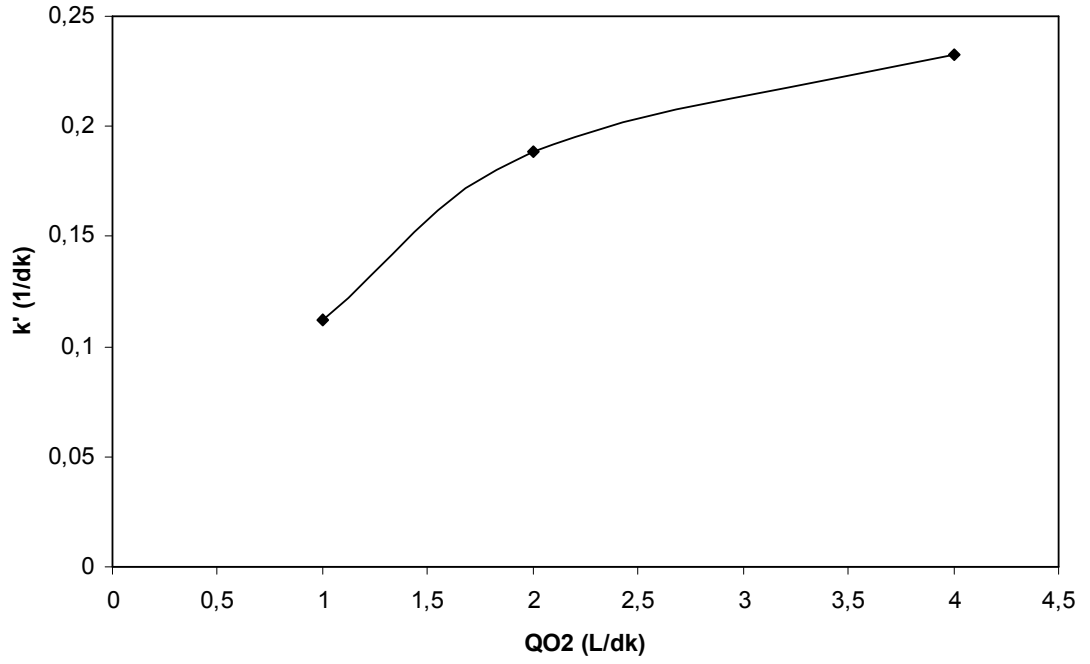
Farklı oksijen akış hızları (Q_{O_2}) için şekil 4.35'deki doğruların eğimlerinden renk giderimi için hesaplanan k' değerleri çizelge 4.18'de verilmektedir. Q_{O_2} arttıkça giderimin artması nedeniyle k' değerleri de artmış ve 4 L/dk akış hızında en yüksek değer 0.2329 1/dk olarak belirlenmiştir (şekil 4.36). Fakat 2 ve 4 L/dk akış hızlarında benzer renk ve KOİ giderimi elde edildiğinden, optimum değer 2 L/dk olarak belirlenmiştir.



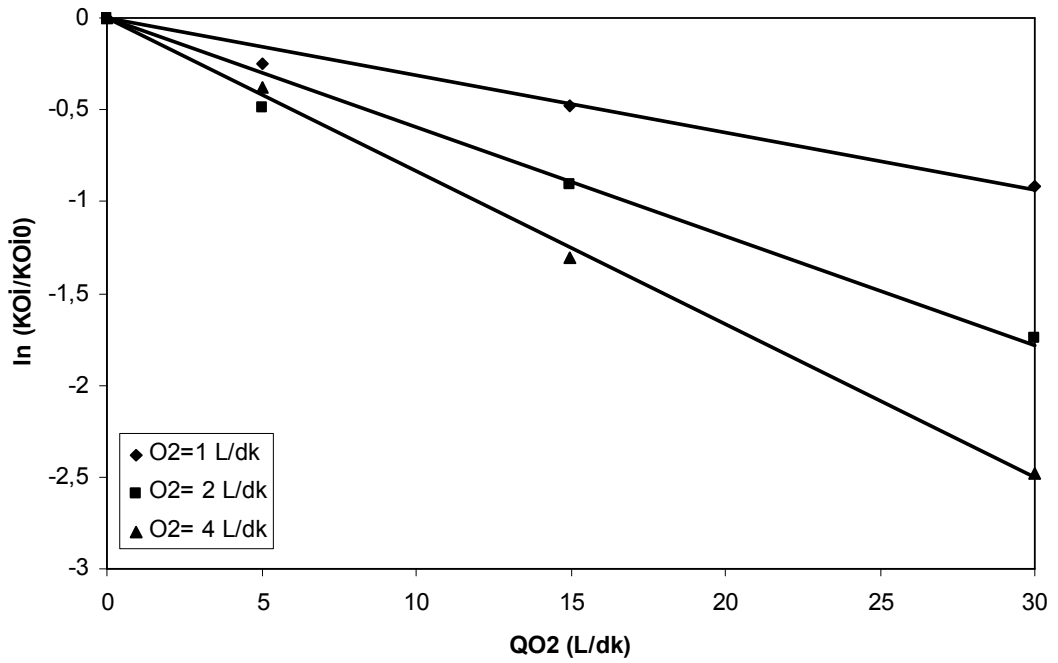
Şekil 4.35 Farklı Q_{O_2} değerlerinde renk giderimi için zamana karşı $\ln (C/C_0)$ değerlerinin değişimi

Çizelge 4.18 Farklı Q_{O_2} değerlerinde akış hızında renk giderimi için bulunan k' değerleri

Q_{O_2} (L/dk)	k' (1/dk)	R^2
1	0,1123	0,993
2	0,1886	0,956
4	0,2329	0,972

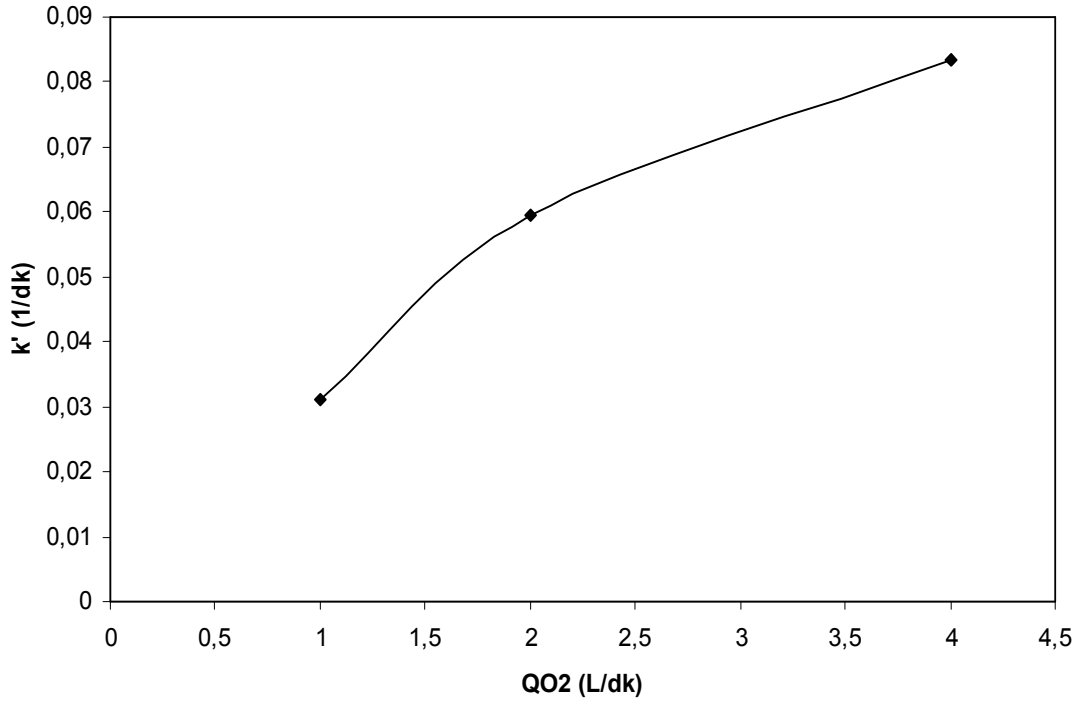


Şekil 4.36 Q_{O2} değişimi ile renk giderimi için hesaplanmış k' değerlerinin değişimi



Şekil 4.37 Farklı Q_{O2} değerlerinde KOİ giderimi için zamana karşı Ln (KOİ/KOİ₀) değerleri

Farklı oksijen akış hızları için şekil 4.37'deki doğruların eğimlerinden KOİ giderimi için hesaplanan k' değerleri çizelge 4.19'da verilmektedir. Oksijen akış hızı arttıkça giderimin artması nedeniyle k' değerleri de artmış ve 4 L/dk akış hızında en yüksek değer 0.0835 1/dk olarak belirlenmiştir. Q_{O_2} arttıkça KOİ giderimi için elde edilen k' değerinin değişimi şekil 4.39'da daha net olarak görülmektedir.

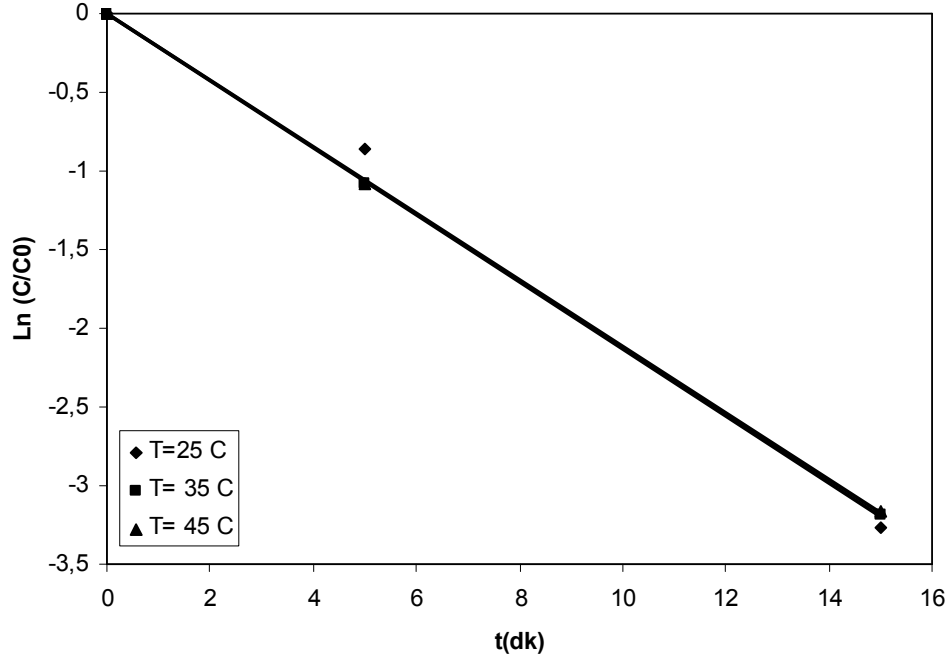


Şekil 4.38 Farklı Q_{O_2} değerlerinde KOİ giderimi için bulunmuş k' değerlerinin değişimi

Çizelge 4.19 Farklı Q_{O_2} değerlerinde KOİ giderimi için elde edilen k' değerleri

Q_{O_2} (L/dk)	k' (1/dk)	R^2
1	0,0312	0,979
2	0,0594	0,977
4	0,0835	0,999

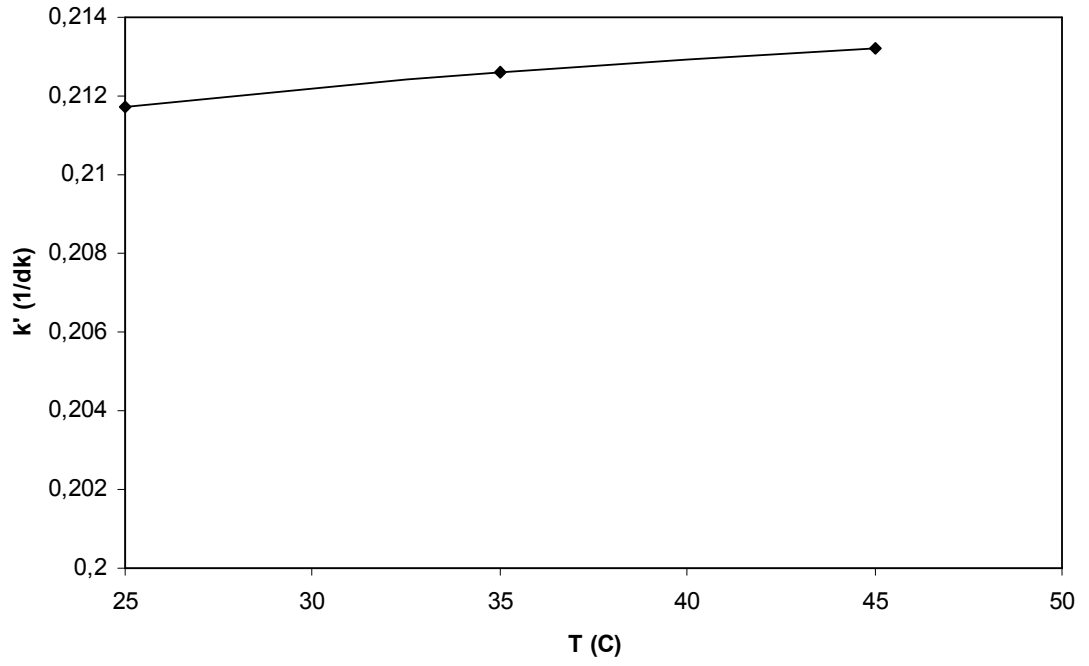
Sıcaklık değişimi ile renk giderim kinetiğinin değişimini incelemek için 25, 35 ve 45°C değerleri arasında çalışılmış ve renk giderimi için en yüksek k' değeri 45°C 'da 0.2132 1/dk (çizelge 4.20) olarak bulunmuştur. Fakat sıcaklıktaki artış giderimde çok büyük değişikliklere neden olmamıştır ve bu nedenle optimum sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir. Bu durum k' değerlerinden de çok net bir şekilde görülmektedir (şekil 4.40).



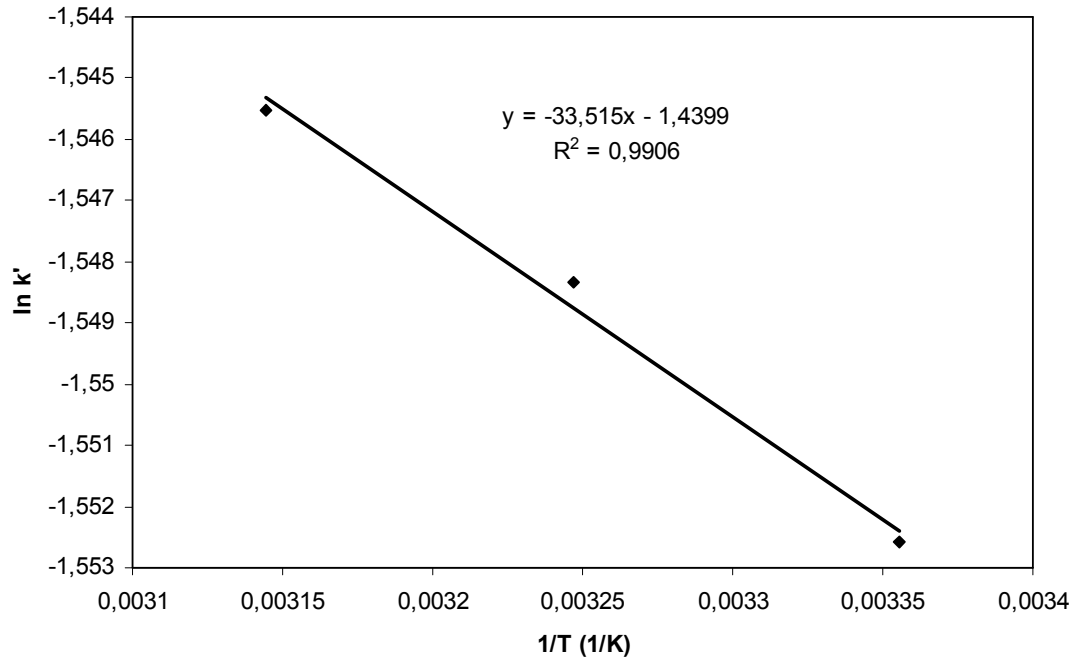
Şekil 4.39 Farklı sıcaklıklarda renk giderimi için zamanla Ln (C/C₀) değerlerinin değişimi

Çizelge 4.20 Farklı sıcaklıklarda renk giderimi için hesaplanan k' değerleri

T (°C)	k' (1/dk)	R ²
25	0,2117	0,992
35	0,2126	0,999
45	0,2132	0,999



Şekil 4.40 Renk giderimi için bulunmuş k' değerlerinin sıcaklıkla değişimi

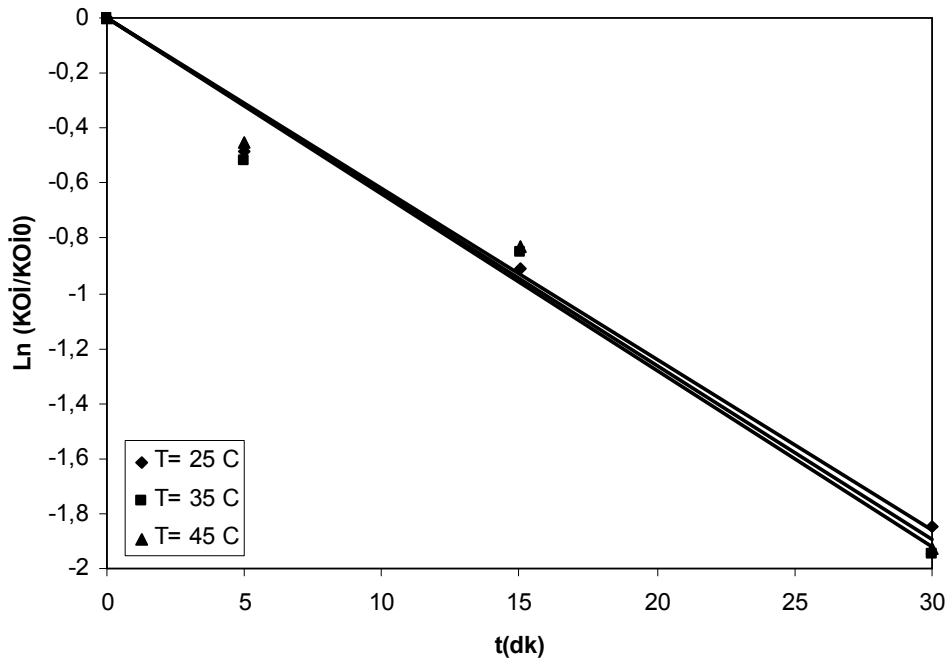


Şekil 4.41 Renk giderimi için 1/T değerlerine karşı ln k' değerlerinin değişimi

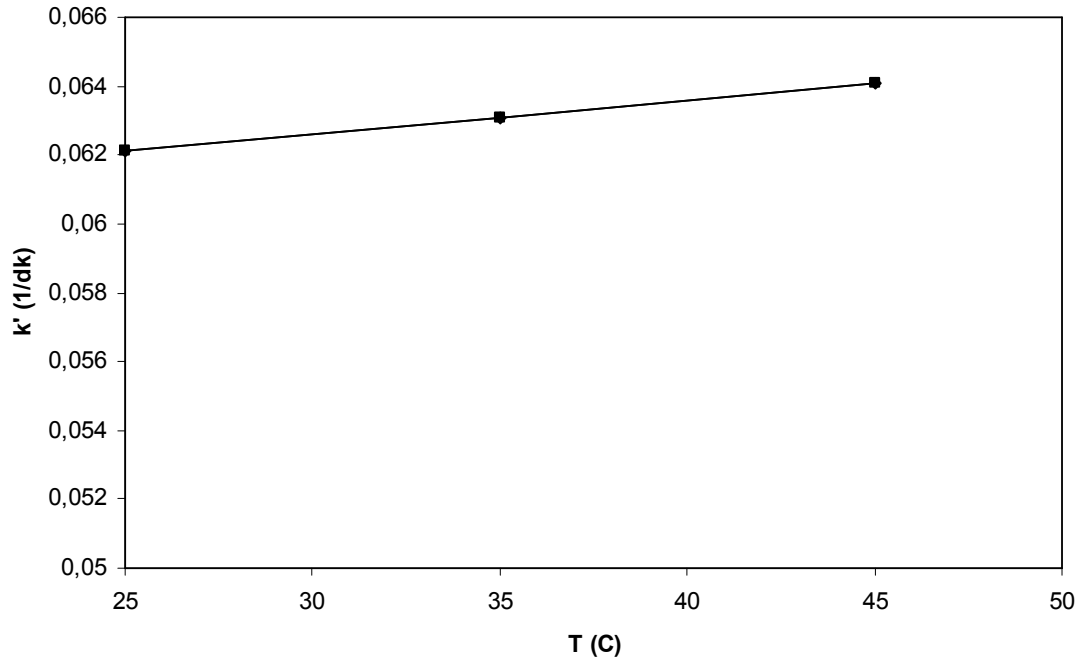
$$\ln k' = \ln A - E_a/RT \quad (4.25)$$

Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş k' değerleri kullanılarak, $1/T$ 'ye karşı $\ln k'$ grafiği çizilmiş (şekil 4.41) ve eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) 0.279 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bulunan aktivasyon enerjisi çok düşüktür, bu da tepkimenin çok hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun yanında bu değer; katalizör türü, boyarmaddenin yapısı v.b. pek çok parametreye bağlı olduğu için her sistemde farklılık gösterebilmektedir.

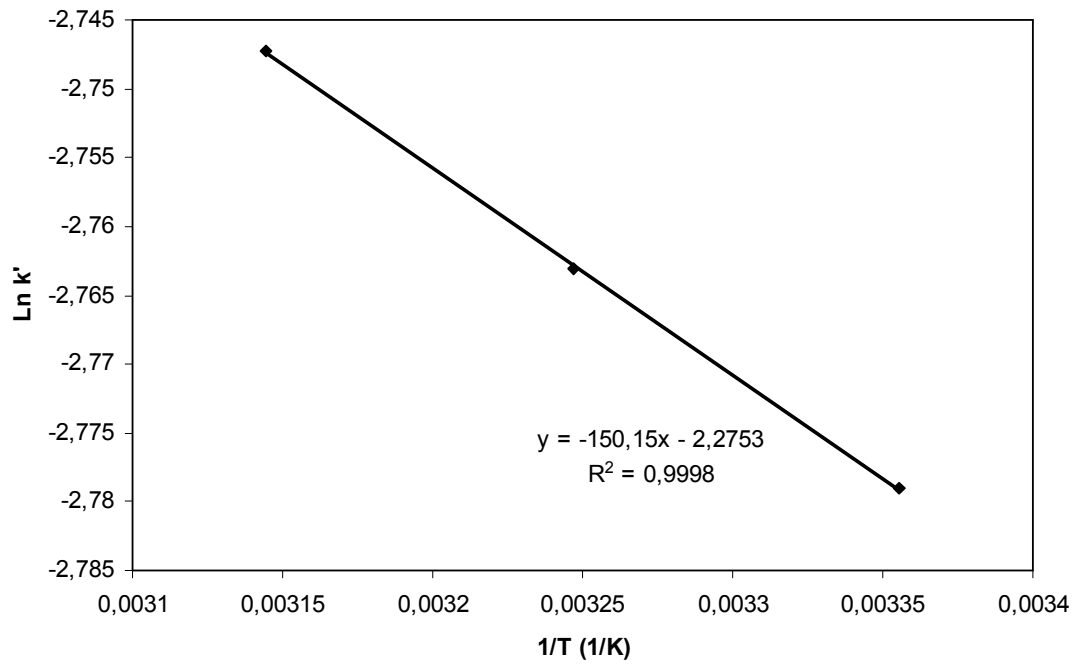
Şekil 4.42'nin eğiminden yararlanarak belirlenen k' değerleri çizelge 4.21'de yer almaktadır. KOİ giderimi için en yüksek k' değeri (0.061 1/dk) 45°C'da elde edilmiştir. Sıcaklığın değişimi ile k' değerlerinin değişimi şekil 4.43'de daha net olarak görülmektedir.



Şekil 4.42 Farklı sıcaklıklarda zamana karşı $\ln (KOİ/KOİ_0)$ değerlerinin değişimi



Şekil 4.43 Sıcaklık değişimi ile KOİ giderimi için belirlenen k' değerlerinin değişimi



Şekil 4.44 1/T ile Ln k' değerinin değişimi

Çizelge 4.21 Farklı sıcaklıklarda KOİ giderimi için belirlenmiş k' değerleri

T(°C)	k' (1/dk)	R ²
25	0,0621	0,983
35	0,0631	0,974
45	0,0641	0,984

Sıcaklık değişiminin KOİ giderim kinetiğine etkisini incelemek amacıyla renk giderim hesaplamalarına benzer işlemler yapılmış ve aktivasyon enerjisi (Ea) 1,248 kJ/mol olarak (şekil 4.44 ve çizelge 4.21) hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi renk giderimi için gerekli aktivasyon enerjisi KOİ giderimi için gerekli olandan düşüktür. Çünkü boyarmaddenin rengi giderilirken renksiz ara ürünler oluşmakta ve bu ara ürünler kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin daha uzun sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır. Yani KOİ giderimi renk giderimine göre daha uzun sürede ve daha zor gerçekleşmektedir (Guettaï and Amar 2005b).

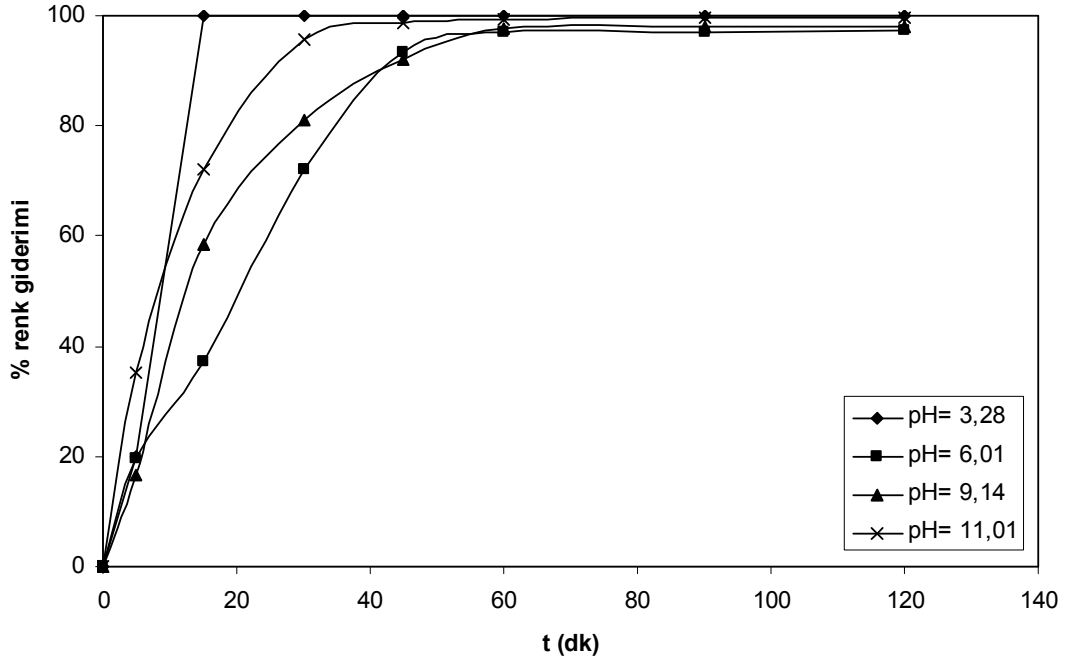
4.3 Katalizör Olarak TAC/TiO₂'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu

Bu bölümde katalizör olarak TAC/TiO₂'nin kullanıldığı sistemde fotokatalitik oksidasyonla Everzol Black B'nin renk giderimine etki eden parametreler incelenmiştir.

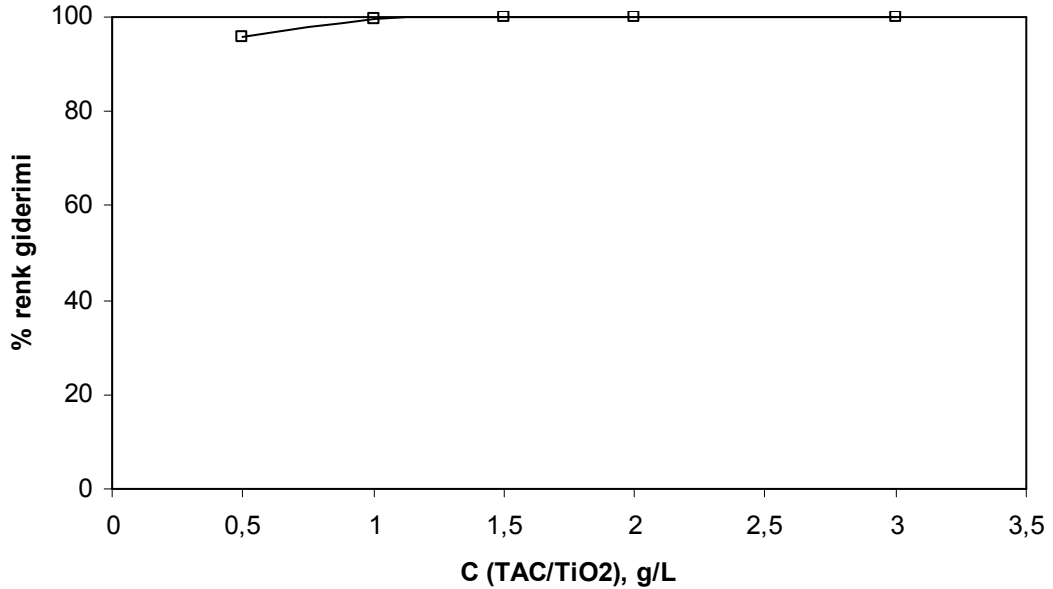
Bölüm 4.2.1.2'de de anlatıldığı gibi katalizörün yüzey özellikleri üzerinde tepkime ortamının pH'ı çok önemli etkiye sahiptir. Çünkü fotokatalitik giderim tepkimesi katalizörün yüzeyinde gerçekleşmekte ve hidroksil radikallerinin üretiminde pH önemli rol oynamaktadır.

Renk giderimi üzerine pH'ın etkisini belirlemek amacıyla pH değerleri 3-11 arasında değiştirilerek çalışılmıştır. Boyarmadde derişimi 120 mg/L, katalizör derişimi 1 g/L ve işlem süresi 120 dk'dır. Şekil 4.45'de görüldüğü gibi, pH 3.28 iken % 100 renk giderimi ile en yüksek değer elde edilmiştir. pH 11.01'de ise 2. en iyi renk giderimi

gözenmiştir. Yüksek pH değerlerinde iyi renk giderimi gözlenmesinin nedeni, katalizörün yapısal özellikleri ve boyarmaddeyle etkileşiminden kaynaklanabilmektedir.



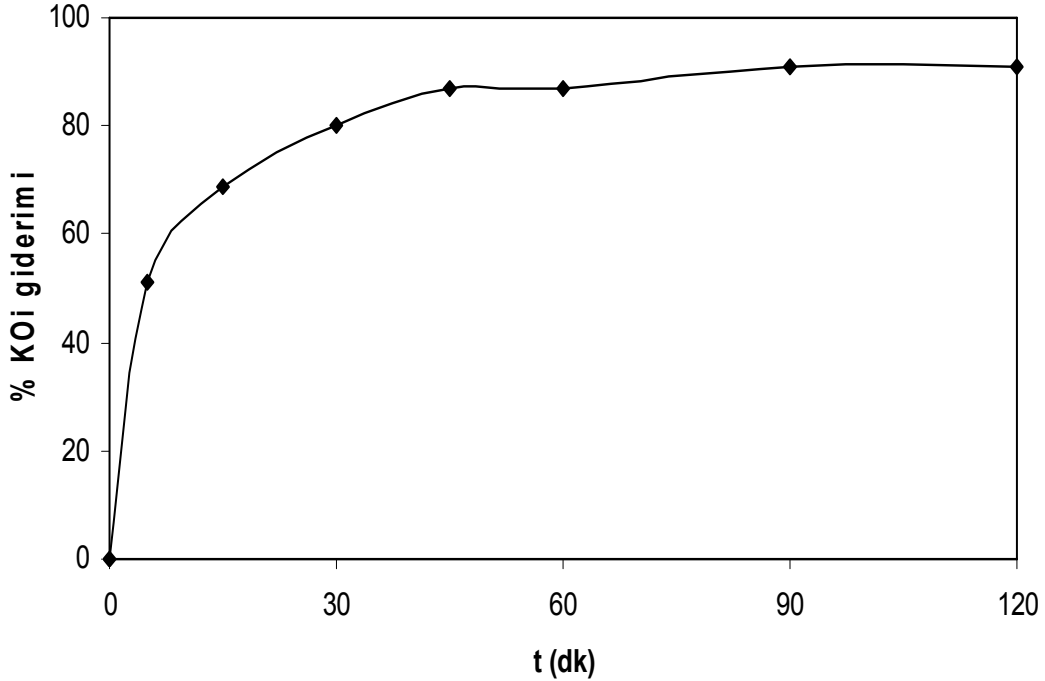
Şekil 4.45 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'ın etkisi
($C_{\text{boya}} = 120 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{TAC/TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$, $Q_{\text{O}_2} = 2 \text{ L/dk}$)



Şekil 4.46 Everzol Black B'nin renk giderimine TAC/TiO₂ derişiminin etkisi
($C_{\text{boya}} = 120 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $Q_{\text{O}_2} = 2 \text{ L/dk}$)

Renk giderimine katalizör derişiminin etkisini incelemek amacıyla 0,5-3 g/L aralığında çalışılmıştır. Şekil 4.46'dan da görüldüğü gibi 1 g/L katalizör derişiminde % 100 renk giderimi gerçekleşmiştir ve bu nedenle optimum katalizör derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir. Bu değerin üzerindeki derişimde giderimde değışiklik gözlenmemiştir.

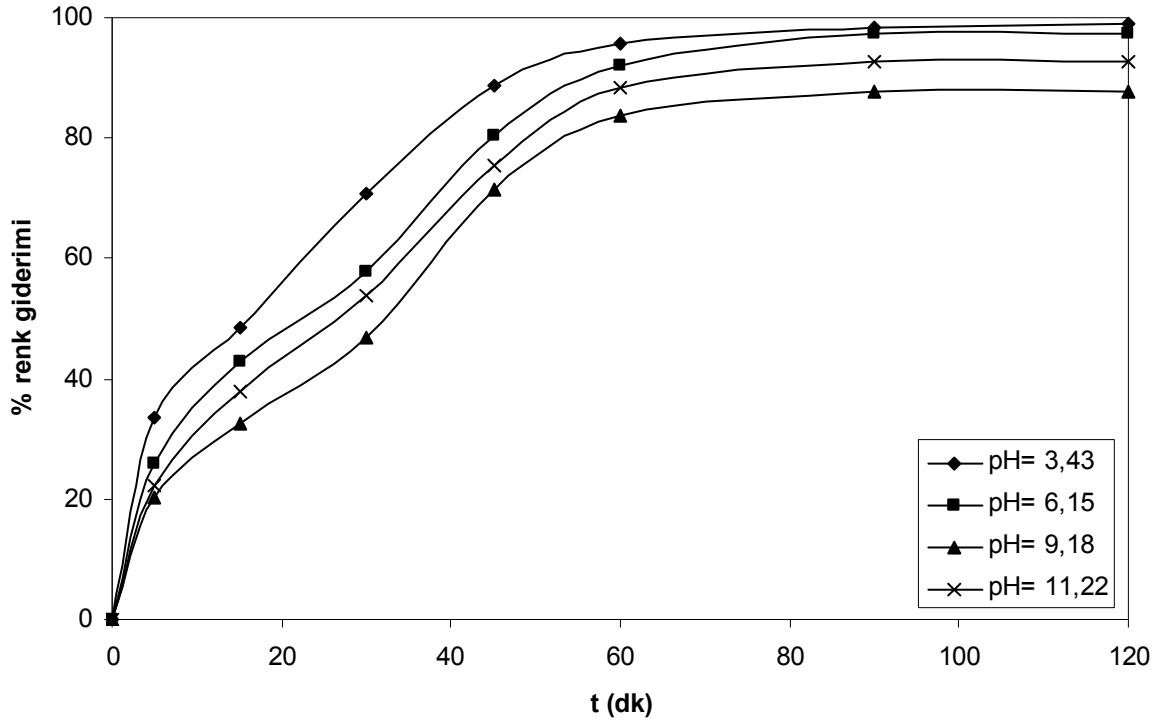
Optimum katalizör derişimi (1 g/L) ve pH (3) belirlendikten sonra bu koşullarda KOİ giderimi incelenmiştir. TAC/TiO₂ katalizörü için, 120 mg/L boyarmadde derişiminde % 91.11 KOİ giderimi ile en yüksek giderim elde edilmiştir (şekil 4.47). Aktif karbon yardımcı (destek)-adsorbent olarak kullanıldığında daha çok kirleticinin katalizör yüzeyinde tutulabilmesi ve böylece daha kolay oksitlenmesinden dolayı giderim verimi artmıştır.



Şekil 4.47 Everzol Black B'nin KOİ gideriminin zamanla değışimi
(C_{boya}=120 mg/L, T=25 °C, pH =3, Q_{O₂}= 2 L/dk, C_{TAC/TiO₂} = 1 g/L)

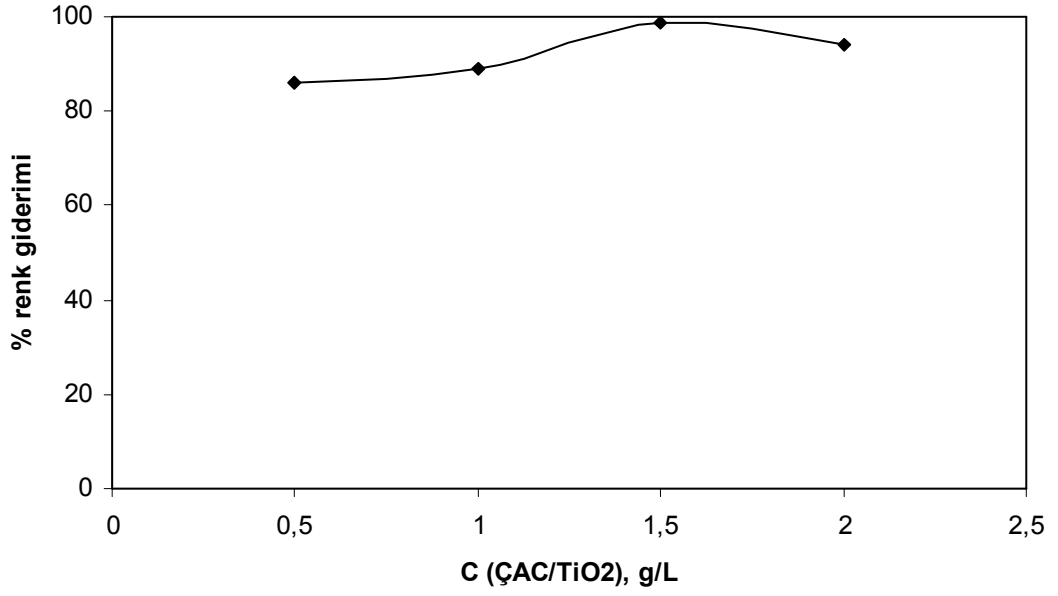
4.4 Katalizör Olarak ÇAC/TiO₂'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu

Renk giderimi üzerine pH'nin etkisini belirlemek amacıyla pH değerleri 3-11 arasında değiştirilerek çalışılmıştır. Boyarmadde derişimi 120 mg/L, katalizör derişimi 1.5 g/L ve işlem süresi 120 dk'dır. pH 3.43, 6.15, 9.18 ve 11.22 için renk giderimleri sırasıyla % 98.92, 97.5, 87.86 ve 92.55 olarak belirlenmiştir (şekil 4.48). Optimum pH en yüksek renk gideriminin gözleendiği 3.43'dür.



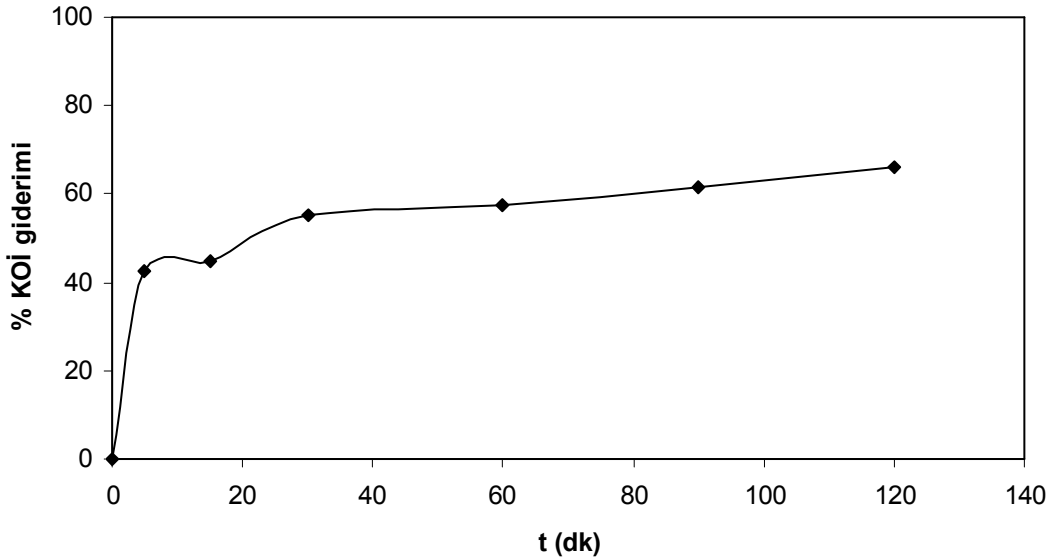
Şekil 4.48 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'nin etkisi
($C_{\text{boya}} = 120 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{ÇAC/TiO}_2} = 1.5 \text{ g/L}$, $Q_{\text{O}_2} = 2 \text{ L/dk}$)

Renk giderimine katalizör derişiminin etkisini incelemek amacıyla 0.5 - 2 g/L aralığında çalışılmıştır. Katalizör derişimi 0.5, 1, 1.5 ve 2 g/L için sırasıyla % 86.16, 89, 98.92 ve 94.12 renk giderimi elde edilmiştir. Şekil 4.49'dan da görüldüğü gibi 1.5 g/L katalizör derişiminde % 98.919 renk giderimi gerçekleşmiş ve bu nedenle optimum katalizör derişimi 1.5 g/L olarak belirlenmiştir. Bu değer üzerindeki derişimde renk giderimde çok büyük değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.49 Everzol Black B'nin renk giderimine ÇAC/TiO₂ derişiminin etkisi
(C_{boya}=120 mg/L, T=25 °C, pH =3, Q_{O₂}= 2 L/dk)

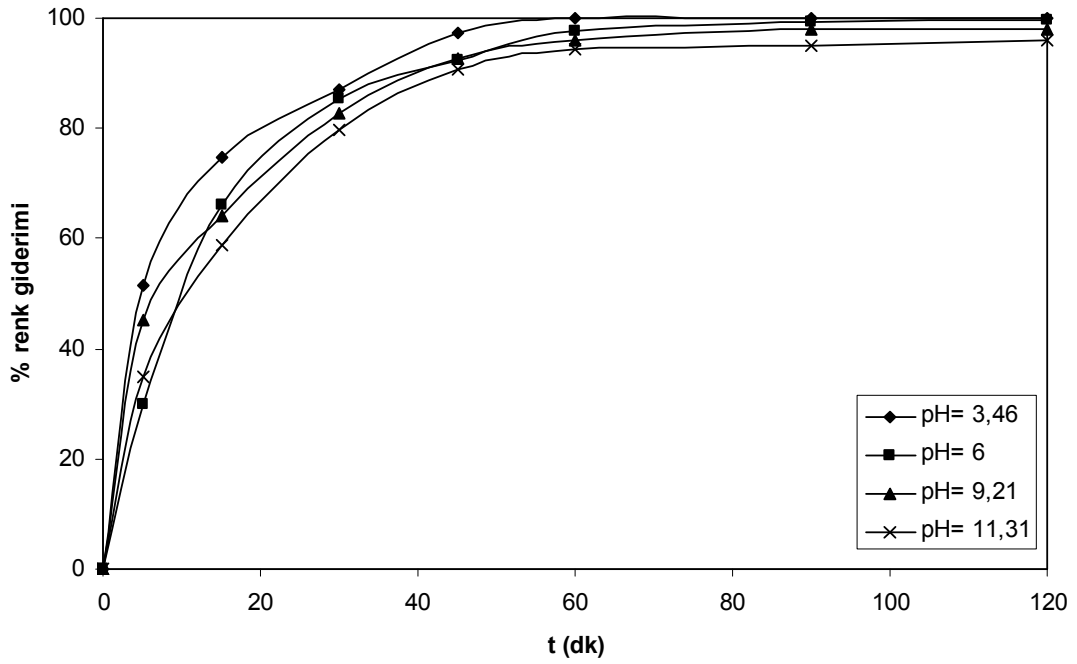
Optimum katalizör derişimi (1,5 g/L) ve pH (3) belirlendikten sonra bu koşullarda KOİ giderimi incelenmiştir. ÇAC/TiO₂ katalizörü için, 120 mg/L boyarmadde derişiminde % 66 KOİ giderimi elde edilmiştir (şekil 4.50).



Şekil 4.50 Everzol Black B'nin KOİ gideriminin zamanla değişimi
(C_{boya}=120 mg/L, T=25 °C, pH =3, Q_{O₂}= 2 L/dk, C_{ÇAC/TiO₂} = 1.5 g/L)

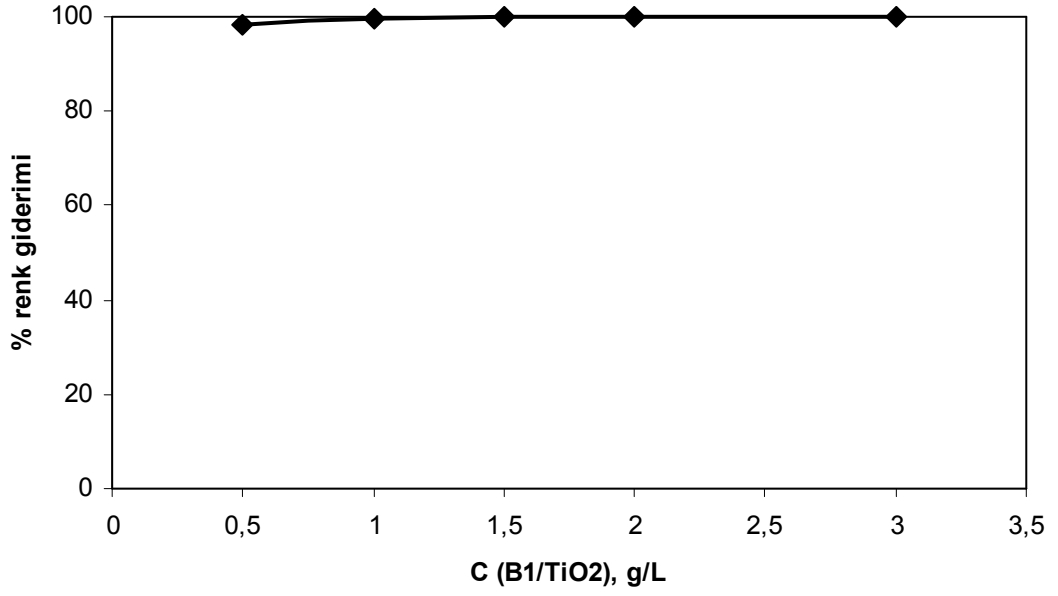
4.5 Katalizör Olarak B_1/TiO_2 'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu

Renk giderimi üzerine pH'nin etkisini belirlemek amacıyla pH değerleri 3 - 11 arasında değiştirilerek çalışılmıştır. Boyarmadde derişimi 120 mg/L, katalizör derişimi 1 g/L ve işlem süresi 120 dk'dır. pH 3.46, 6, 9.21 ve 11.31 için renk giderimleri sırasıyla % 100, 99.65, 98.12 ve 96.14 olarak belirlenmiştir (şekil 4.51). Optimum pH en yüksek renk gideriminin gözlendiği 3.46'dır.



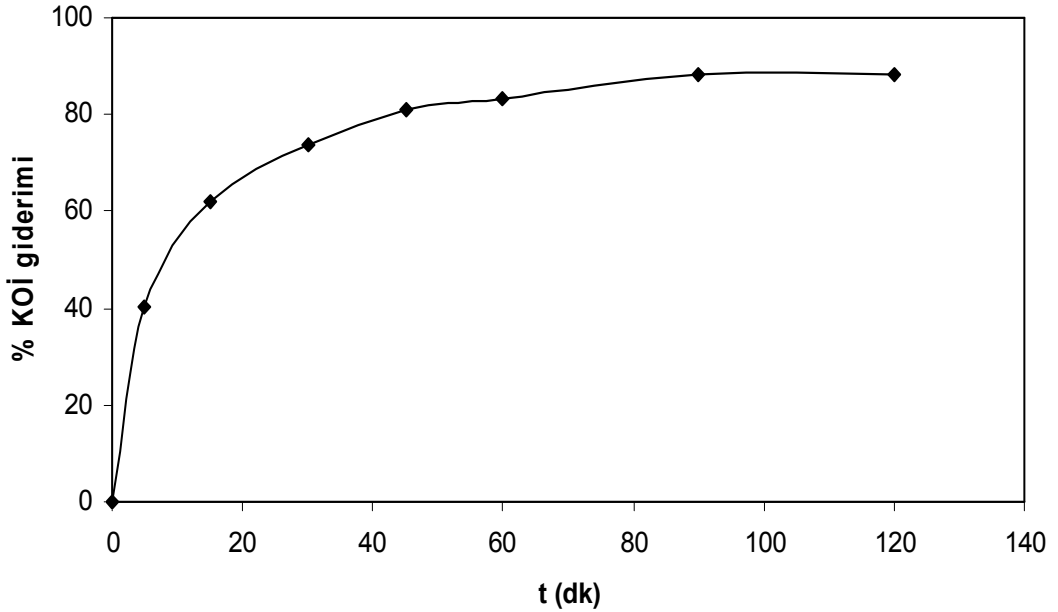
Şekil 4.51 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'nin etkisi
($C_{\text{boya}}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $C_{B_1/TiO_2}=1$ g/L, $Q_{O_2}=2$ L/dk)

Renk giderimine katalizör derişiminin etkisini incelemek amacıyla 0.5 - 2 g/L aralığında çalışılmıştır. Katalizör derişimi 0.5, 1, 1.5, 2 ve 3 g/L için sırasıyla % 98.1, 100, 100, 100 ve 100 renk giderimi elde edilmiştir. Şekil 4.52'den de görüldüğü gibi 1 g/L katalizör derişiminde % 100 renk giderimi gerçekleşmiş, daha fazla katalizör ilavesi ile değişiklik gözlenmemiştir ve bu nedenle optimum katalizör derişimi 1 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.52 Everzol Black B'nin renk giderimine B₁/TiO₂ derişiminin etkisi
(C_{boya}=120 mg/L, T=25 °C, pH =3, Q_{O₂}= 2 L/dk)

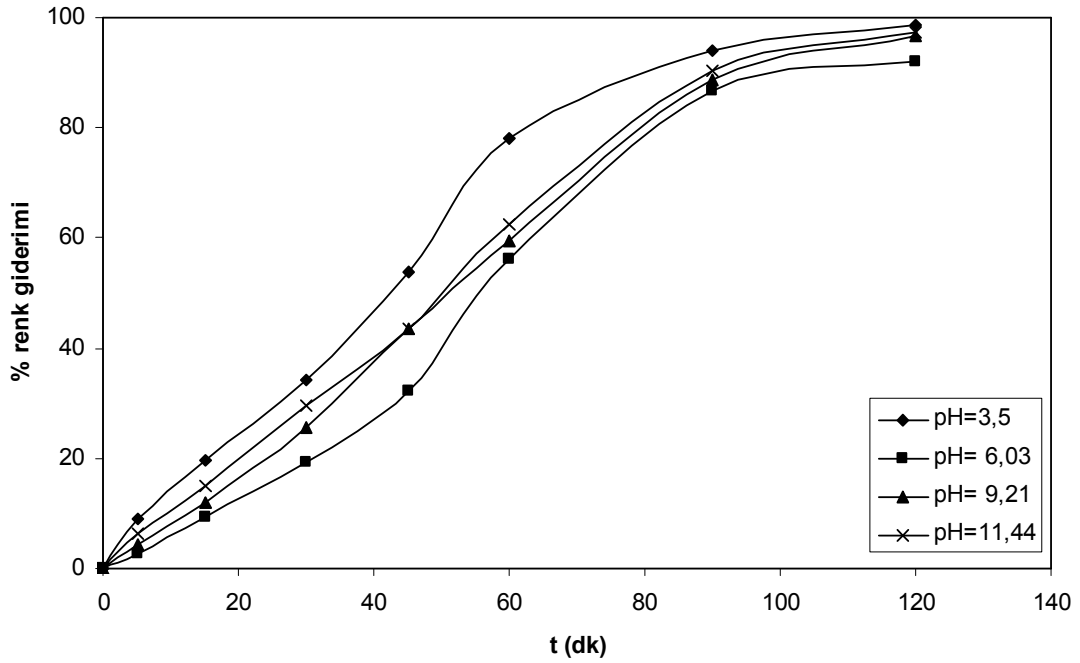
Optimum katalizör derişimi (1 g/L) ve pH (3) belirlendikten sonra bu koşullarda KOİ giderimi incelenmiştir. B₁/TiO₂ katalizörü için, 120 mg/L boyarmadde derişiminde % 88.09 KOİ giderimi elde edilmiştir (şekil 4.53).



Şekil 4.53 Everzol Black B'nin KOİ gideriminin zamanla değişimi
(C_{boya} =120 mg/L, T=25 °C, pH =3, Q_{O₂}= 2 L/dk, C_{B₁/TiO₂} = 1 g/L)

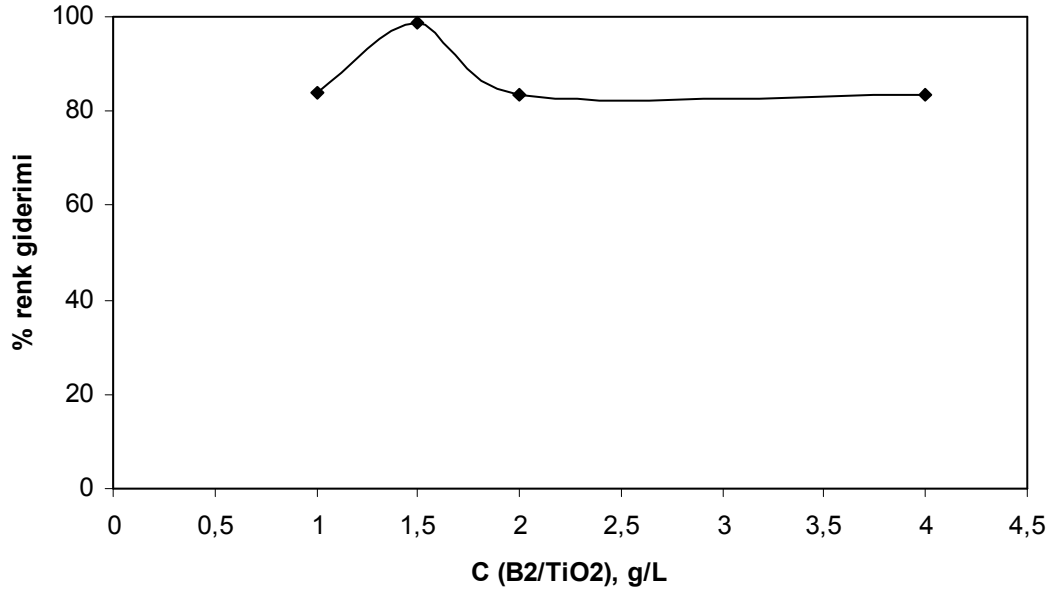
4.6 Katalizör Olarak B₂/TiO₂'nin Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu

Renk giderimi üzerine pH'nin etkisini belirlemek amacıyla pH değerleri 3-11 arasında değiştirilerek çalışılmıştır. Boyarmadde derişimi 120 mg/L, katalizör derişimi 1.5 g/L ve işlem süresi 120 dk'dır. pH 3.5, 6.03, 9.21 ve 11.44 için renk giderimleri sırasıyla % 98.55, 91.92, 96.74 ve 97.32 olarak belirlenmiştir (şekil 4.54). Optimum pH en yüksek renk gideriminin gözlendiği 3.5'dir.



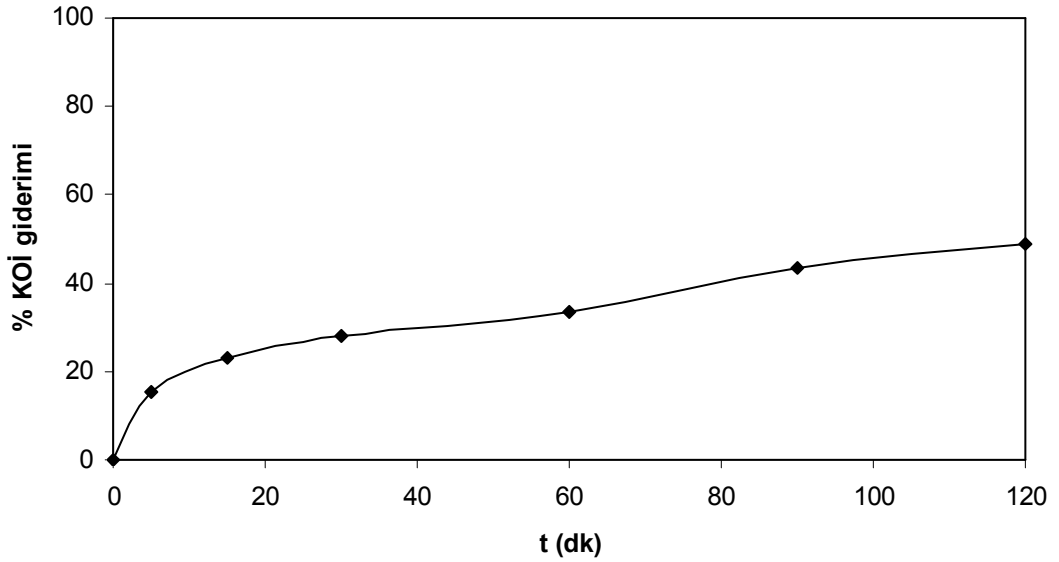
Şekil 4.54 Everzol Black B'nin renk giderimine pH'nin etkisi
(C_{boya} =120 mg/L, T=25 °C, C_{B₂/TiO₂} = 1.5 g/L, Q_{O₂}= 2 L/dk)

Renk giderimine katalizör derişiminin etkisini incelemek amacıyla 1 - 4 g/L aralığında çalışılmıştır. Katalizör derişimi 1, 1.5, 2 ve 4 g/L için sırasıyla % 84.06, 98.55, 83.4 ve 83.4 renk giderimi elde edilmiştir. Şekil 4.55'den de görüldüğü gibi 1.5 g/L katalizör derişiminde % 98.55 renk giderimi gerçekleşmiş, daha fazla katalizör ilavesi renk giderimini olumlu yönde etkilememiştir.



Şekil 4.55 Everzol Black B'nin renk giderimine B₂/TiO₂ derişiminin etkisi
(C_{boya}=120 mg/L, T=25 °C, pH =3, Q_{O₂}= 2 L/dk)

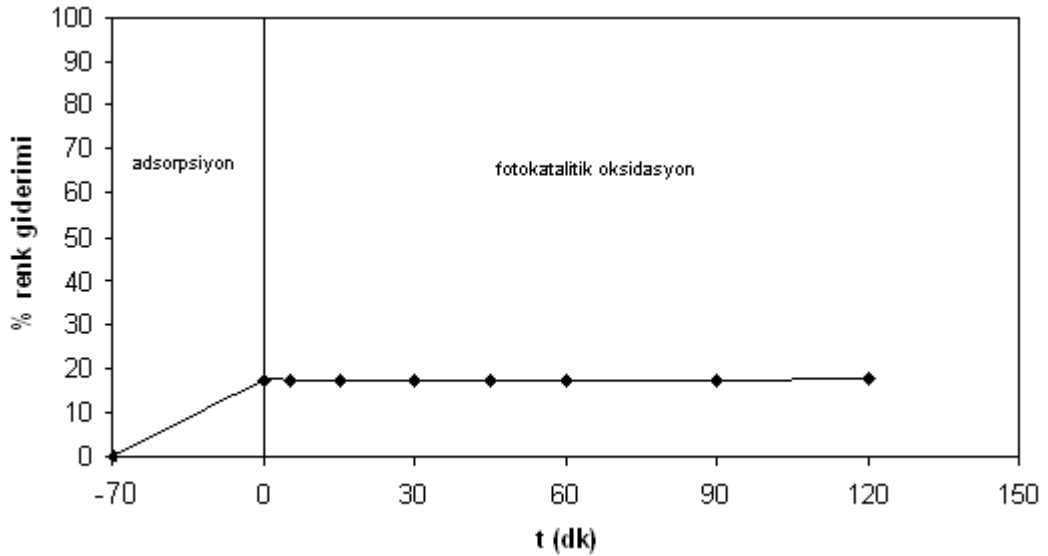
Optimum katalizör derişimi (1.5 g/L) ve pH (3) belirlendikten sonra bu koşullarda KOİ giderimi incelenmiştir. B₂/TiO₂ katalizörü için, 120 mg/L boyarmadde derişiminde % 49 KOİ giderimi elde edilmiştir (şekil 4.56).



Şekil 4.56 Everzol Black B'nin KOİ gideriminin zamanla değişimi
(C_{boya} =120 mg/L, T=25 °C, pH =3, Q_{O₂}= 2 L/dk, C_{B₂/TiO₂} = 1.5 g/L)

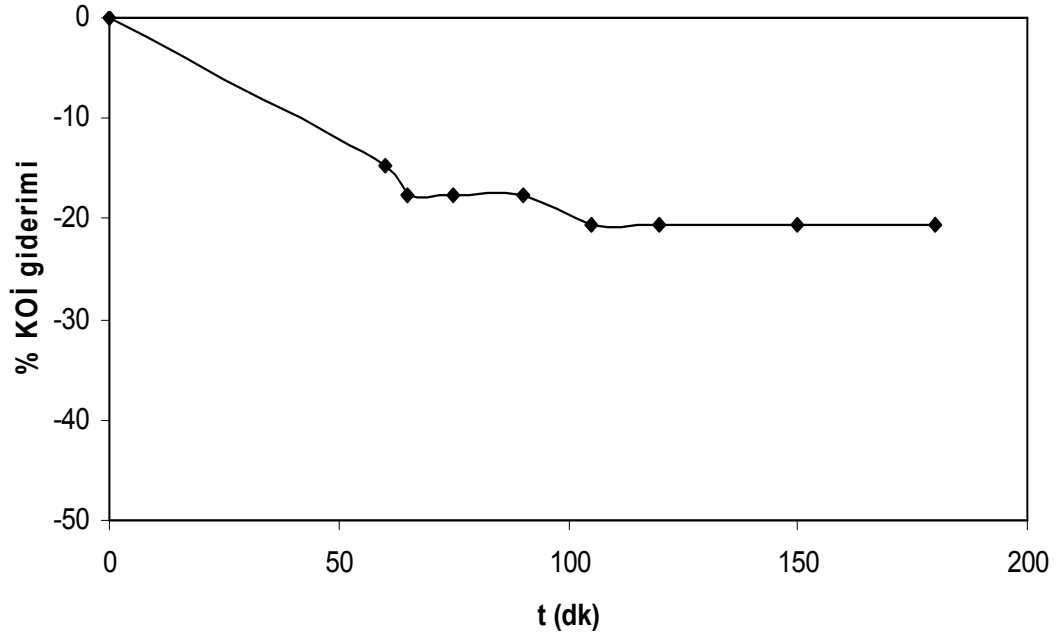
4.7 Katalizör Olarak Kırmızı Çamurun Kullanıldığı Sistemde Everzol Black B'nin Fotokatalitik Oksidasyonu

40 g/L kırmızı çamurla yapılan fotokatalitik oksidasyon deneyi sonucunda ihmal edilebilir bir renk giderimi (% 0.35) gözlenirken, kimyasal oksijen ihtiyacının % 20.6 arttığı gözlenmiştir (şekil 4.57 ve 4.58). Kırmızı çamurun bir atık olmasından dolayı sistemin kimyasal oksijen ihtiyacını arttırdığı düşünülmektedir. Ayrıca % 17 adsorpsiyon gözlenirken, fotokatalitik oksidasyonda giderim gözlenmemesinin, çözeltilerin kırmızı çamur katılınca bulanıklaşması sonucu UV ışınının katalizöre ulaşamaması ile hidroksil radikallerini üretecek kimyasal tepkimelerin gerçekleşmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Katalizör derişiminin yüksek olması hem bulanıklığı artırıp UV ışınının sisteme girişini engellemekte hem de çözeltilerin karıştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle fotokatalitik oksidasyon sistemi için uygun bir katalizör olmadığına karar verilmiştir.



Şekil 4.57 Everzol Black B'nin renk gideriminin zamanla değişimi

($C_{\text{boya}} = 120 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $Q_{\text{O}_2} = 2 \text{ L/dk}$, $C_{\text{kırmızı çamur}} = 40 \text{ g/L}$)



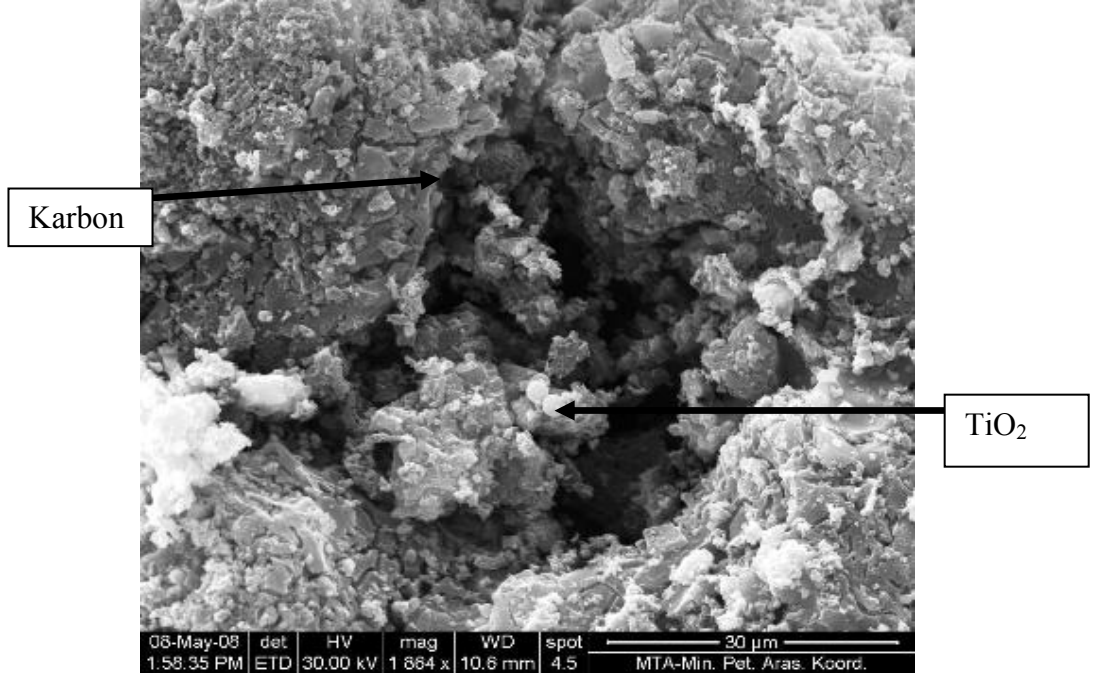
Şekil 4.58 Everzol Black B'nin KOİ gideriminin zamanla değişimi
($C_{\text{boya}}=120$ mg/L, $T=25$ °C, $\text{pH}=3$, $Q_{O_2}=2$ L/dk, $C_{\text{kır. çamur}}=40$ g/L)

4.8 Katalizörlerin SEM Fotoğraflarının ve BET Yüzey Alanlarının İncelenmesi

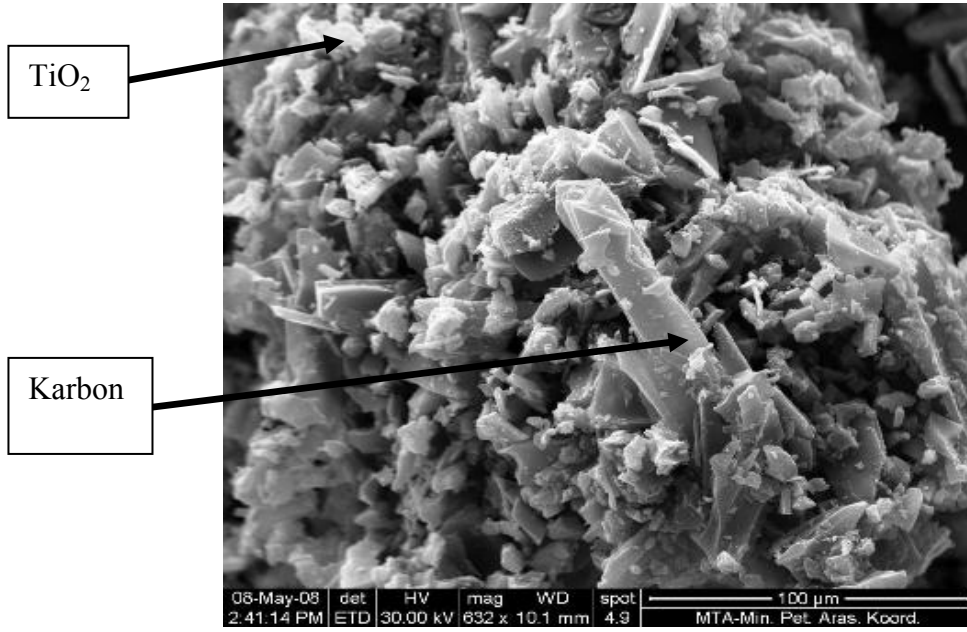
İki farklı aktif karbondan (ticari ve çay atığından üretilmiş) elde edilen TAC/TiO₂ ve ÇAC/TiO₂ katalizörlerinde TiO₂'nin aktif karbon üzerine yüklenmesine bağlı olarak değişen BET yüzey alanları incelenmiştir. Aktif karbon ve modifiye katalizörlerin yüzey alanları çizelge 4.22'de verilmektedir.

Çizelge 4.22 TAC, ÇAC, TAC/TiO₂ ve ÇAC/TiO₂ katalizörlerinin yüzey alanları

Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)
TAC	685,6
TAC/TiO ₂	506,1
ÇAC	923,3
ÇAC/TiO ₂	411,9

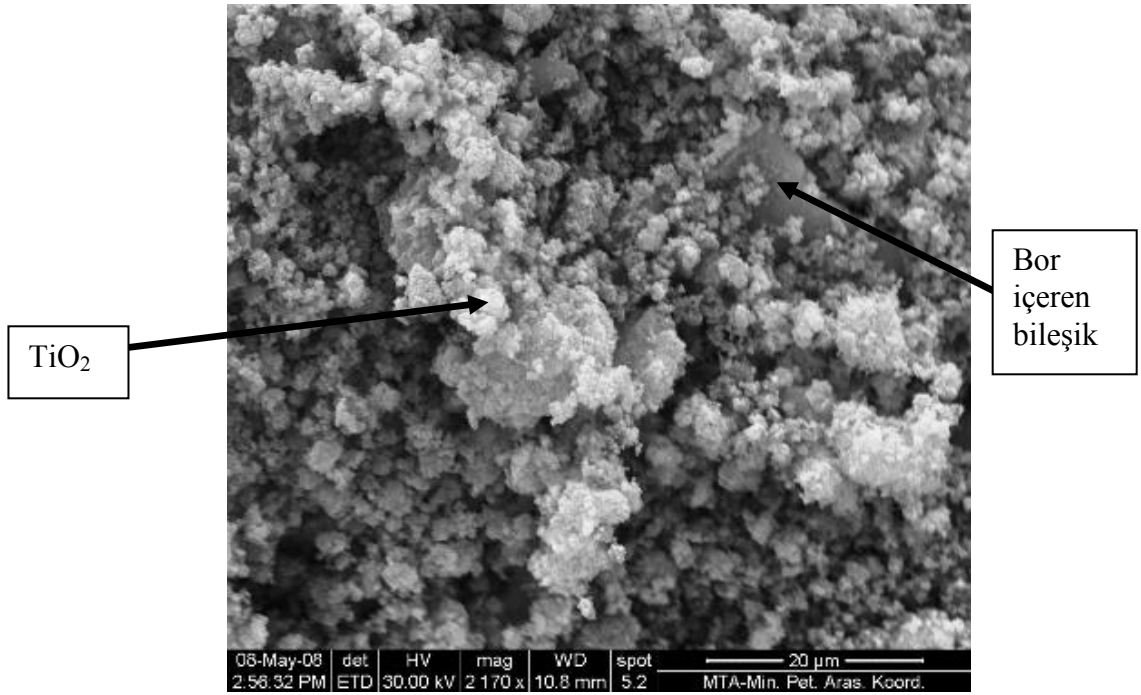


Şekil 4.59 ÇAC/TiO₂ katalizörünün SEM fotoğrafı

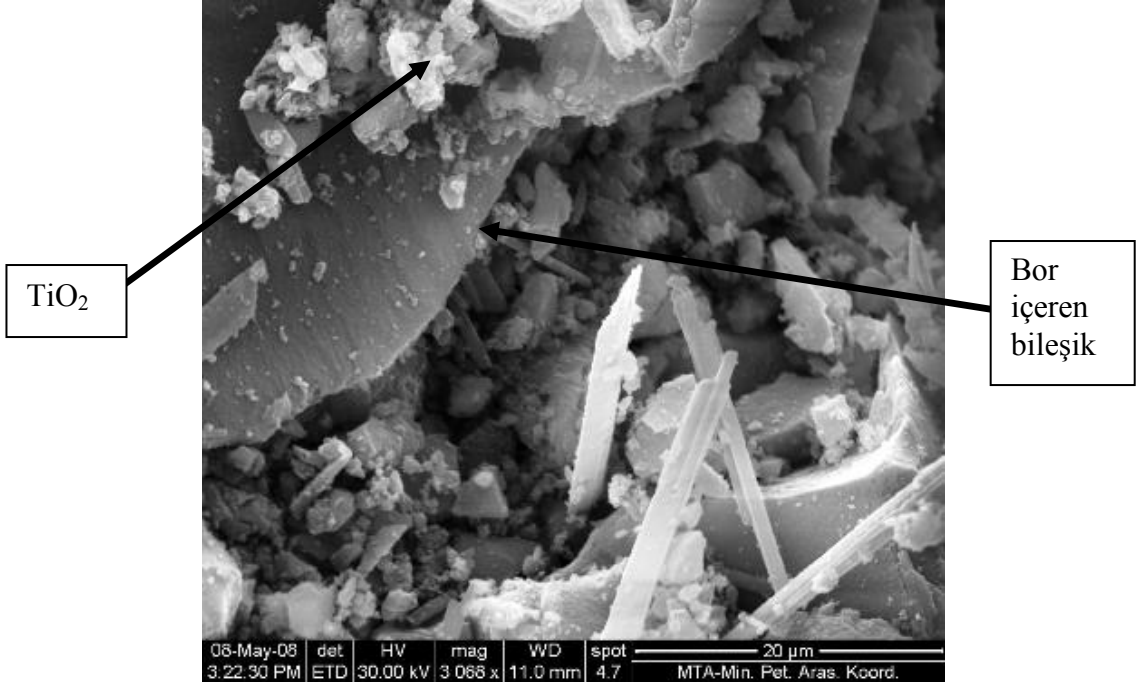


Şekil 4.60 TAC/TiO₂ katalizörünün SEM fotoğrafı

Ticari aktif karbonun yüzey alanı $685.6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenirken, TiO_2 yüklendiğinde bu değer 506.1 'e düşmüştür. Aradaki fark aktif karbonun gözeneklerine TiO_2 'nin yüklenmesiyle gözenek boyutlarının küçülmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak çay atığından üretilen aktif karbonlu çalışmada bu durum farklılık göstermiştir. Aktif karbonun (ÇAC) yüzey alanı $923.3 \text{ m}^2/\text{g}$ iken TiO_2 ile yüklendiğinde 411.9 'a düşmüştür. Aradaki farkın ticari aktif karbona göre daha büyük olmasının nedeni daha çok TiO_2 'nin gözeneklere yerleşmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda ÇAC gözeneklerine TiO_2 yüklemesinin homojen olmadığı ve bazı bölgelerde yığılımların gerçekleştiği de SEM fotoğraflarında çok net bir şekilde görülmektedir (şekil 4.59 ve 4.60). Aktif karbonlar farklı yapıya sahip olduğundan gözenek boyut dağılımları, yüzey alanları, adsorpsiyon kapasiteleri vb. pek çok parametrede de farklılık gözlenmiştir.



Şekil 4.61 B₁/TiO₂ katalizörünün SEM fotoğrafı



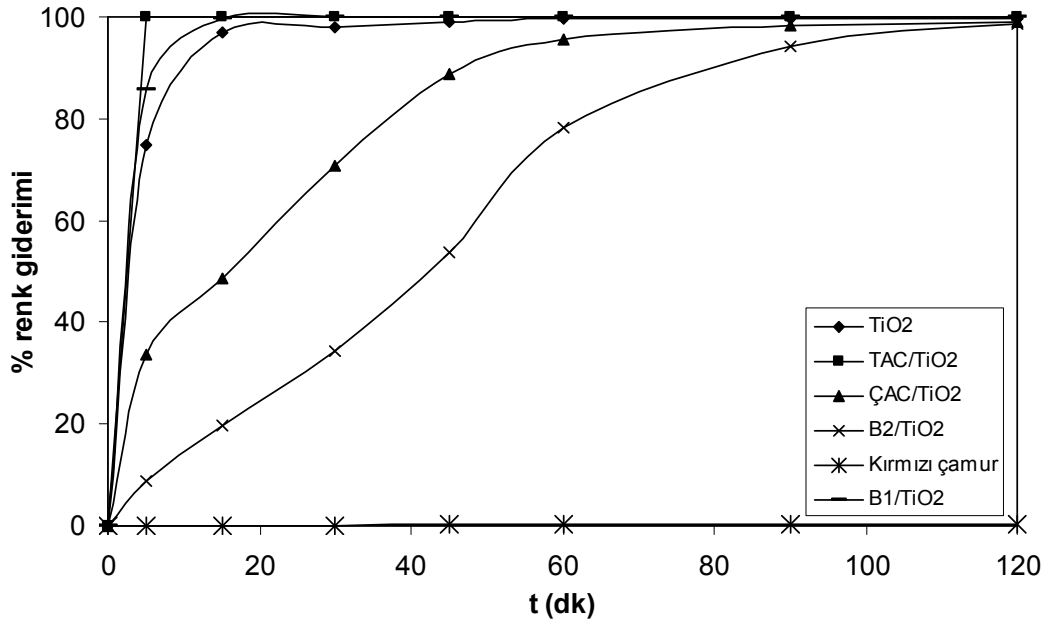
Şekil 4.62 B₂/TiO₂ katalizörünün SEM fotoğrafı

Şekil 4.61 ve 4.62’de ise farklı miktarlarda borik asit kullanılarak üretilmiş bor-yüklü TiO₂ katalizörleri gösterilmektedir. B₁/TiO₂ katalizöründe 0.073 g borik asit kullanılırken, B₂/TiO₂ katalizöründe 1.46 g borik asit kullanılmıştır. Bu nedenle B₁/TiO₂ katalizörünün TiO₂ yüzdesi daha fazladır ve katalizörde yüksek oranda anatase yapıda TiO₂ bulunmaktadır. Şekil 4.61’de görülen küresel beyaz yapılar anatase yapısındaki TiO₂’dir. Şekil 4.62’de ise daha yoğun olarak borlu yapılar, saf bor (beyaz çubuk halindeki yapı) görülmektedir.

4.9 Katalizörlerin Fotokatalitik Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması

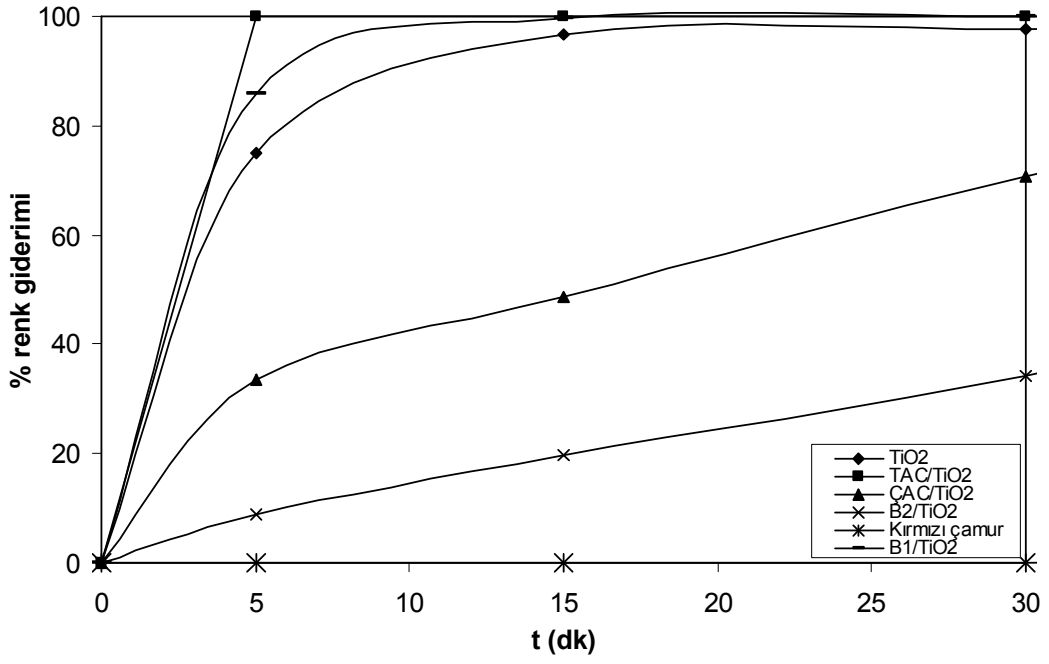
Deney sisteminde 6 farklı katalizörle (TiO_2 , TAC/TiO_2 , ÇAC/TiO_2 , B_1/TiO_2 , B_2/TiO_2 ve kırmızı çamur) çalışılmıştır. Bu katalizörlerin kullanıldığı sistemde Everzol Black B'nin renk ve KOİ giderim verimlerini karşılaştırabilmek amacıyla aynı boya derişiminde (120 mg/L) ve optimum koşullarında (Bütün katalizörler için optimum pH=3, optimum katalizör derişimleri ise TiO_2 , TAC/TiO_2 , ÇAC/TiO_2 , B_1/TiO_2 , B_2/TiO_2 ve kırmızı çamur için sırasıyla 2, 1, 1.5, 1, 1.5 ve 40 g/L'dir.) fotokatalitik oksidasyon deneyleri yapılmıştır.

Şekil 4.63'de görüldüğü gibi fotokatalitik oksidasyon deneyleri (120 dk) sonucunda kırmızı çamur hariç diğer tüm katalizörler için hemen hemen tam renk giderimi başarılmıştır.

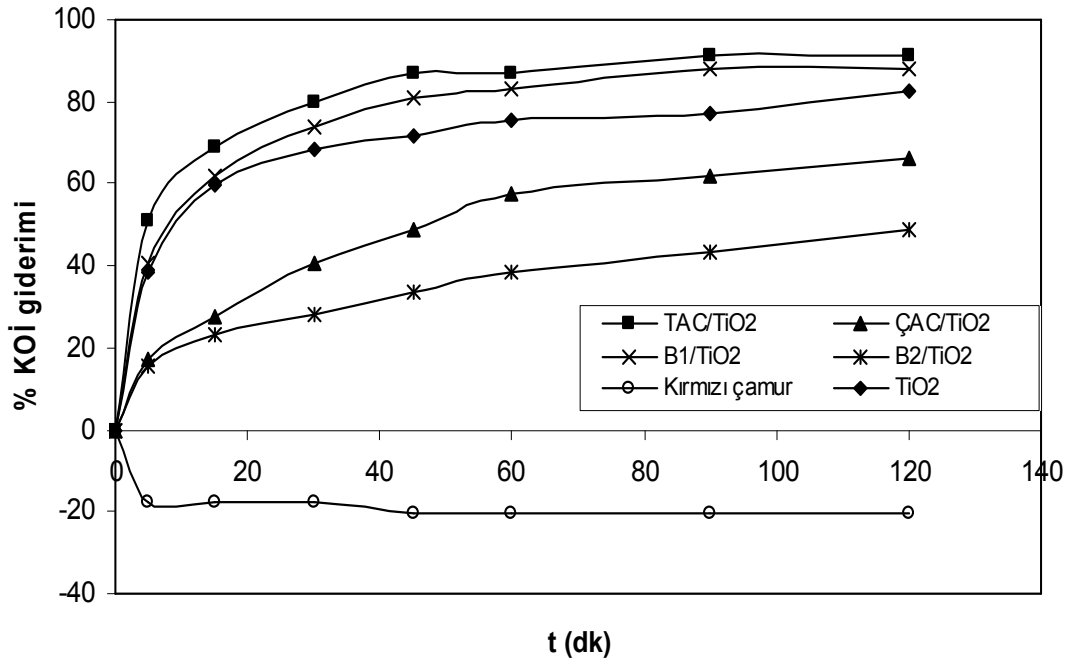


Şekil 4.63 Farklı katalizörler için zamana karşı % renk giderimi
($C_{\text{boya}} = 120 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $Q_{\text{O}_2} = 2 \text{ L/dk}$)

Katalizörlere göre renk giderim hızlarını sıralayabilmek için fotokatalitik oksidasyon deneyinde 30 dk'lık süreci (şekil 4.64) inceleyecek olursak: $\text{TAC/TiO}_2 \sim \text{B}_1/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ÇAC/TiO}_2 > \text{B}_2/\text{TiO}_2$ şeklinde bir sıralama elde edilmektedir. Kırmızı çamur için renk giderimi ihmal edilebilir değerde olduğundan sıralamaya dahil edilmemiştir.



Şekil 4.64 Zamana karşı % renk gideriminin değişimi



Şekil 4.65 Farklı katalizörler için zamana karşı % KOİ giderimi
($C_{\text{boya}} = 120 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $Q_{\text{O}_2} = 2 \text{ L/dk}$)

Eğer KOİ giderimlerini inceleyecek olursak,

TAC/TiO₂ (% 91.11) > B₁/TiO₂ (% 88.09) > TiO₂ (% 82.456) > ÇAC/TiO₂ (% 65.957) > B₂/TiO₂ (% 48.718) şeklinde bir sıralama elde edilmiştir (şekil 4.65).

Tüm katalizörlerin KOİ ve renk giderimi incelenmiş ve Everzol Black B'nin fotokatalitik oksidasyonla giderimi için en iyi katalizör TAC/TiO₂ (% 100 renk ve % 91.11 KOİ giderimi) olarak belirlenmiştir. Literatürdeki pek çok çalışmada en iyi katalizörün TiO₂ olduğunu belirtilmektedir, ancak son yıllarda TiO₂'ye göre daha kısa sürede en iyi giderimi sağlayacak katalizör elde etmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu amaçla hazırladığımız katalizörlerin iki tanesi TiO₂'ye göre daha iyi giderim sağlamıştır. TAC/TiO₂ katalizörü; anatas TiO₂ kaynağı titanyum izopropoksit (TIP) ile hazırlanması, aktif karbon destek olarak kullanıldığında kirlilikleri daha iyi adsorplayabilmesi ve böylece boyarmaddeyi daha kolay oksitlemesi, B₁/TiO₂ katalizörü; anatas TiO₂ kaynağı TIP ile hazırlanması ve kirlilikleri daha çok adsorplayıp oksitleyebilmesinden dolayı TiO₂'ye göre daha iyi giderim gözlenirken, ÇAC/TiO₂ katalizörü; adsorplama kapasitesinin düşük olması ve destek üzerine TiO₂'nin homojen yerleşmemesi, B₂/TiO₂ katalizörü; borik asit miktarı arttıkça katalizördeki borlu bileşiklerin oranının artması ve TiO₂'nin yüzeyini kaplayarak fotokatalitik etkinliğini azaltıcı yönde etki göstermesinden dolayı, TiO₂'ye göre daha düşük oranda fotokatalitik giderim gözlemlendiği düşünülmektedir (Li *et al.* 2006, Chen *et al.* 2006, Geng *et al.* 2006, Liu *et al.* 2007).

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada Everzol Black B'nin fotokatalitik oksidasyonla renk ve KOİ giderimi incelenmiştir. Katalizör olarak TiO_2 , TAC/ TiO_2 , ÇAC/ TiO_2 , B_1/TiO_2 , B_2/TiO_2 ve kırmızı çamur kullanılmıştır. Katalizörlerin adsorpsiyonla ilgili parametreleri belirlendikten sonra, boyarmaddenin fotokatalitik oksidasyonla giderimine etki eden parametreler her katalizör için ayrı ayrı belirlenmiş ve optimum koşullarında giderimleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca TiO_2 için renk ve KOİ giderim kinetiği incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

* TiO_2 , TAC/ TiO_2 , ÇAC/ TiO_2 , B_1/TiO_2 ve B_2/TiO_2 katalizörlerinin adsorpsiyonu Langmuir modeliyle uyum göstermiştir. Kırmızı çamurun yüksek derişimlerde bile adsorplama kapasitesinin düşük olması, fotokatalitik oksidasyonda da çözeltinin bulanıklığını aşırı arttırması nedeniyle uygun bir katalizör olmadığına karar verilmiş adsorpsiyon izoterm çalışması yapılmamıştır.

* Katalizörlerin birim miktarının (1 g) adsorplayabildiği en yüksek boya miktarları şu şekilde sıralanmıştır:

TAC (80 mg) > B_1/TiO_2 (55,35 mg) > TAC/ TiO_2 (54,945 mg) > ÇAC (41,152 mg) > ÇAC/ TiO_2 (37,594 mg) > TiO_2 (28,26) > B_2/TiO_2 (14,493 mg)

* Fotokatalitik oksidasyonda optimum pH bütün katalizörler için 3 olarak belirlenmiştir.

* Katalizör derişiminin fotokatalitik oksidasyona etkisi incelendiğinde optimum TiO_2 , TAC/ TiO_2 , ÇAC/ TiO_2 , B_1/TiO_2 , B_2/TiO_2 ve kırmızı çamur derişimleri sırasıyla 2, 1, 1.5, 1, 1.5 ve 40 g/L olarak belirlenmiştir. Katalizör derişiminin optimum miktarın üzerine çıkarılmasının giderimi etkilemediği ya da azalttığı gözlenmiştir.

* TiO_2 katalizörü için, fotokatalitik oksidasyona başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi incelendiğinde giderimin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca renk ve KOİ gideriminin Langmuir- Hinshelwood kinetiğiyle uyumlu olduğu bulunmuştur. Renk giderimi için $k=7.205$ mg/Ldk $K=0.0230$ L/mg, KOİ giderimi için $k=3.114$ mg/Ldk ve $K=0.0221$ L/mg olarak belirlenmiştir.

* TiO_2 katalizörü için, fotokatalitik oksidasyona sıcaklığın (25-45°C) etkisi incelendiğinde sıcaklığın 25°C'dan 45 °C'a arttırılmasıyla giderimde artış gözlenmiştir.

Renk ve KOİ giderimi için aktivasyon enerjisi sırasıyla 0.279 ve 1.248 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

* TiO₂ katalizörü için, fotokatalitik oksidasyona oksijen akış hızının etkisi incelendiğinde, akış hızındaki artışın giderimi arttırdığı gözlenmiştir.

* TAC, ÇAC, TAC/TiO₂ ve ÇAC/TiO₂'nin BET yüzey alanları incelendiğinde TiO₂ ile modifiye edilmiş katalizörlerin yüzey alanlarında azalma gözlenmiştir.

* Belirli Everzol Black B derişiminde katalizörlerin optimum koşullarında (pH ve katalizör derişimi) fotokatalitik oksidasyonla renk giderimleri (30 dk) şu şekilde sıralanmıştır:

TAC/TiO₂ ~ B₁/TiO₂ > TiO₂ > ÇAC/TiO₂ > B₂/TiO₂

İşlem süresi 120 dk olduğunda kırmızı çamur hariç diğer tüm katalizörler için hemen hemen % 100 renk giderimi gözlenmiştir. Kırmızı çamur için renk giderimi ihmal edilebilir değerde olduğundan (~ % 0.4) sıralamaya dahil edilmemiştir.

* Belirli Everzol Black B derişiminde katalizörlerin optimum koşullarında (pH ve katalizör derişimi) fotokatalitik oksidasyonla KOİ giderimleri (120 dk) şu şekilde sıralanmıştır:

TAC/TiO₂ (% 91.11) > B₁/TiO₂ (% 88.09) > TiO₂ (% 82.456) > ÇAC/TiO₂ (% 65.957) > B₂/TiO₂ (% 48.718)

Kırmızı çamur KOİ değerinde artışa neden olmuştur. Bu nedenle kırmızı çamurla KOİ gideriminden bahsetmek mümkün değildir.

Aktif karbon üzerine TiO₂ yükleme yönteminin alındığı çalışmada, BET yüzey alanı TiO₂ yüklenmesiyle azalmıştır (Carpio *et al.* 2005), çalışmamızda da aktif karbona TiO₂ yüklenmesiyle yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Ayrıca bölümümüzden üretim tekniği alınarak çay atığından aktif karbon üretilmiş (Gürten 2008) ve TiO₂ ile modifiye edilmiştir (ÇAC/TiO₂) ve literatürde buna benzer bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bor yüklü katalizör hazırlama yönteminin alındığı çalışmadaki gibi çalışmamızda da borik asit miktarı arttıkça giderim verimi azalmıştır (Zaleska *et al.* 2008). Bunun yanı sıra literatürde, bor yüklü TiO₂ katalizörüyle Everzol Black B'nin fotokatalitik giderimi hakkında herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Kırmızı çamurla yapılmış adsorpsiyon

çalışmalarından yararlanılarak da fotokatalitik oksidasyonda uygulanabilirliği incelenmiştir (Namasivayam and Arasi 1997, Altundoğan *et al.* 2002).

Sistemde; ısıtma hızı kontrollü bir fırın kullanılarak modifiye katalizörlerin hazırlanması ile daha homojen bir yapı sağlanabileceği ve bu katalizörlerin yapı analizlerinin yapılması ile daha net yorumlar getirilebileceği kanısındayız. Ayrıca ışık şiddeti, karıştırma hızı gibi sisteme etki eden farklı parametrelerin incelenmesiyle, daha iyi giderim koşullarının oluşturulabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J. and Lhadi, E.K. 2005. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 57, 55-62.
- Aitali, M.K. 2002. Wastewater depollution by photocatalytic and biodegradation processes. Aitali-paper-2002, 1-7.
- Alaton, I.A. and Balcioglu, I. A. 2001. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 247-254.
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K. and Guan, C.T. 2004. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review. *Global Nest : the Int. J.*, 6(3), 222-230.
- Al-Qaradawi, S. and Salman, S.R. 2002. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 161-168.
- Altundoğan, H.S., Altundoğan, S., Tümen, F. and Bildik, M. 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management* 22, 357-363.
- An, T., Gu, H., Xiong, Y., Chen, W., Zhu, X., Sheng, G. and Fu, J. 2003. Decolourization and COD removal from reactive dye-containing wastewater using sonophotocatalytic technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 1142-1148.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Manotta, R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51-59.
- Anonim. 2007. Su kirliliğine neden olan etmenler.
WebSitesi: <http://veri.sth.org.tr/veritabani/index.php?module>, Erişim Tarihi: 05.09.2007.
- Anonymous. 2008. Web Sitesi: www.chemistry.wustl.edu, Erişim Tarihi: 10.01.2008
- Anonymous. 2008. Web Sitesi: www.hach-lange.com, Erişim Tarihi: 15.05.2008
- Anonymous. 2008. Web Sitesi: www.sigma-aldrich.com, Erişim Tarihi: 18.05.2008

- Anonymous. 2008. Properties of isopropyl alcohol. Web Sitesi:
www.tsi.com/documents/1080546d.pdf, Erişim Tarihi: 22.05.2008
- Armagan, B., Ozdemir, O., Turan, M. and Çelik, M.S. 2003. Clay mineral batch process for color removal of textile wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health A*, 38, 2251- 2258.
- Bal, S. 2007. Isıl işlem görmüş kömürlere MTBE'nin adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi Ankara Üniversitesi, 181 s., Ankara.
- Becerir, B. 2004. Boyama teknolojisi ders notları. Uludağ Üni. Müh. - Mim. Fak. Tekstil Müh. Böl., Bursa.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Daneshvar, N. and Rabbani, M. 2007. Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous - flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates. *Chemical Engineering Journal*, 127, 167-176.
- Bergendahl, J. and O'Shaughnessy, M. 2004. Applications of advanced oxidation for wastewater treatment. WPI 508-831-5772, 1-5.
- Bettinelli, M., Dallacasa, V., Falcomer, D., Fornasiero, P., Gombac, V., Montini, T., Romano, L. and Speghini, A. 2007. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with boron and vanadium. *Journal of Hazardous Materials* 146, 529-534.
- Bizani, E., Fytianos, K., Poulios, I. and Tsiridis, V. 2006. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials* 136, 85-94.
- Bolduc, L. and Anderson, W.A. 1997. Enhancement of the biodegradability of model wastewater containing recalcitrant or inhibitory chemical compounds by photocatalytic pre-oxidation. *Biodegradation* 8, 237-249.
- Carpio, E., Zuniga, P., Ponce, S., Solis, J., Rodriguez, J. and Estrada, W. 2005. Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228, 293-298.
- Černigoj, U., Štangar, U.L. and Trebse, P. 2007. Evaluation of a novel Carberry type photoreactor for the degradation of organic pollutants in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 188, 169-176.

- Chatterjee, D. and Dasgupta S. 2005. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 186-205.
- Chen, D., Yang, D., Wang, Q. and Jiang, Z. 2006. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4110-4116.
- Chun, H., Yizhong, W. and Hongxiao, T. 2000. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere*, 41, 1205-1209.
- Cordero, T., Chovelon, J.-M., Duchamp, C., Ferronato, C. and Matos, J. 2007. Surface nano-aggregation and photo-catalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 227-235.
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A.R. 2003. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111-116.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T. 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: A review. *Bioresource Technology*, 79, 251-262.
- Garcia, J.C. and Takashima, K. 2003. Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, 215-222.
- Geng, H., Yin, S., Yang, X., Shuai, Z. and Liu, B. 2006. Geometric and electronic structures of the boron- doped photocatalyst TiO₂. *J. Phys.: Condens. Matter* 18, 87-96.
- Gogate, P.R. and 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. and Pandit, A.B. 2004b. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597.
- Guettaï, N. and Amar, H.A. 2005a. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination*, 185, 427-437.

- Guettaï, N. and Amar, H.A. 2005b. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. *Desalination*, 185, 439-448.
- Gupta, V.K., Jain, R., Mittal, A., Mathur, M. and Sikarwar, S. 2007. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO₂ catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 464-469.
- Gürten, İ. I. 2008. Çay atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 136 s., Ankara.
- Habibi, M.H., Tangestaninejad, S. and Yadollahi, B. 2001. Photocatalytic mineralisation of mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33, 57-63.
- Habibi, M.H., Hassanzadeh, A. and Mahdavi, S. 2005. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172, 89-96.
- Janus, M. and Morawski, A.W. 2007. New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition (Review). *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, 118-123.
- Kansal, S.K., Singh, M. and Sud, D. 2007. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 581-590.
- Karadeniz, M. 2004. Çevre sorunlarının giderilmesinde endüstriyel hammaddeler. *Kimya Teknolojileri Dergisi Yayınları: Aralık 2004*, 90 s., İstanbul.
- Kartal, Ö.E. 2000. Karıştırmalı üç fazlı süspansiyonlarda organik maddelerin fotokatalitik oksidasyonu. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi, 103 s., Ankara.
- Kartal, Ö.E., Erol, M. and Oğuz, H. 2001. Photocatalytic destruction of phenol by TiO₂ powders. *Chemical Engineering & Technology (CET)* 24 (6) , 645-649.
- Kartal, Ö.E., Erol, M. and Oğuz, H. 2002. Photocatalytic destruction of 2,4,6-trichlorophenol in: *Appropriarite environmental and solid waste management technologies for developing countries* (ed. By Günay Kocasoy, Tamer Atabarut, İrem Nuhoglu), Volume 3, p.1593-1600, İstanbul.

- Kaur, S. and Singh, V. 2007. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 230-236.
- Kiernan, J.A. 2001. Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes. *Biotechnic & Histochemistry*, 76 (5&6), 261-277.
- Kocaer, F.O. ve Alkan, U. 2002. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üni. Müh. - Mim. Fak. Dergisi*, cilt 7, sayı 1, 47-55.
- Kommineni, S., Zoekler, J., Stocking, A., Liang, S., Flores, A. and Kavanaugh, M. 2000. Advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 18, 111-207.
- Konstantinou I.K. and Albanis T.A. 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1-14.
- Kositzi, M., Poullos, I., Samara, K., Tsatsaroni, E. and Darakas, E. 2007. Photocatalytic oxidation of Cibacron Yellow LS-R. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 680-685.
- Kulkarni, S.V., Blackwell, C.D., Blackard, A.L., Stackhouse, C.W. and Alexander, M.W. 1985. Textile dyes and dyeing equipment: Classification, properties, and environmental aspects. EPA Project summary, EPA/600/S2-85/010, 1-5.
- Lasa, H., Serrano, B. and Salaices, M. 2005. Photocatalytic reaction engineering. New York, 185 p., U.S.A.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- Li, Y., Li, X., Li, J. and Yin, J. 2006. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂- coated activated carbon and kinetic study. *Water Research* 40, 1119-1126.
- Linsebigler, A.L., Lu, G. and Yates, J.T. 1995. Photocatalysis on TiO₂ principles, mechanisms and selected results. *Chem. Rev.*, 95, 700-754.
- Liu, S.X., Chen, X.Y. and Chen, X. 2007. A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials* 143, 257-263.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A. and Richter, C. 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 1-15.

- Moon, S.-C., Mametsuka, H., Tabota, S. and Suzuki, E. 2000. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂. *Catalysis Today* 58, 125-132.
- Mozią, S., Tomaszewska, M. and Morawski, A.W. 2005. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. *Desalination* 185, 449-456.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M. 2006a. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes and Pigments*, 68, 133-142.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M. 2006b. TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials B*, 135, 78-86.
- Nackos, A. 2002. Adsorption, area and porosity. Web Site:
<http://www.et.byu.edu/groups/catlabweb/presentations.pdf>, Erişim Tarihi:
 11.12.2007
- Namasivayam, C. and Arasi, D.J.S.E. 1997. Removal of Congo Red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere* 34(2), 401-417.
- Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B. and Murugesan, V. 2002. Solar/UV- induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials B*89, 303-317.
- Peternel, I.T., Koprivanac, N., Bořić, A.M.L. and Kuřić, H.M. 2007. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo- Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* (2007), doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.072.
- Pirkanniemi, K. and Sillanpaa, M. 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. *Chemosphere* 48, 1047-1060.
- Qamar, M., Saquib, M. and Muneer, M. 2005. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Dyes and Pigments* 65, 1-9.
- Riga, A., Soutsas, K., Ntampeglitis, K., Karayannis, V. and Papapolymerou, G. 2007. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. *Desalination*, 211, 72-86.

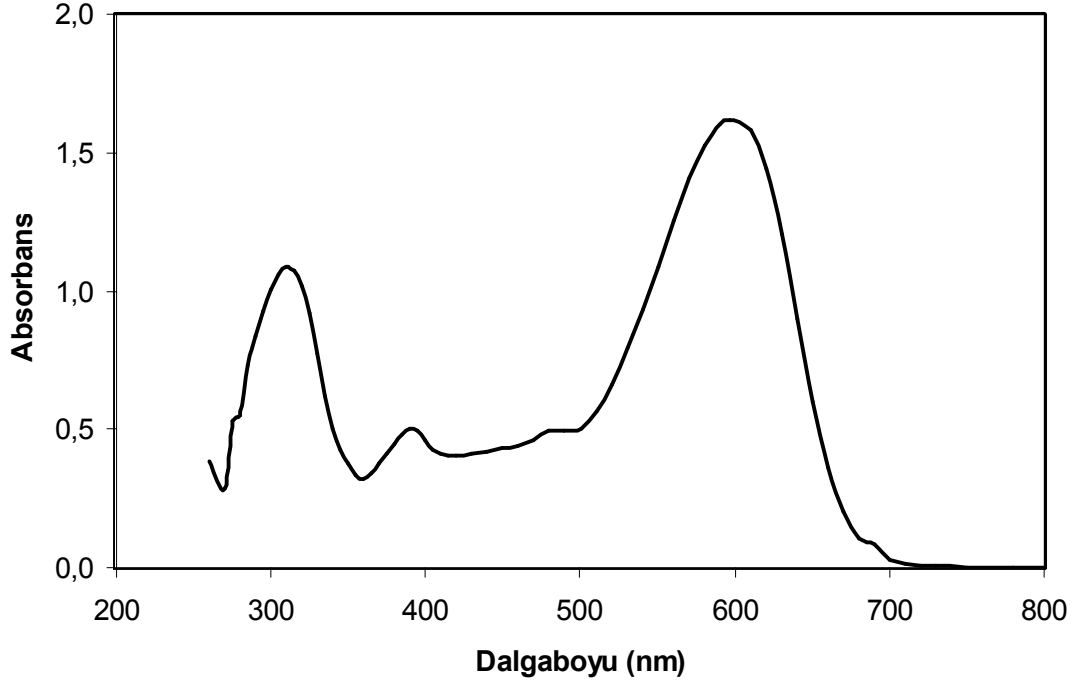
- Robertson, P.K.J. 1996. Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *J. Cleaner Prod*, 4(3-4), 203-212.
- Sarikaya, Y. 2000. *Fizikokimya. Gazi kitabevi*, Ankara.
- So, C.M., Cheng, M.Y., Yu, J.C. and Wong, P.K. 2002. Degradation of azo-dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere* 46, 905-912.
- Şeşenoğlu, I., Kartal, Ö.E., Oğuz, H., Erol, M. and Çalimli, A. 1999. Degradation of trifluralin by using TiO₂ photocatalyst. *Reviews in Chemical Engineering*, 15(4), 223-231.
- Tang, C. and Chen, V. 2004. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research*, 38, 2775-2781.
- Toor, A.P., Verma, A., Jotshi, C.K., Bajpai, P.K. and Singh V. 2006. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, 68, 53-60.
- Torimoto, T., Okawa, Y., Takeda, N. and Yoneyama, H. 1997. Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 103, 153-157.
- Tursun, U.D. 2002. Organik bileşiklerin farklı adsorbentlere adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, 101 s., Ankara.
- Vulliet, E., Emmelin, C., Chovelon, J.-M., Guillard, C. and Herrmann, J.-M. 2002. Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38, 127-137.
- Xu, T., Song, C., Liu, Y. and Han, G. 2006. Band structures of TiO₂ doped with N, C and B. *J. Zhejiang Univ. SCIENCE B* 7 (4), 299-303.
- Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Chou, M.-Y. and Chang, C.-Y. 1999. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2- nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21, 1-8.

- Yin, X., Xin, F., Zhang, F., Wang, S. and Zhang, G. 2006. Kinetic study on photocatalytic degradation of 4BS azo dye over TiO₂ in slurry. Environmental Engineering Science Vol. 23, No. 6, 1000-1007.
- Zaleska, A., Sobczak, J.W., Grabowska, E. and Hupka, J. 2008. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. Applied Catalysis B: Environmental 78, 92-100.
- Zielińska, B., Grzechulska, J., Grzmil, B. and Morawski, A.W. 2001. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5. A comparasion between TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂- Degussa P25 photocatalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 35, L1-L7.

EKLER

- EK 1. Everzol Black B'nin UV – VIS Absorpsiyon Spektrumu
- EK 2. Everzol Black B'nin UV Analizlerinde Kullanılan Kalibrasyon Doğrusu
- EK 3. ÇAC için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi)
- EK 4. TAC için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi)
- EK 5. ÇAC/TiO₂ için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi)
- EK 6. TAC/TiO₂ için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi)
- EK 7. TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri
- EK 8. TAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri
- EK 9. ÇAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri
- EK 10. TAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri
- EK 11. ÇAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri
- EK 12. B₁/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri
- EK 13. B₂/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri

EK 1 Everzol Black B'nin UV – VIS Absorpsiyon Spektrumu

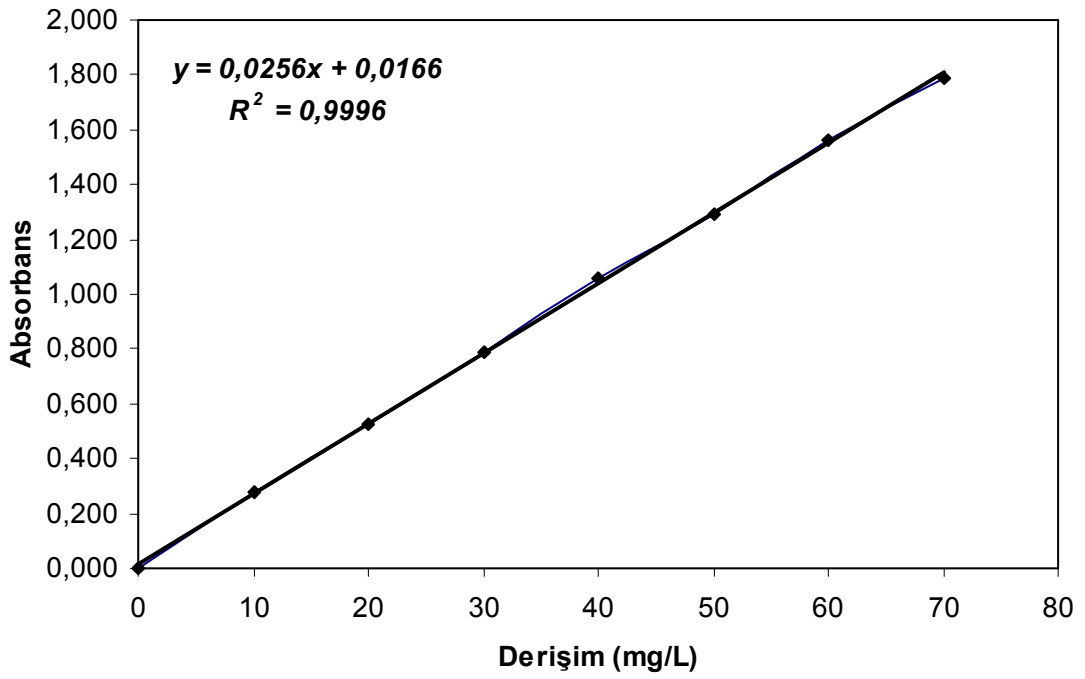


Şekil 1 Everzol Black B'nin UV-VIS absorpsiyon spektrumu

60 mg/L boyarmadde çözeltisi hazırlanarak UV analizi yapılmış ve λ_{\max} 597 nm olarak belirlenmiştir (şekil 1). Belirlenen maksimum dalgaboyunda deneyler esnasında alınan örneklerin derişimleri belirlenmiştir.

EK 2 Everzol Black B'nin UV Analizlerinde Kullanılan Kalibrasyon Doğrusu

Boyarmaddenin kalibrasyon doğrusu için 0-70 mg/L derişim aralığında çözeltiler hazırlanmış ve UV analizi ile absorbans değerleri okunmuştur. Her örnek için üçer defa okuma yapılarak ortalaması alınmış ve ortalama değerlerden yararlanarak şekil 1 çizilmiştir. Doğru denklemi ve R^2 şeklin üzerinde verilmiştir.



Şekil 1 Everzol Black B'nin kalibrasyon doğrusu

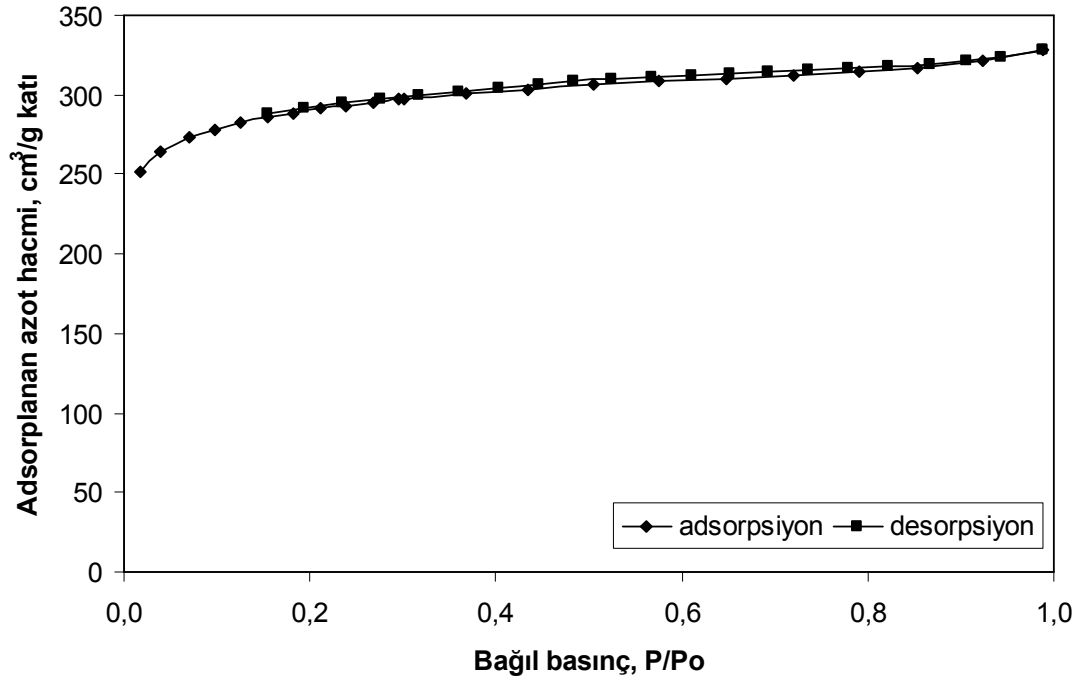
EK 3 ÇAC için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi)

Çizelge 1 ÇAC için adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm verileri

Adsorpsiyon		Desorpsiyon	
Bağıl basınç (P/Po)	Hacim (cc/g)	Bağıl basınç (P/Po)	Hacim (cc/g)
0,018453	251,9097	0,989101	328,2163
0,038816	264,1376	0,988385	328,3379
0,069692	273,3384	0,943469	323,438
0,097056	278,3814	0,906732	321,2673
0,125513	282,2902	0,866122	318,0079
0,155565	286,1753	0,822693	319,4783
0,182605	288,7952	0,779594	316,6609
0,211039	291,1471	0,736065	315,5731
0,238303	293,0607	0,693321	314,4626
0,268062	295,1617	0,651124	313,4246
0,296319	296,9691	0,609651	312,4287
0,300786	297,2805	0,567269	311,3707
0,367389	300,5099	0,524756	310,292
0,435371	303,4684	0,483737	306,0023
0,505071	306,0017	0,445368	308,735
0,576249	308,3054	0,402624	303,8585
0,647874	310,5197	0,359973	301,7675
0,719661	314,8597	0,317714	297,2982
0,790600	312,6046	0,276179	291,443
0,852436	317,2695	0,235007	287,6832
0,922921	321,192	0,194150	294,5799
0,989101	328,2163	0,153916	299,6348

Çay atığından üretilmiş aktif karbon için adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri çizelge 1’de verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak Bağıl basınca karşı adsorplanan azot hacmi grafiğe geçirilerek şekil 1 elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri çakışmıştır.

EK 3 ÇAC için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi) (devam)



Şekil 1 ÇAC için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

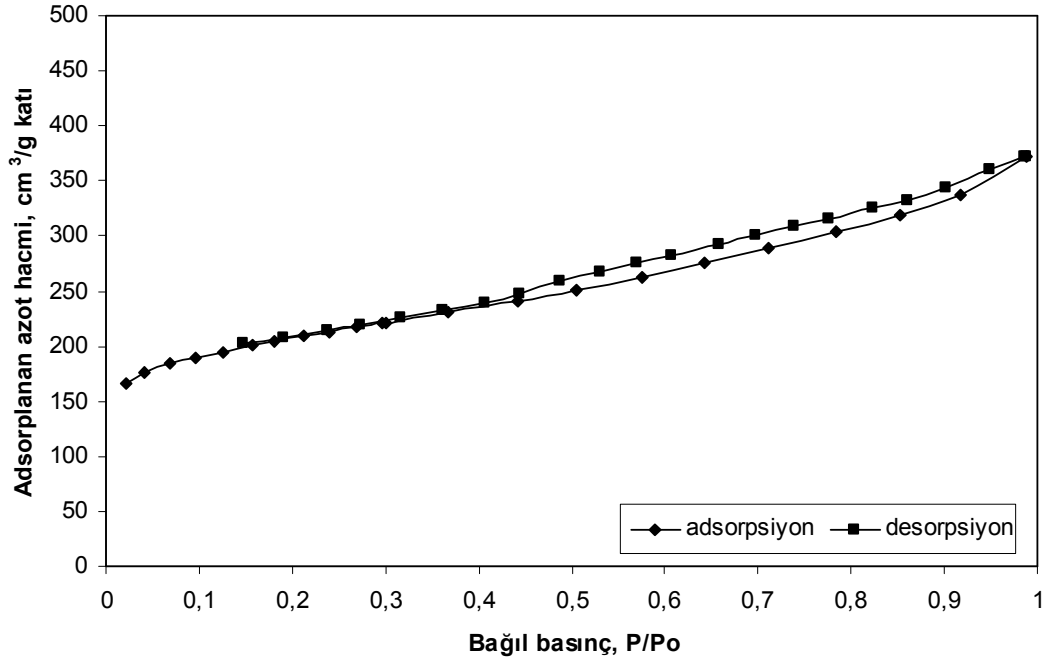
EK 4 TAC için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi)

Çizelge 1 TAC için adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm verileri

Adsorpsiyon		Desorpsiyon	
Bağıl basınç (P/Po)	Hacim (cc/g)	Bağıl basınç (P/Po)	Hacim (cc/g)
0,0209964	166,2776	0,987776	371,7642
0,0409557	176,1041	0,986393	372,5176
0,0697191	184,1597	0,949755	360,0285
0,0961317	189,7054	0,902438	343,4935
0,124941	194,7461	0,861444	332,933
0,157385	201,0616	0,823515	325,1158
0,18137	204,6277	0,775507	315,4367
0,212131	209,0307	0,738608	308,1589
0,239772	212,9851	0,697814	300,1927
0,268551	216,9787	0,657495	292,2125
0,29647	220,9604	0,607167	282,0886
0,300003	221,5914	0,57026	274,9286
0,367725	230,7963	0,529558	267,1082
0,441247	241,403	0,487803	259,3999
0,504129	251,2895	0,444428	248,031
0,575407	263,0669	0,406176	239,274
0,642054	275,2404	0,360849	231,9146
0,71029	288,8579	0,31596	225,6834
0,78309	304,3221	0,272223	219,7516
0,851964	319,62	0,238059	215,0949
0,917527	337,0189	0,189905	208,4205
0,987776	371,7642	0,146913	202,1166

Ticari aktif karbon için adsorpsiyon ve desorsiyon verileri çizelge 1’de verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak Bağıl basınca karşı adsorplanan azot hacmi grafiğe geçirilerek şekil 1 elde edilmiştir.

EK 4 TAC için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi) (devam)



Şekil 1 TAC için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

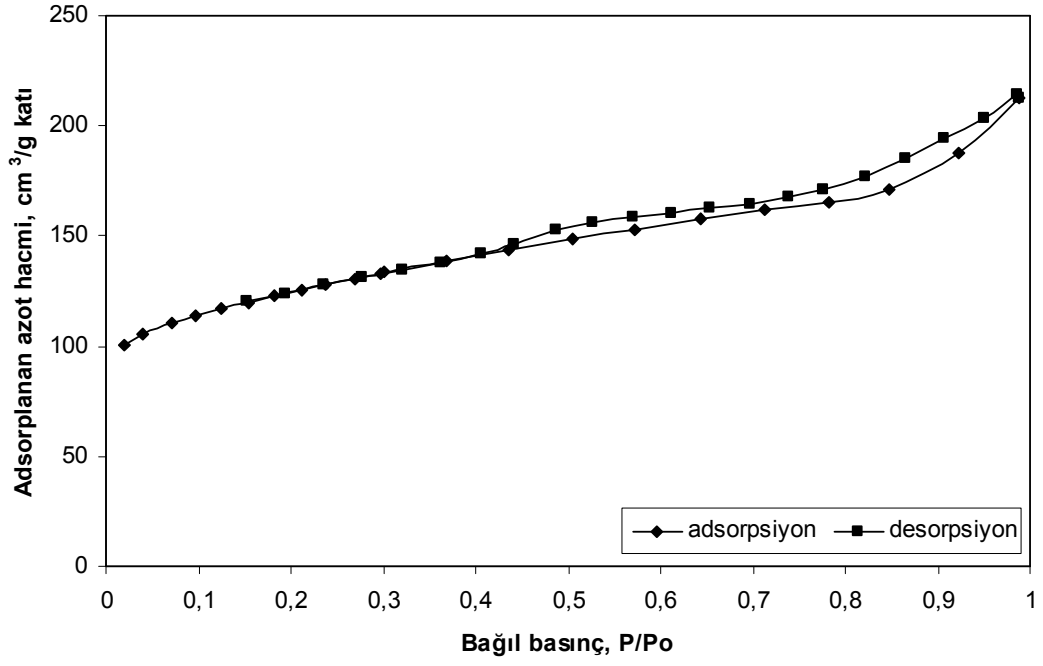
EK 5 ÇAC/TiO₂ için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi)

Çizelge 1 ÇAC/TiO₂ için adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm verileri

Adsorpsiyon		Desorpsiyon	
Bağıl basınç (P/P ₀)	Hacim (cc/g)	Bağıl basınç (P/P ₀)	Hacim (cc/g)
0,0203745	100,1553	0,987759	212,9034
0,0394137	105,2572	0,98617	213,9359
0,0704703	110,3339	0,949527	203,5444
0,0972679	113,6966	0,907213	194,2132
0,125708	117,1528	0,864867	184,8174
0,154508	119,9098	0,820972	176,786
0,181206	122,5958	0,775289	170,7287
0,210935	125,2887	0,737778	167,4429
0,238531	127,7573	0,696208	164,6786
0,268529	130,3785	0,654101	162,4888
0,296516	132,7982	0,612109	160,3434
0,301166	133,3082	0,569779	158,2591
0,36803	138,5969	0,527664	155,8705
0,435899	143,6963	0,487291	152,8294
0,504688	148,5852	0,441171	146,2746
0,572703	153,0795	0,405003	141,6446
0,642897	157,8503	0,363103	137,9284
0,713482	161,5476	0,32029	134,5633
0,78307	165,4361	0,278121	131,1451
0,847831	171,3013	0,236075	127,6345
0,922307	187,8004	0,194098	123,9947
0,987759	212,9034	0,987759	212,9034

ÇAC/TiO₂ için adsorpsiyon ve desorsiyon verileri çizelge 1'de verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak bağıl basınca karşı adsorplanan azot hacmi grafiğe geçirilerek şekil 1 elde edilmiştir.

EK 5 ÇAC/TiO₂ için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi) (devam)



Şekil 1 ÇAC/TiO₂ için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

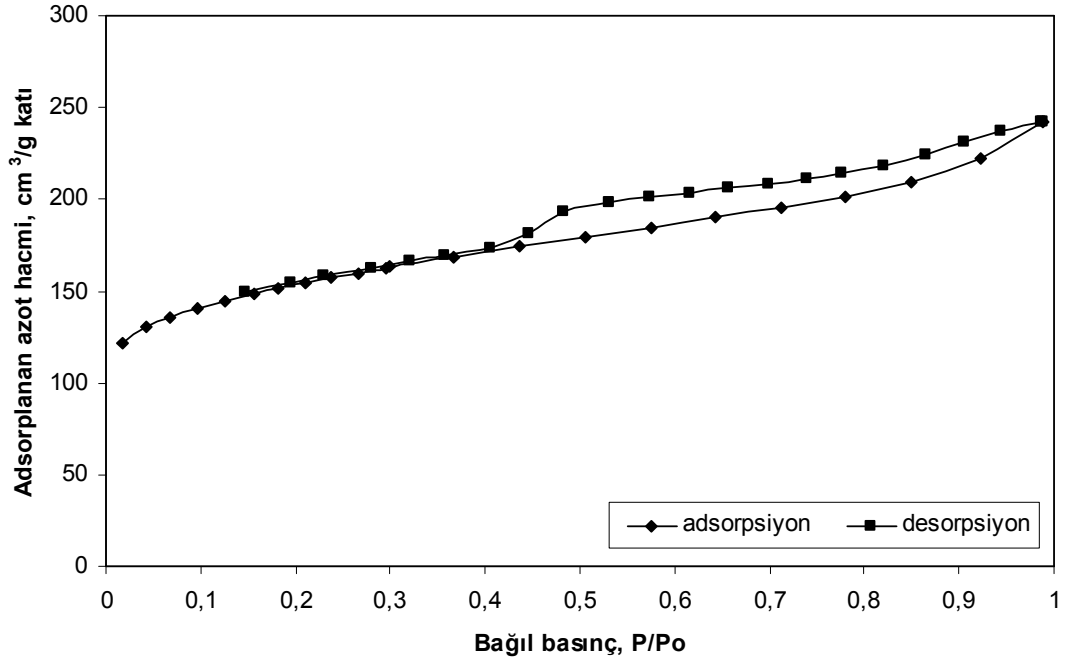
EK 6 TAC/TiO₂ için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi)

Çizelge 1 TAC/TiO₂ için adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm verileri

Adsorpsiyon		Desorpsiyon	
Bağıl basınç (P/P ₀)	Hacim (cc/g)	Bağıl basınç (P/P ₀)	Hacim (cc/g)
0,0168478	121,2209	0,987599	241,9896
0,0419006	130,3659	0,986286	242,4307
0,0685283	135,9513	0,944915	237,2964
0,0973532	140,4654	0,90515	231,4175
0,125717	144,1618	0,865447	224,5742
0,156332	148,6684	0,821203	218,6521
0,182146	151,5294	0,776429	214,0991
0,209964	154,3972	0,739868	211,3
0,238251	157,1885	0,69892	208,5876
0,266992	159,8933	0,657204	206,1122
0,295978	162,5403	0,615464	203,6576
0,300065	162,9723	0,573087	201,1458
0,367472	168,6129	0,531079	198,4172
0,436538	174,1171	0,48344	193,8514
0,505504	179,5119	0,44651	181,7362
0,574501	184,8674	0,405201	173,8912
0,64276	190,1451	0,356893	169,1191
0,711565	195,658	0,319832	166,0691
0,779356	201,5762	0,280175	162,6564
0,849559	208,9995	0,230261	158,0773
0,921975	221,9687	0,194461	154,5716
0,987599	241,9896	0,146959	149,4106

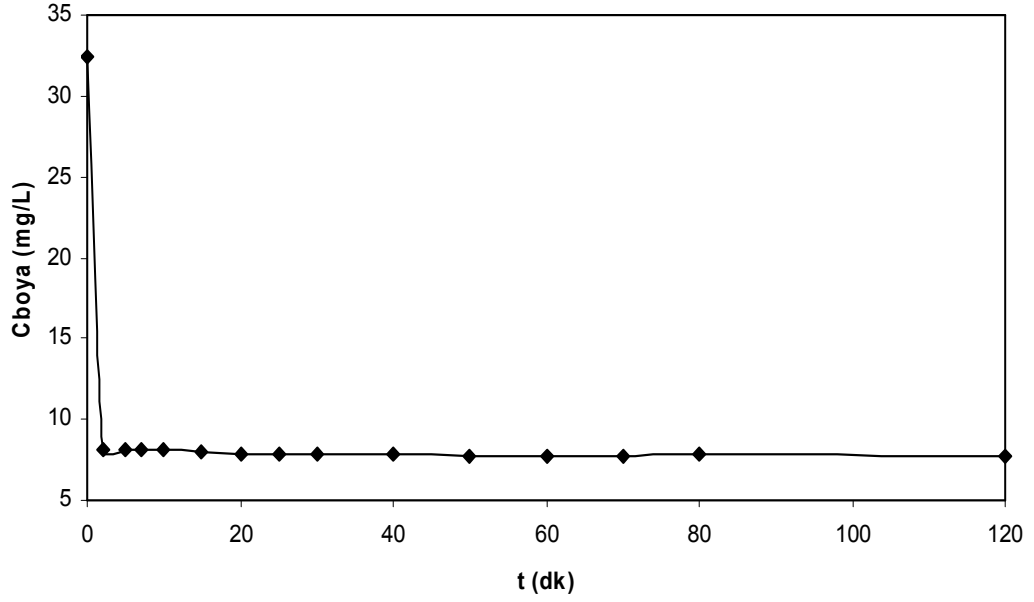
TAC/TiO₂ için adsorpsiyon ve desorsiyon verileri çizelge 1'de verilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak Bağıl basınca karşı adsorplanan azot hacmi grafiğe geçirilerek şekil 1 elde edilmiştir.

EK 6 TAC/TiO₂ için Adsorpsiyon-Desorpsiyon Verileri (BET Analizi) (devam)

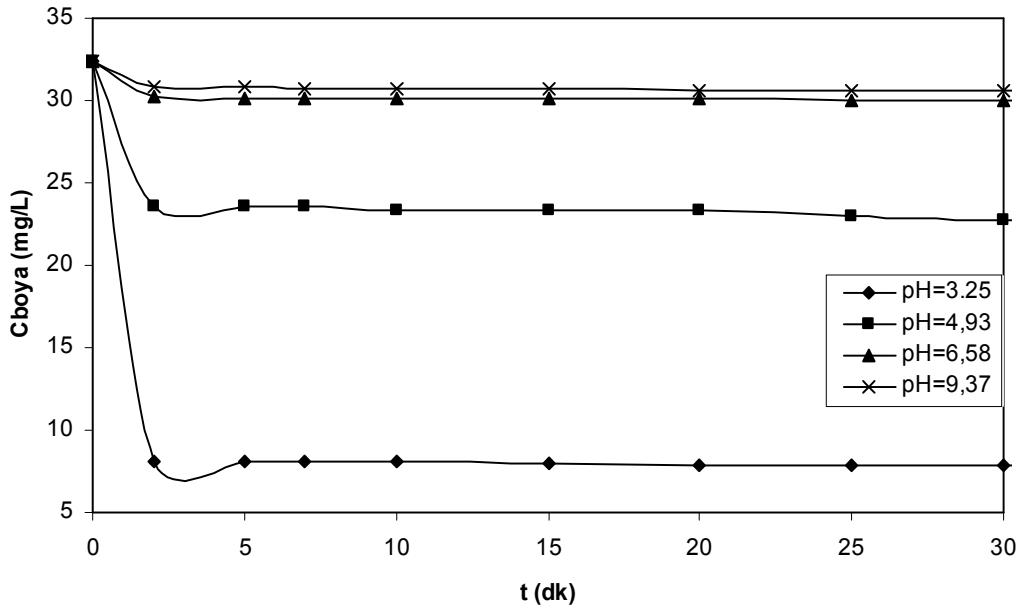


Şekil 1 TAC/TiO₂ için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

EK 7 TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri

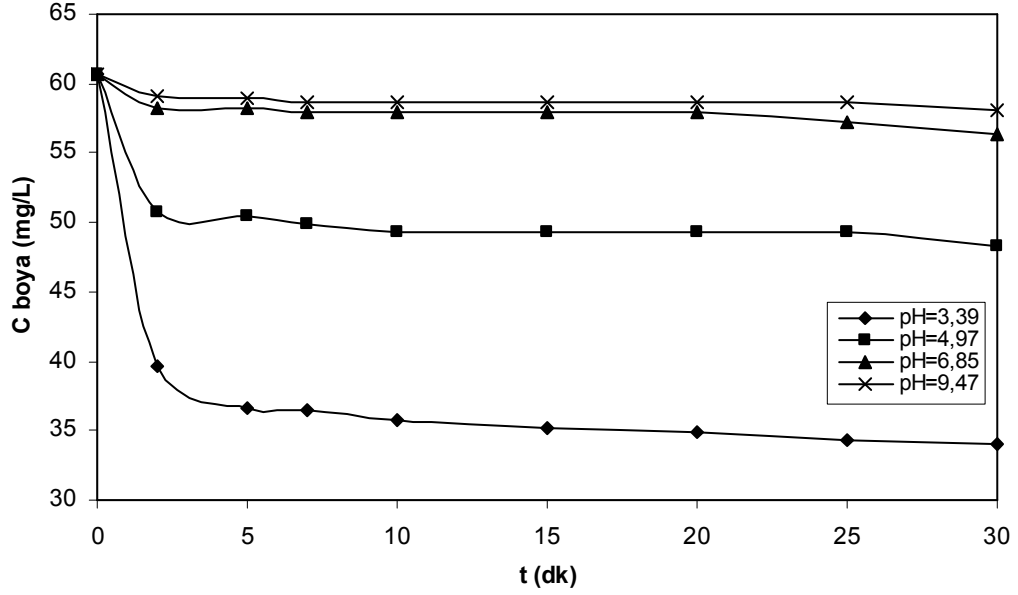


Şekil 1 Zamanla boyarmadde derişiminin değişimi
($C_{\text{boyaa}} = 30$ mg/L, pH=3.25, $C_{\text{TiO}_2} = 1$ g/L)

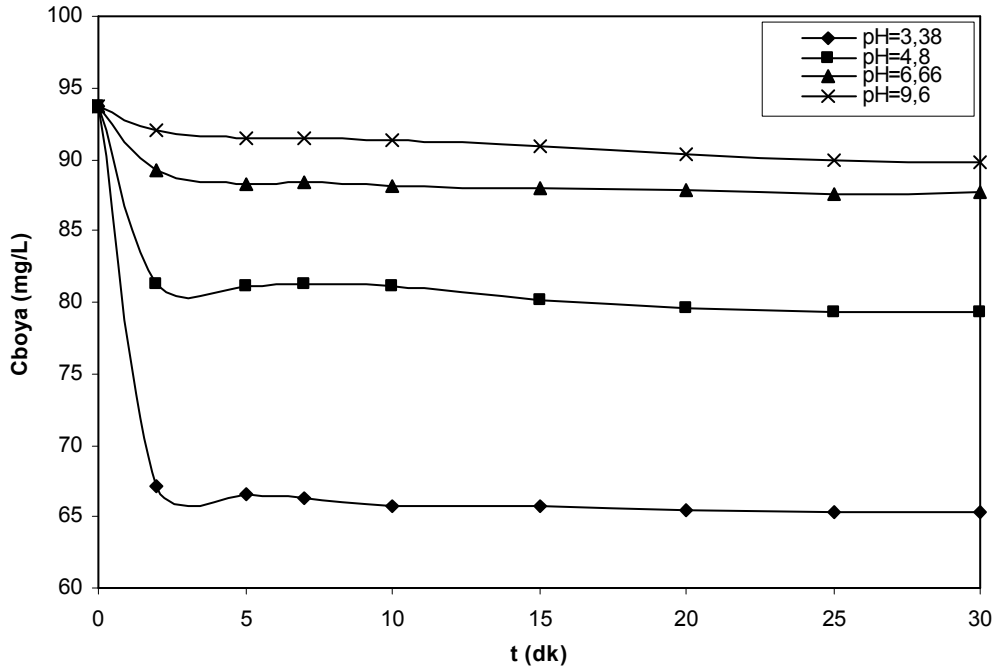


Şekil 2 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi($C_{\text{boyaa}} = 30$ mg/L, $C_{\text{TiO}_2} = 1$ g/L)

EK 7 TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)

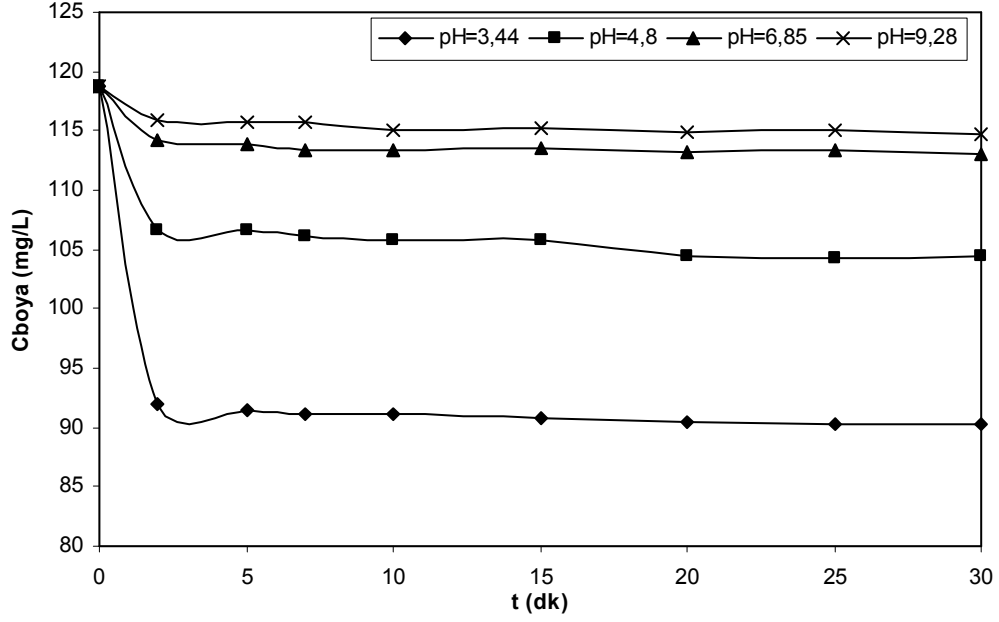


Şekil 3 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değışimi($C_{boya}=60$ mg/L, $C_{TiO_2}=1$ g/L)

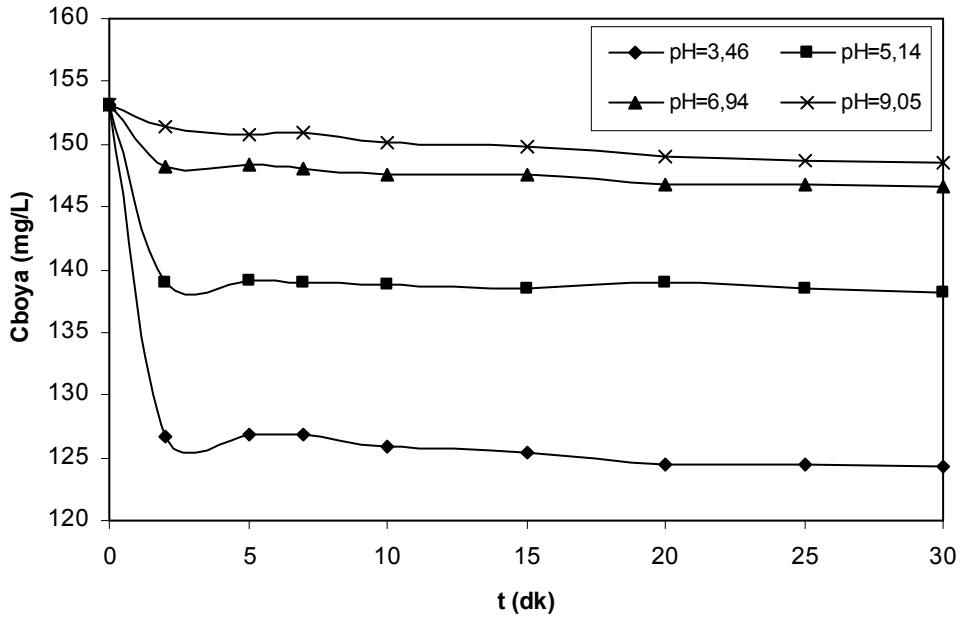


Şekil 4 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değışimi($C_{boya}=90$ mg/L, $C_{TiO_2}=1$ g/L)

EK 7 TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)

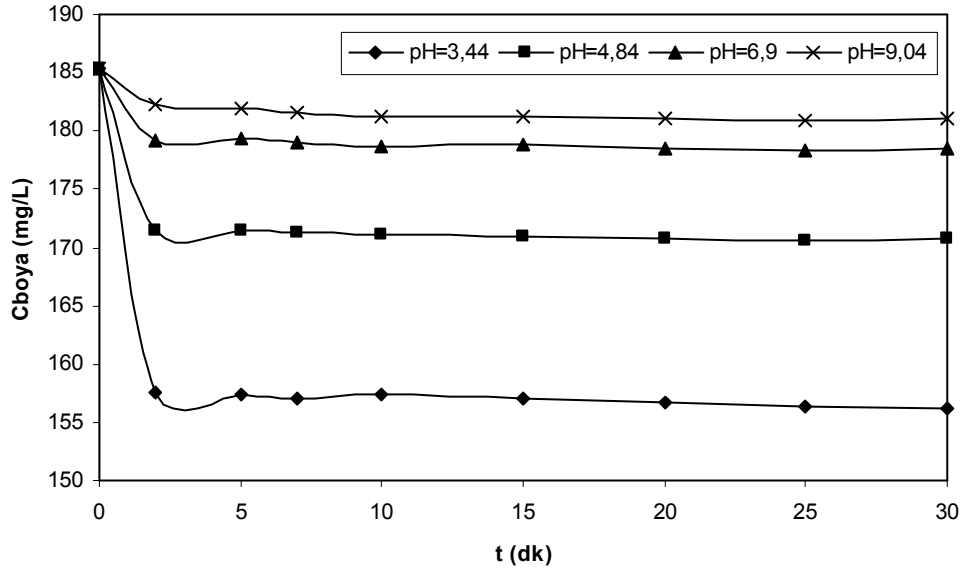


Şekil 5 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
(C_{boya} = 120mg/L, C_{TiO₂} = 1g/L)



Şekil 6 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
(C_{boya} = 150mg/L, C_{TiO₂} = 1g/L)

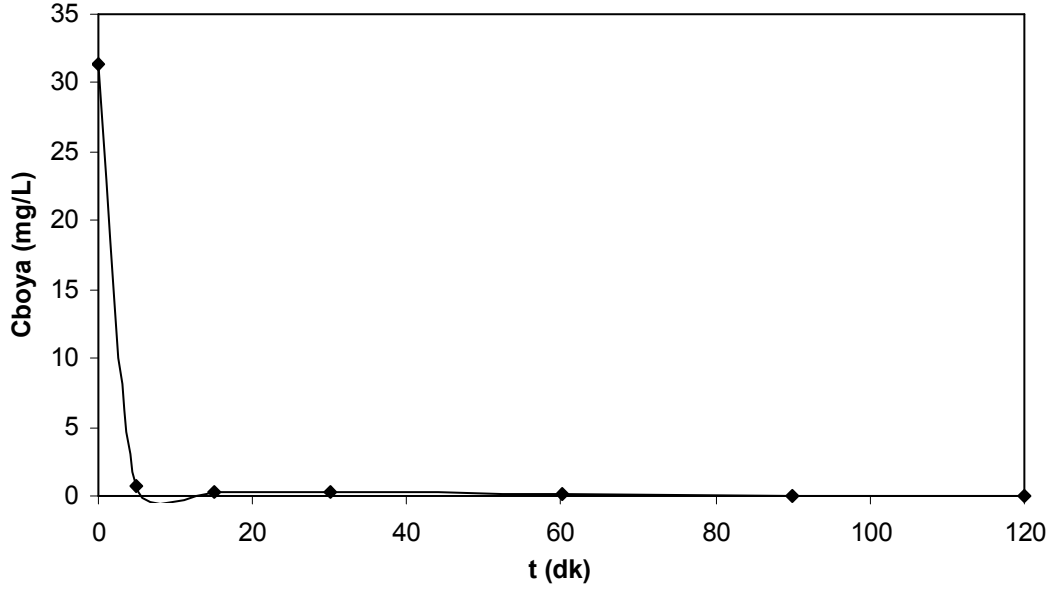
EK 7 TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)



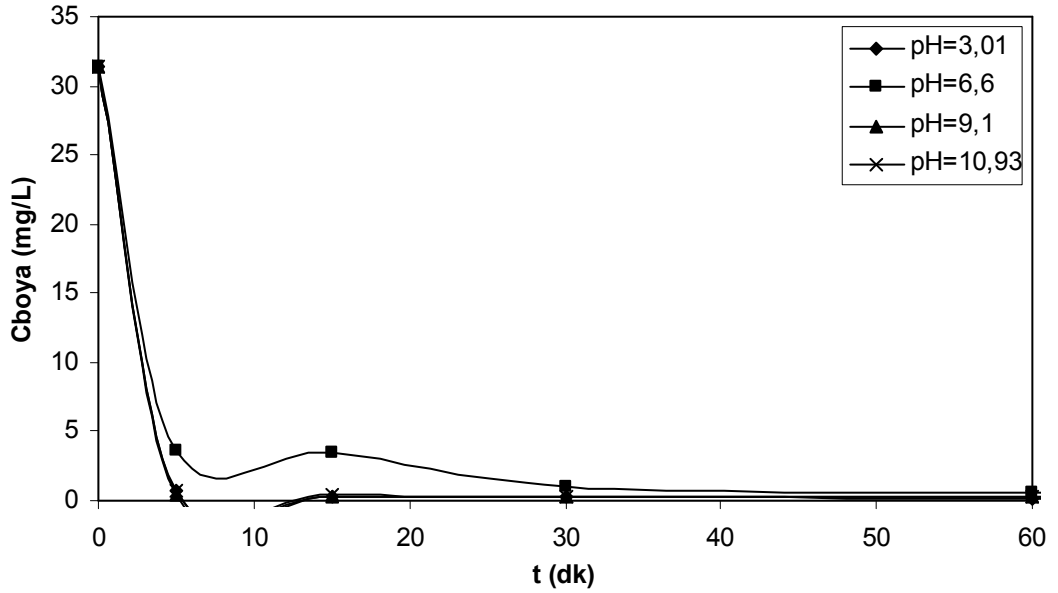
Şekil 7 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
(C_{boya}= 180 mg/L, C_{TiO₂} = 1g/L)

Şekil 1'den yararlanılarak TiO₂ için denge süresi 30 dk olarak belirlenmiş, daha sonra farklı boyarmadde derişimlerde (30, 60, 90, 120, 150 ve 180 mg/L) elde edilen şekillerdeki (şekil 2-7) verilerden yararlanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

EK 8 TAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri

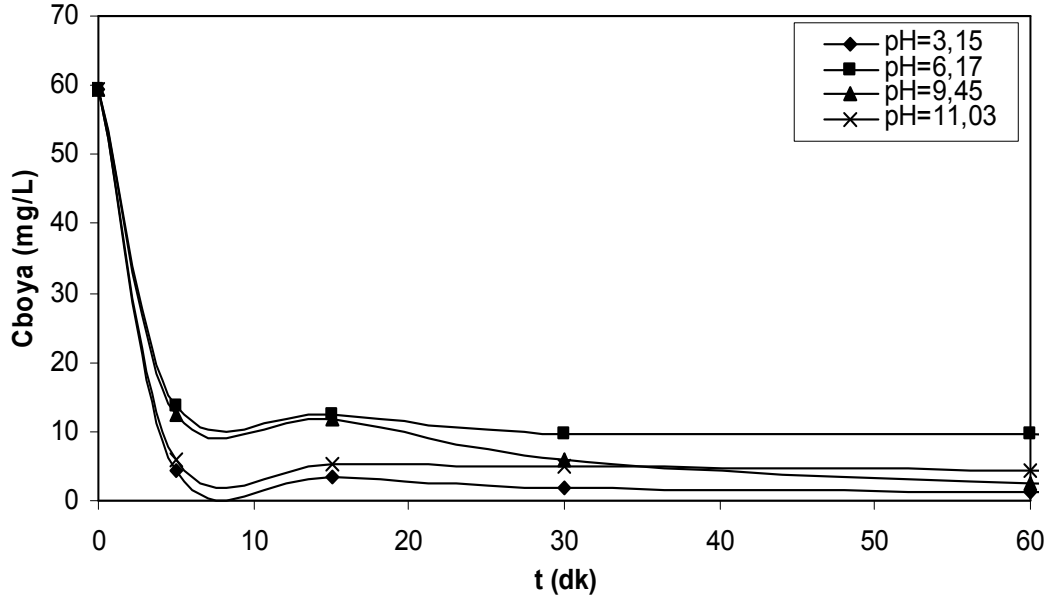


Şekil 1 Zamanla boyarmadde derişiminin değişimi
($C_{\text{boyu}}=30$ mg/L, $\text{pH}=3.01$, $C_{\text{TAC}}=1$ g/L)

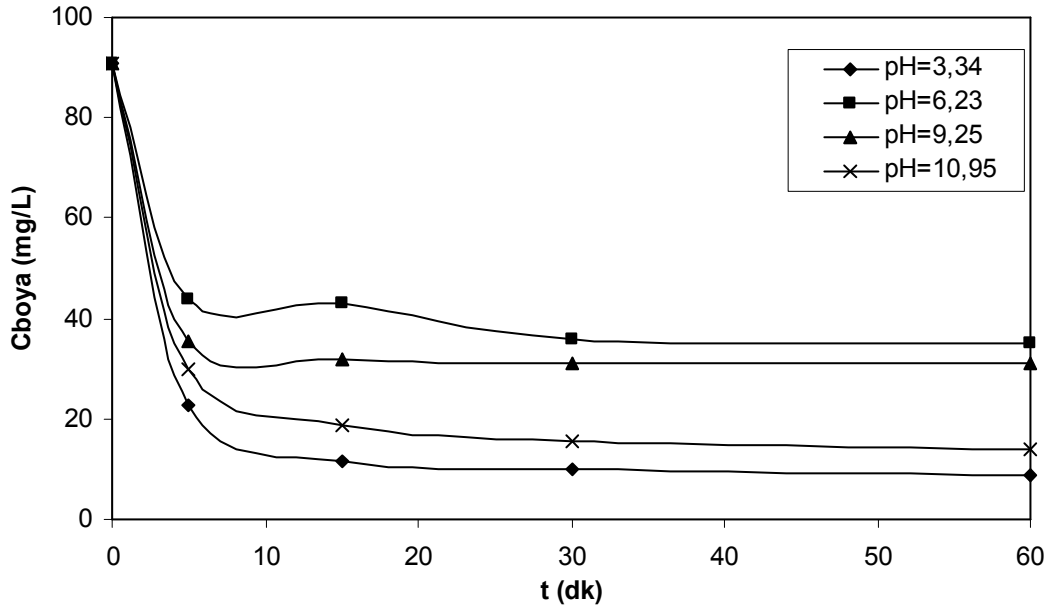


Şekil 2 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi($C_{\text{boyu}}=30$ mg/L, $C_{\text{TAC}}=1$ g/L)

EK 8 TAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)

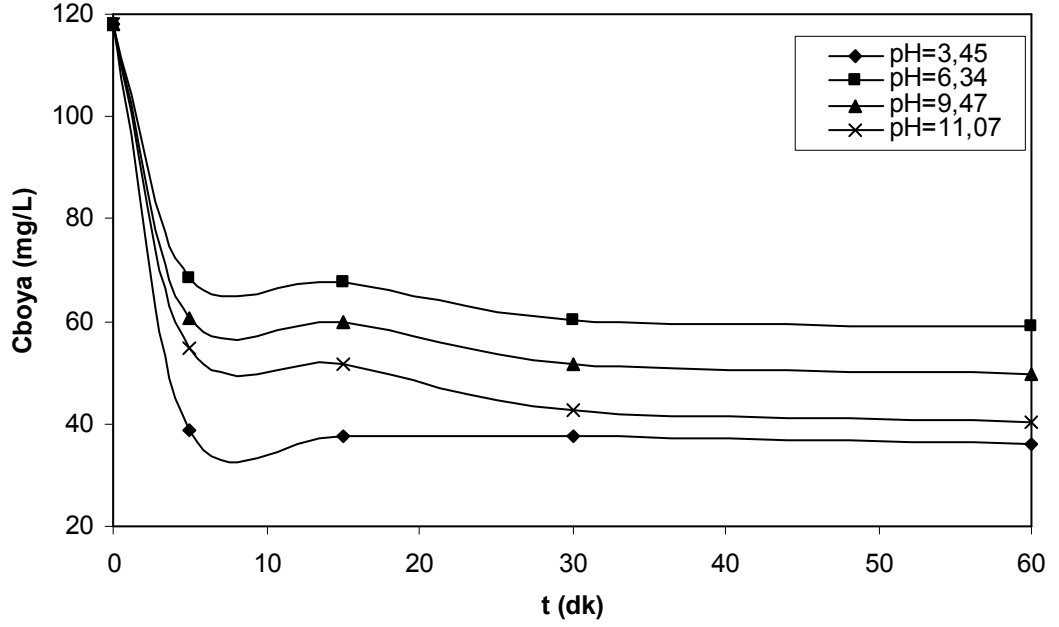


Şekil 3 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi ($C_{boya}=60$ mg/L, $C_{TAC}=1$ g/L)



Şekil 4 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi ($C_{boya}=90$ mg/L, $C_{TAC}=1$ g/L)

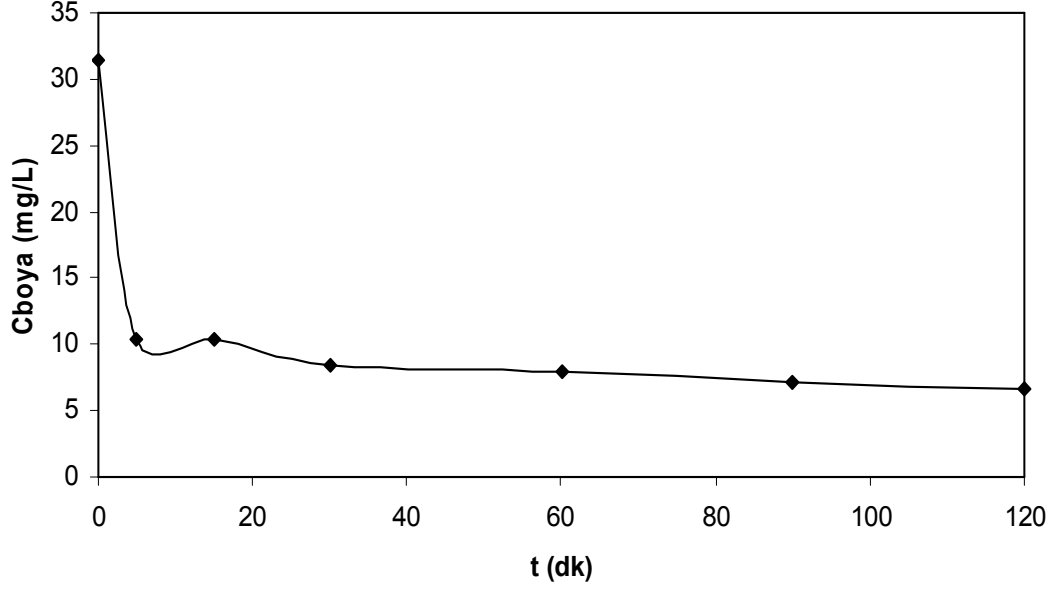
EK 8 TAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)



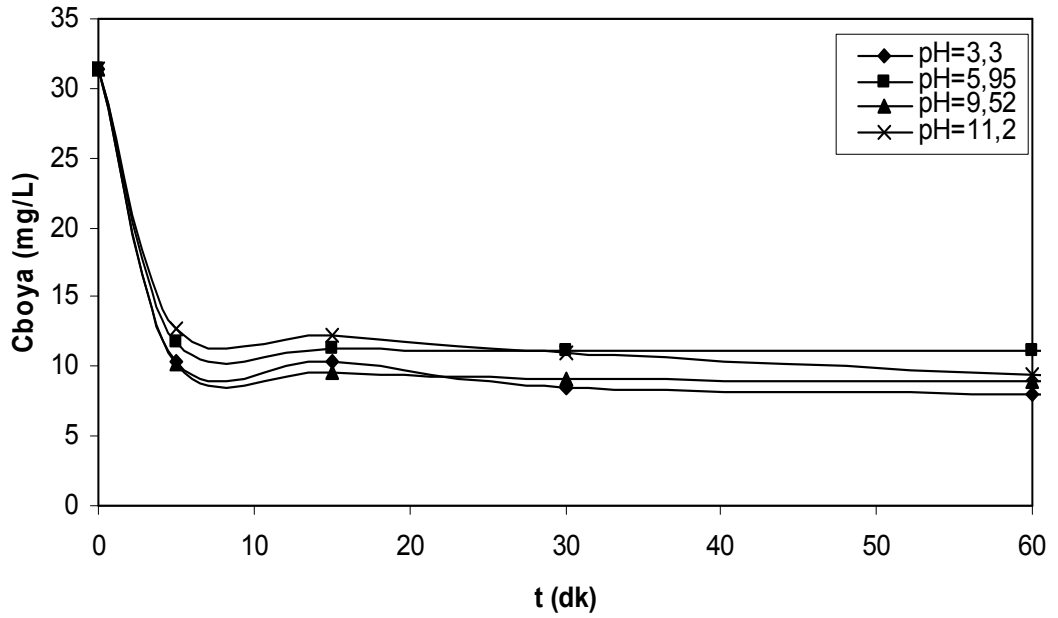
Şekil 5 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{boya} = 120 \text{ mg/L}$, $C_{TAC} = 1 \text{ g/L}$)

Şekil 1'den yararlanılarak TAC için denge süresi 60 dk olarak belirlenmiş, daha sonra farklı boyarmadde derişimlerde (30, 60, 90 ve 120 mg/L) elde edilen şekillerdeki (şekil 2-5) verilerden yararlanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

EK 9 ÇAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri

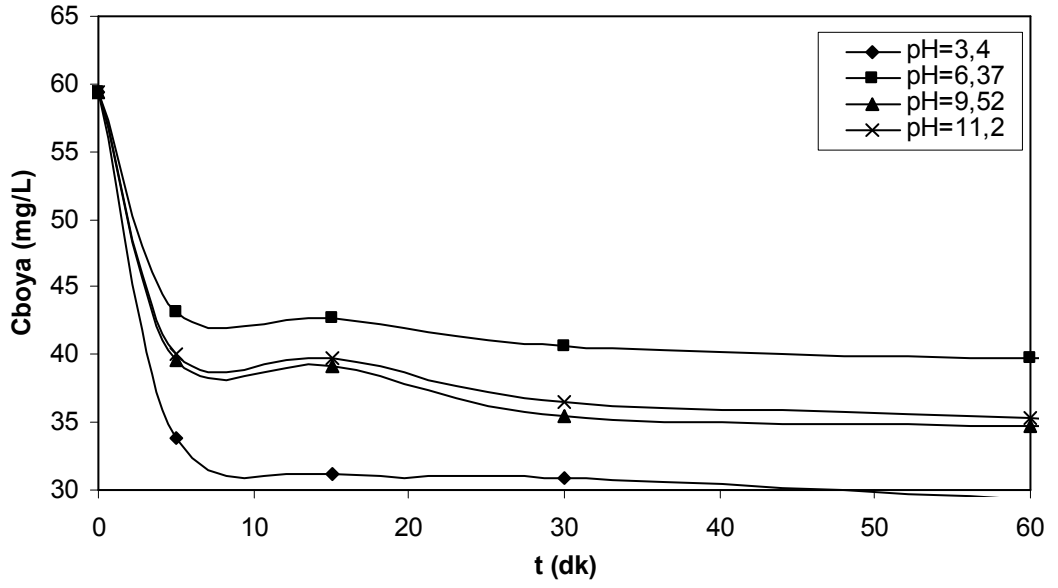


Şekil 1 Zamanla boyarmadde derişiminin değişimi
($C_{\text{boyaya}}=30$ mg/L, pH=3.30, $C_{\text{ÇAC}}=1$ g/L)

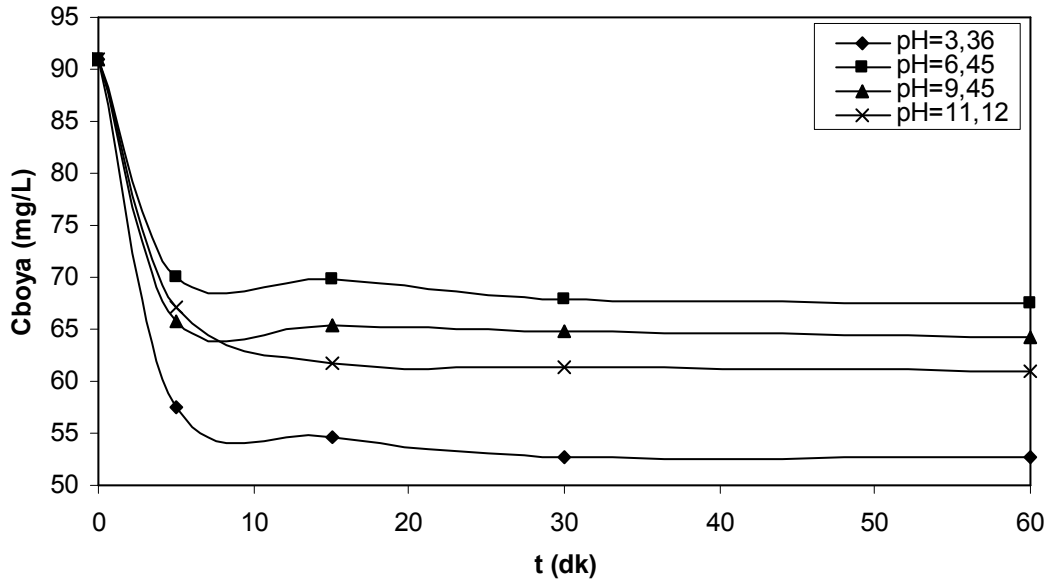


Şekil 2 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi($C_{\text{boyaya}}=30$ mg/L, $C_{\text{ÇAC}}=1$ g/L)

EK 9 ÇAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)

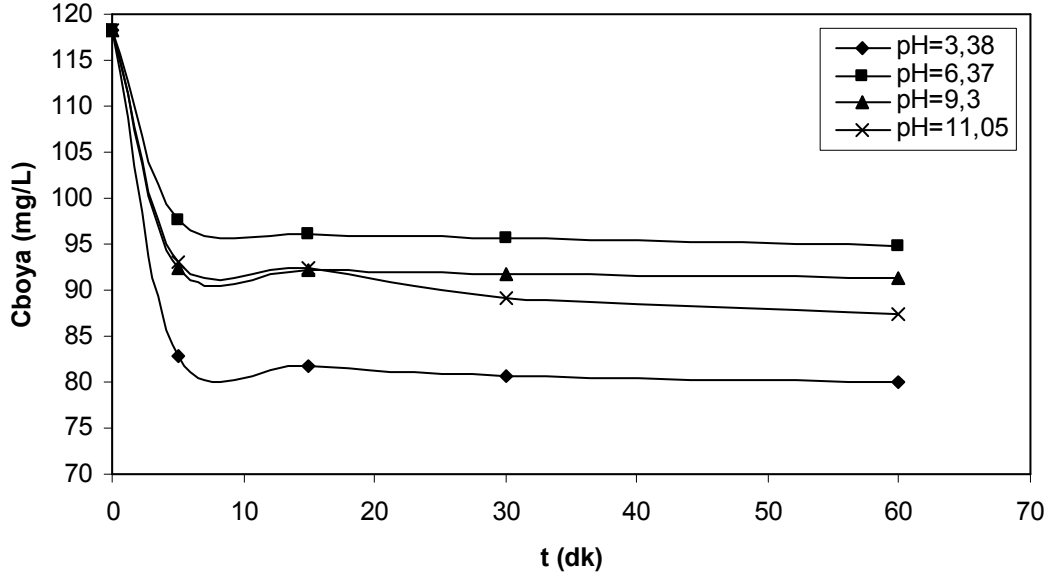


Şekil 3 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi ($C_{\text{boya}}=60 \text{ mg/L}$, $C_{\text{ÇAC}}=1 \text{ g/L}$)



Şekil 4 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi ($C_{\text{boya}}=90 \text{ mg/L}$, $C_{\text{ÇAC}}=1 \text{ g/L}$)

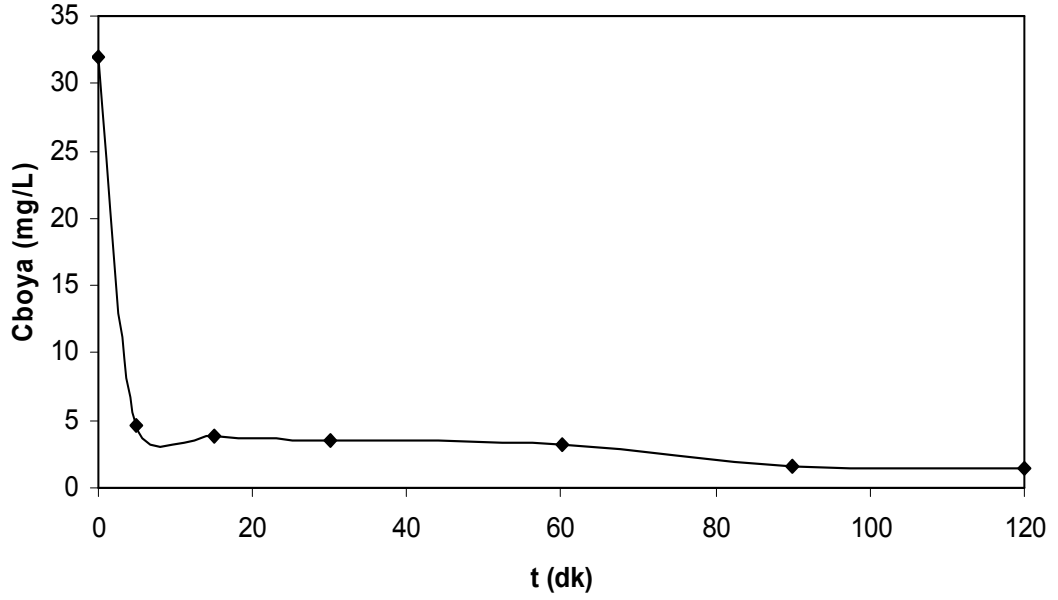
EK 9 ÇAC için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)



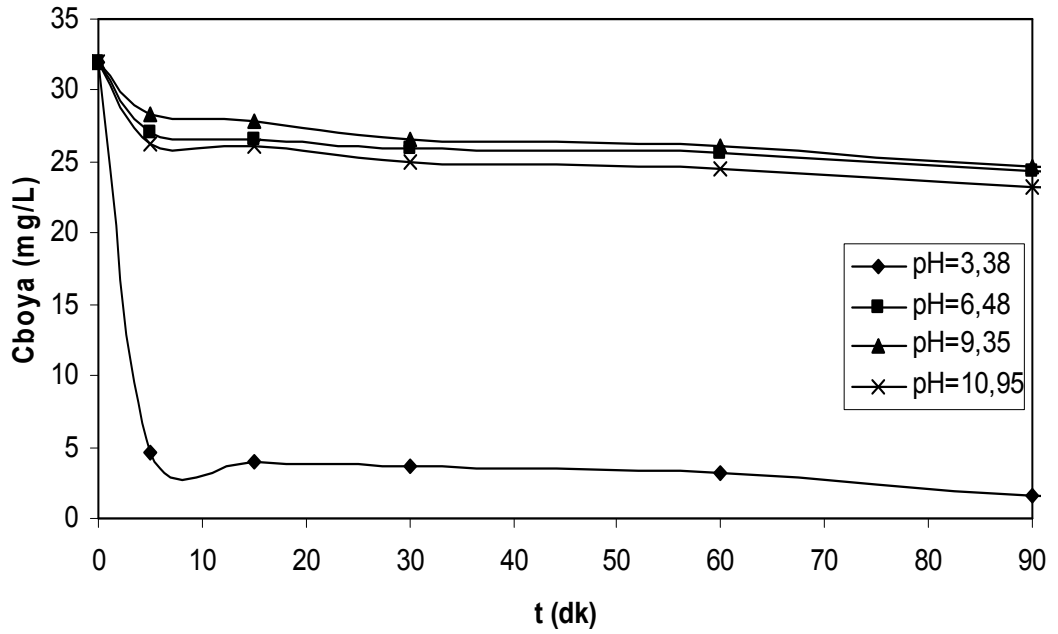
Şekil 5 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{boya} = 120 \text{ mg/L}$, $C_{\text{ÇAC}} = 1 \text{ g/L}$)

Şekil 1'den yararlanılarak ÇAC için denge süresi 60 dk olarak belirlenmiş, daha sonra farklı boyarmadde derişimlerde (30, 60, 90 ve 120 mg/L) elde edilen şekillerdeki (şekil 2-5) verilerden yararlanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

EK 10 TAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri

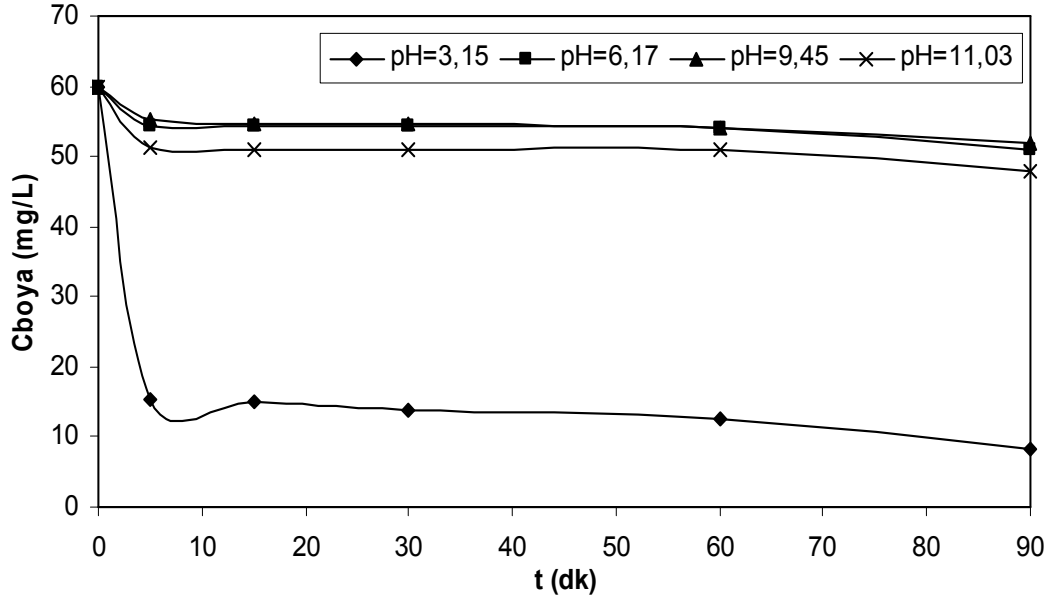


Şekil 1 Zamanla boyarmadde derişiminin değişimi
($C_{\text{boya}}=30 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3.38$, $C_{\text{TAC/TiO}_2}=1 \text{ g/L}$)

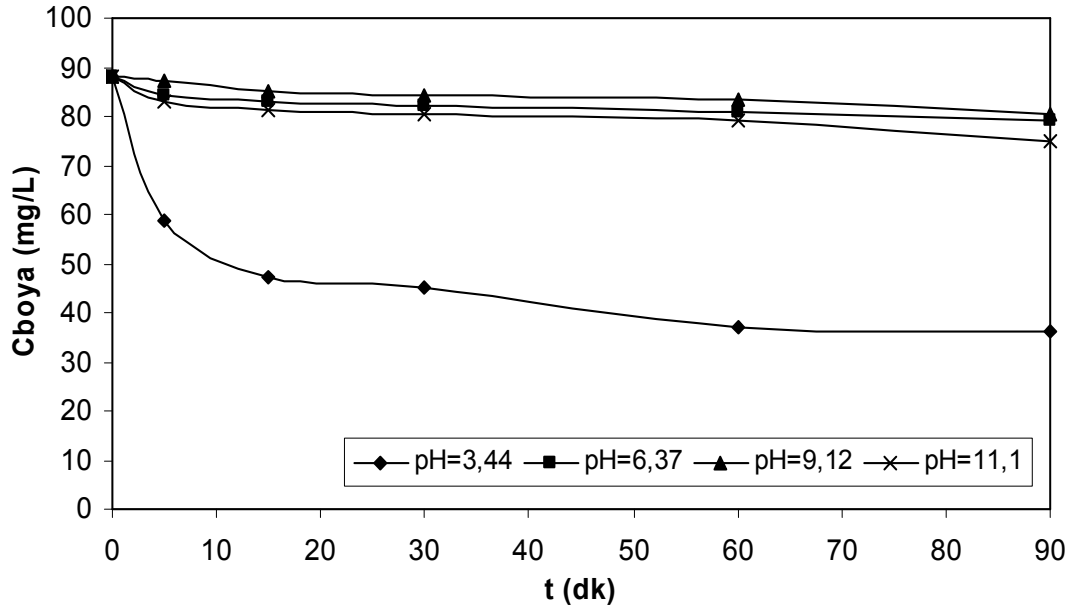


Şekil 2 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{\text{boya}}=30 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TAC/TiO}_2}=1 \text{ g/L}$)

EK 10 TAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)

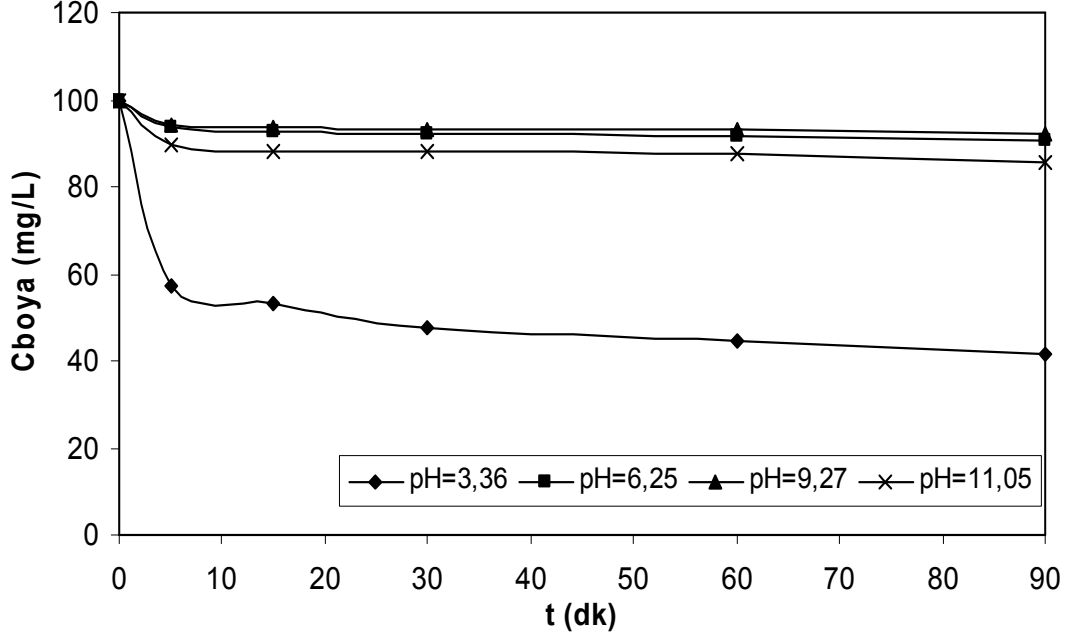


Şekil 3 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi (C_{boya}=60 mg/L, C_{TAC/TiO₂}=1 g/L)



Şekil 4 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi (C_{boya}=90 mg/L, C_{TAC/TiO₂}=1 g/L)

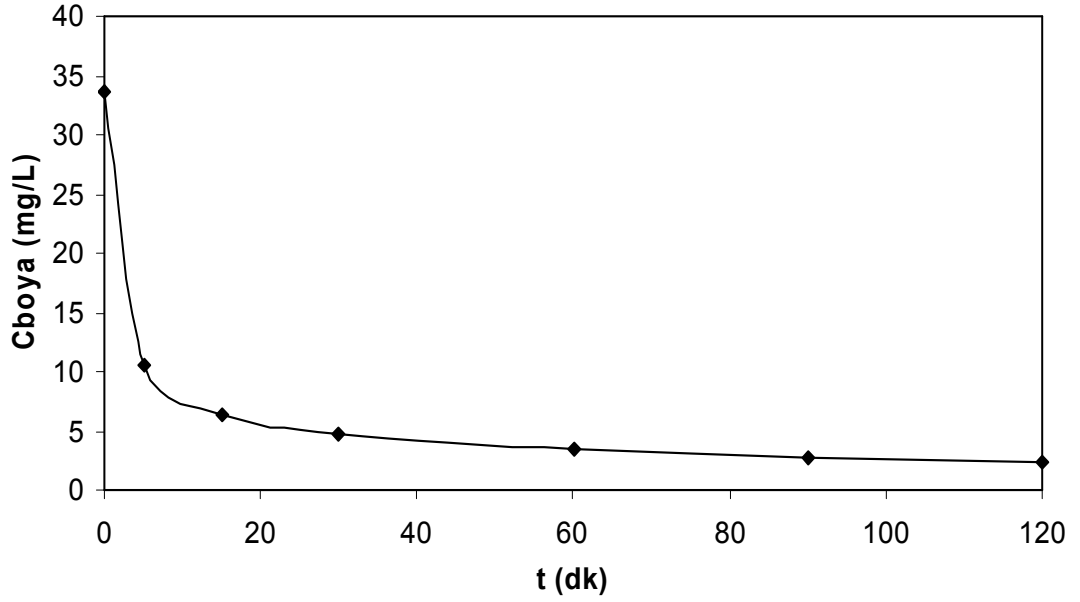
EK 10 TAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)



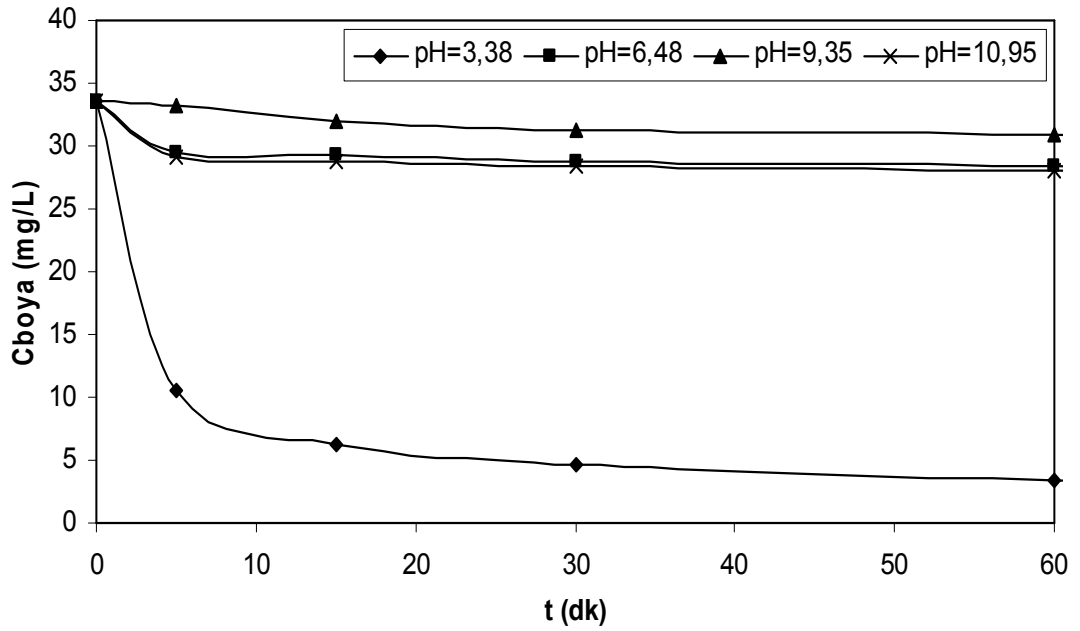
Şekil 5 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{\text{boya}} = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TAC/TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$)

Şekil 1'den yararlanılarak TAC/TiO₂ için denge süresi 90 dk olarak belirlenmiş, daha sonra farklı boyarmadde derişimlerde (30, 60, 90 ve 100 mg/L) elde edilen şekillerdeki (şekil 2-5) verilerden yararlanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

EK 11 ÇAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri

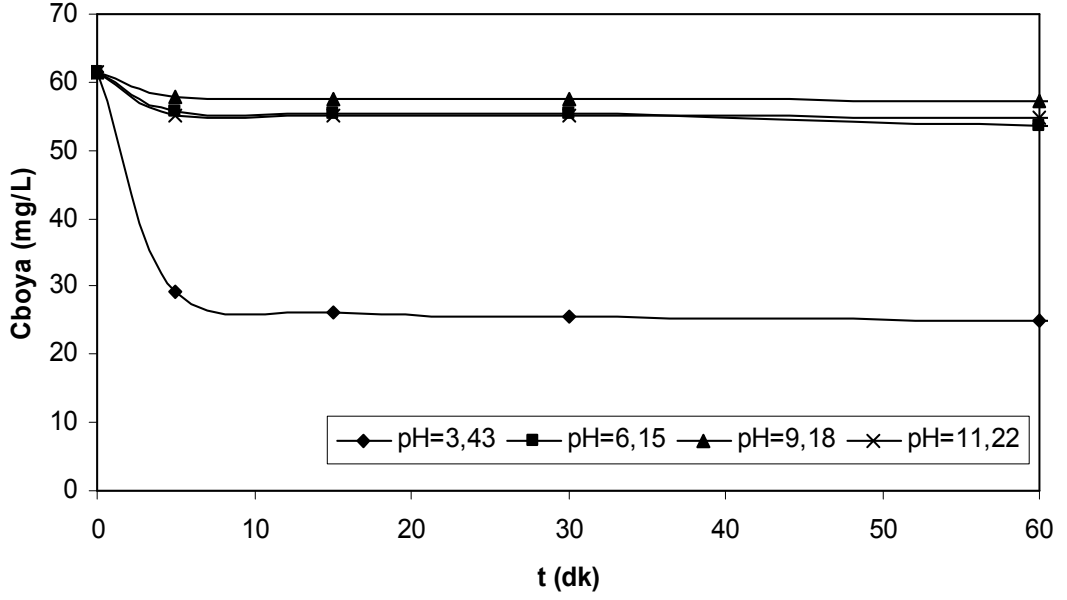


Şekil 1 Zamanla boyarmadde derişiminin değişimi
($C_{boya}=30$ mg/L, pH=3.38, $C_{ÇAC/TiO_2}=1$ g/L)

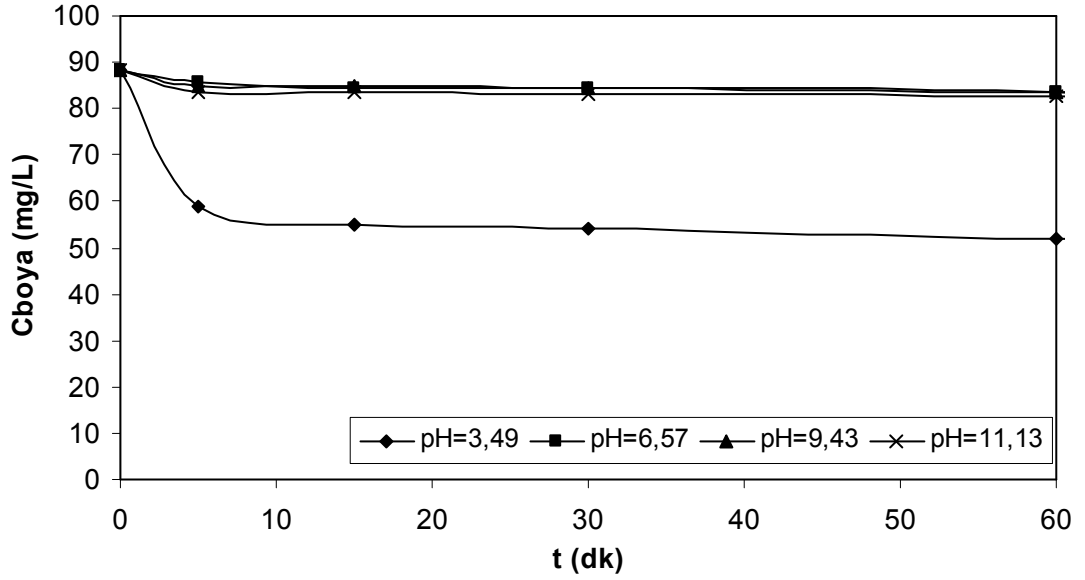


Şekil 2 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{boya}=30$ mg/L, $C_{ÇAC/TiO_2}=1$ g/L)

EK 11 ÇAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)

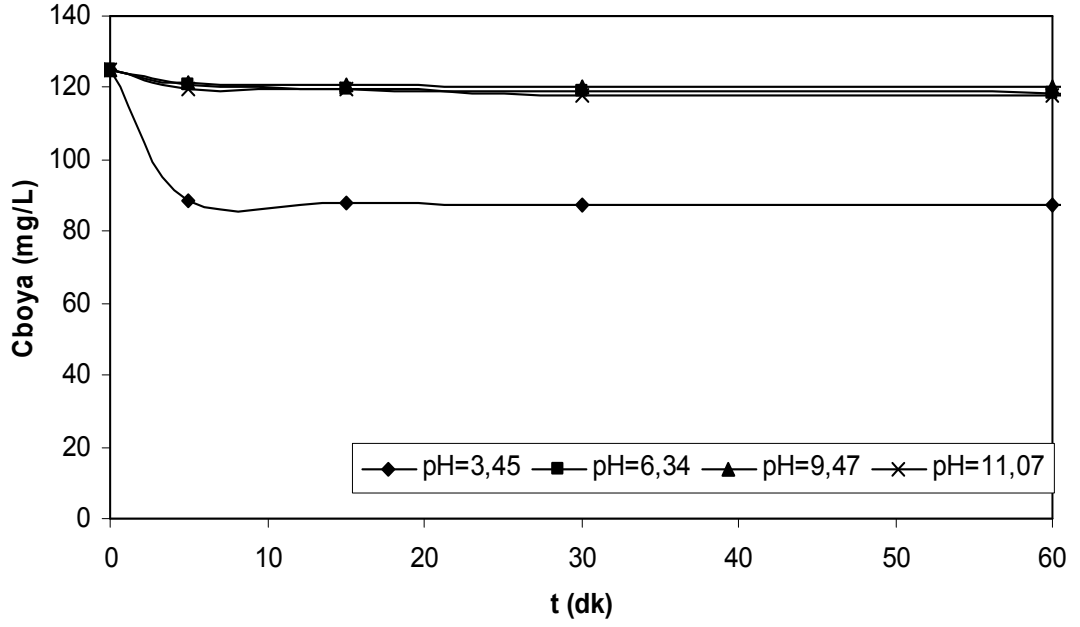


Şekil 3 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değışimi
(C_{boya}=60 mg/L, C_{ÇAC/TiO₂}=1g/L)



Şekil 4 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değışimi
(C_{boya}=90 mg/L, C_{ÇAC/TiO₂}=1g/L)

EK 11 ÇAC/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)

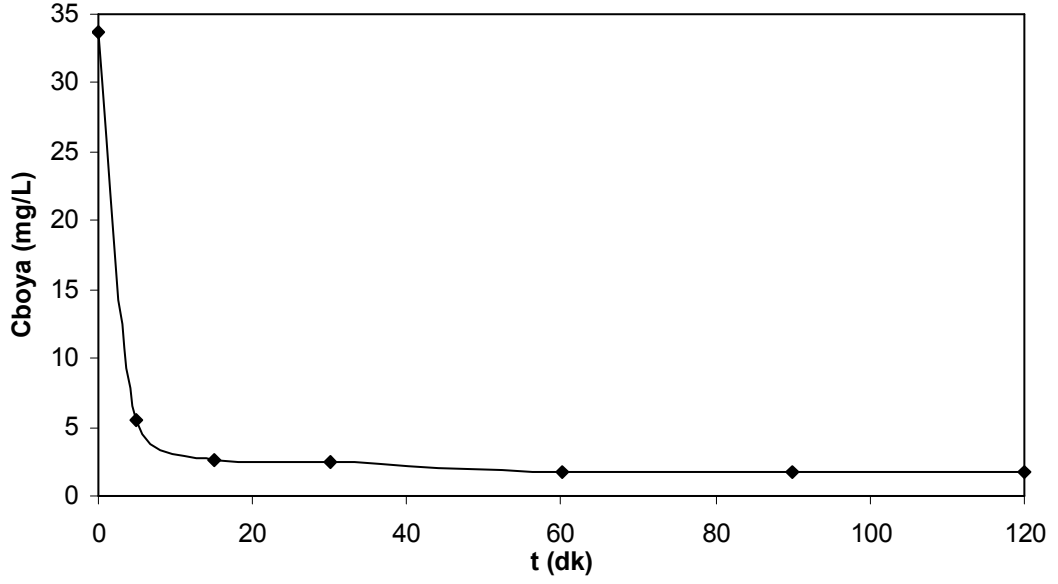


Şekil 5 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi

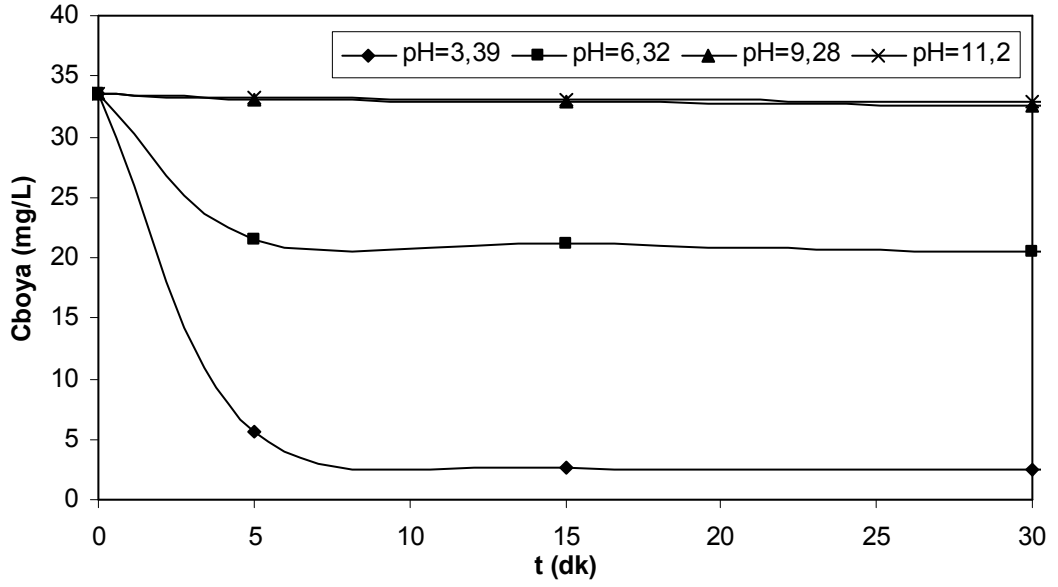
($C_{\text{boya}} = 120 \text{ mg/L}$, $C_{\text{ÇAC/TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$)

Şekil 1'den yararlanılarak ÇAC/TiO₂ için denge süresi 60 dk olarak belirlenmiş, daha sonra farklı boyarmadde derişimlerde (30, 60, 90 ve 120 mg/L) elde edilen şekillerdeki (şekil 2-5) verilerden yararlanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

EK 12 B₁/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri

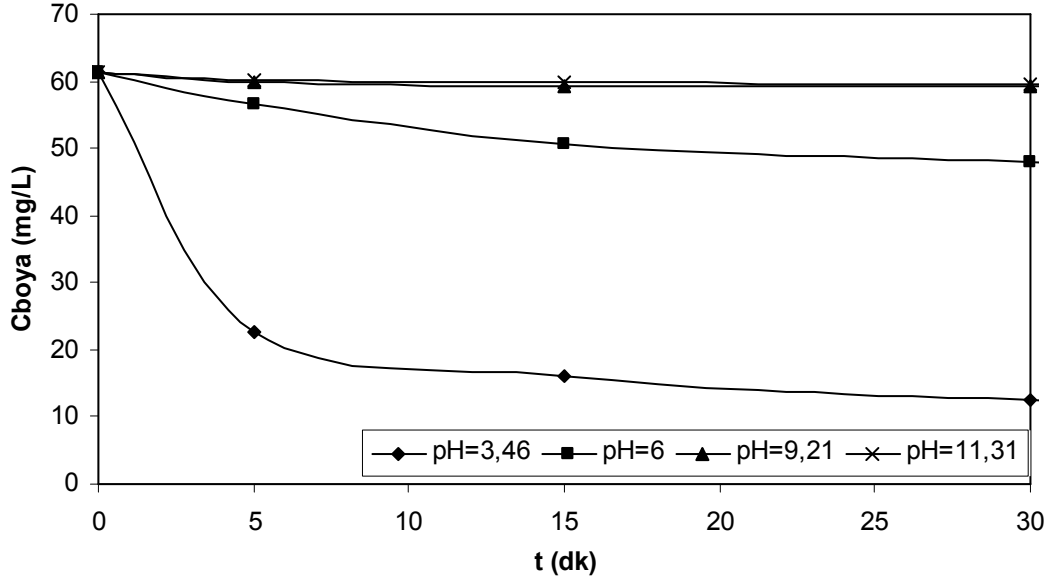


Şekil 1 Zamanla boyarmadde derişiminin değişimi
(C_{boya}=30 mg/L, pH=3.39, C_{B₁/TiO₂}=1 g/L)

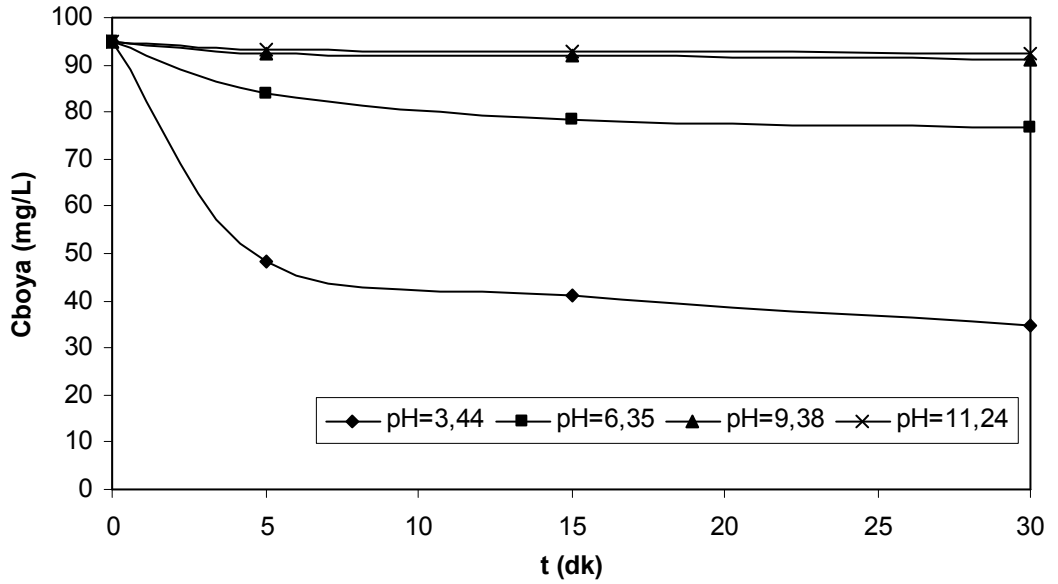


Şekil 2 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
(C_{boya}=30 mg/L, C_{B₁/TiO₂}=1 g/L)

EK 12 B₁/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)

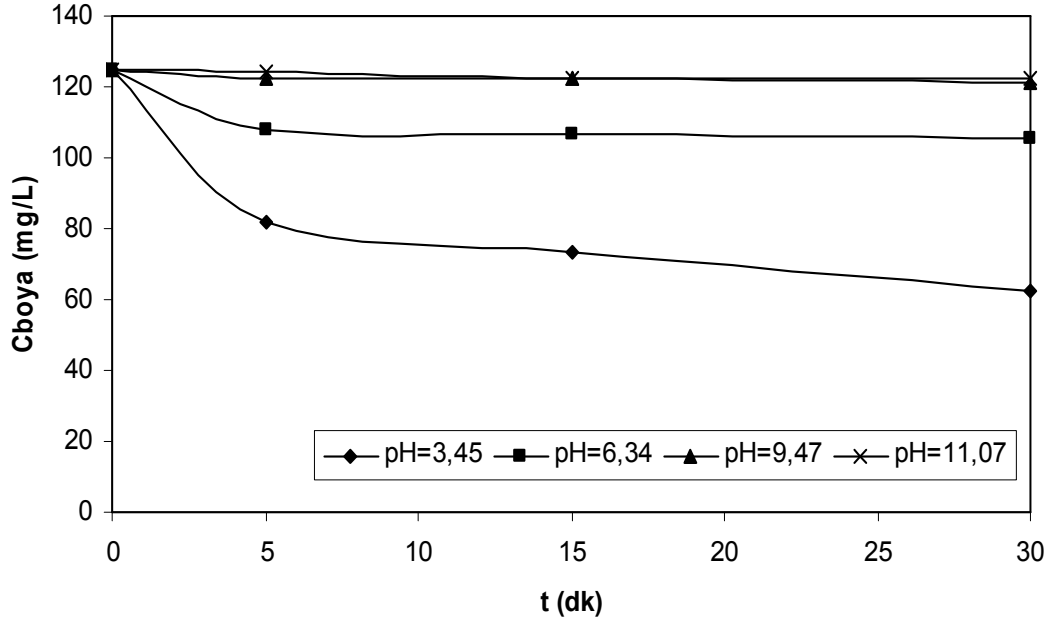


Şekil 3 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{boya}=60$ mg/L, $C_{B_1/TiO_2}=1$ g/L)



Şekil 4 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{boya}=90$ mg/L, $C_{B_1/TiO_2}=1$ g/L)

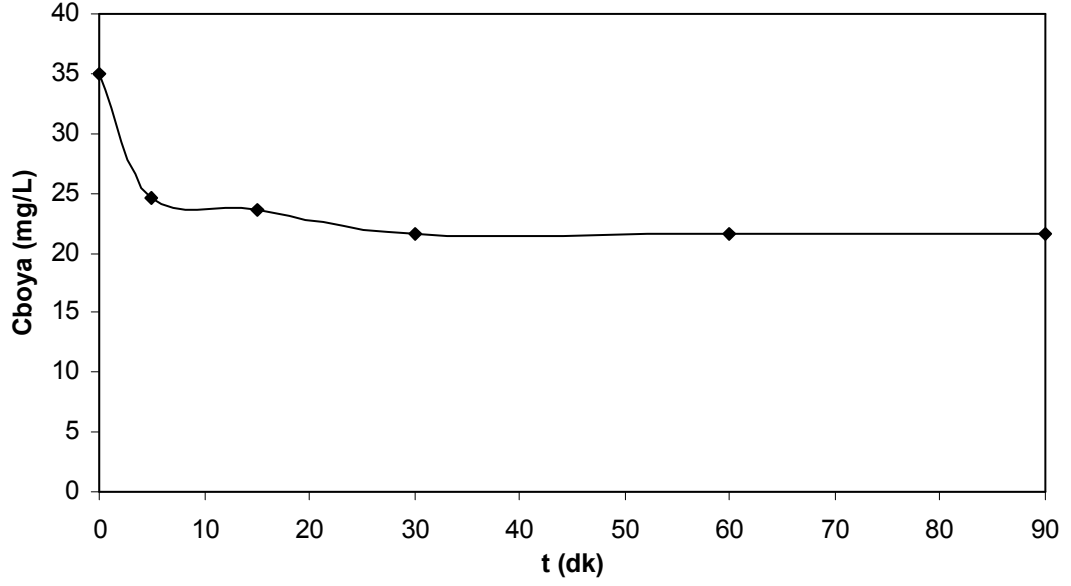
EK 12 B₁/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)



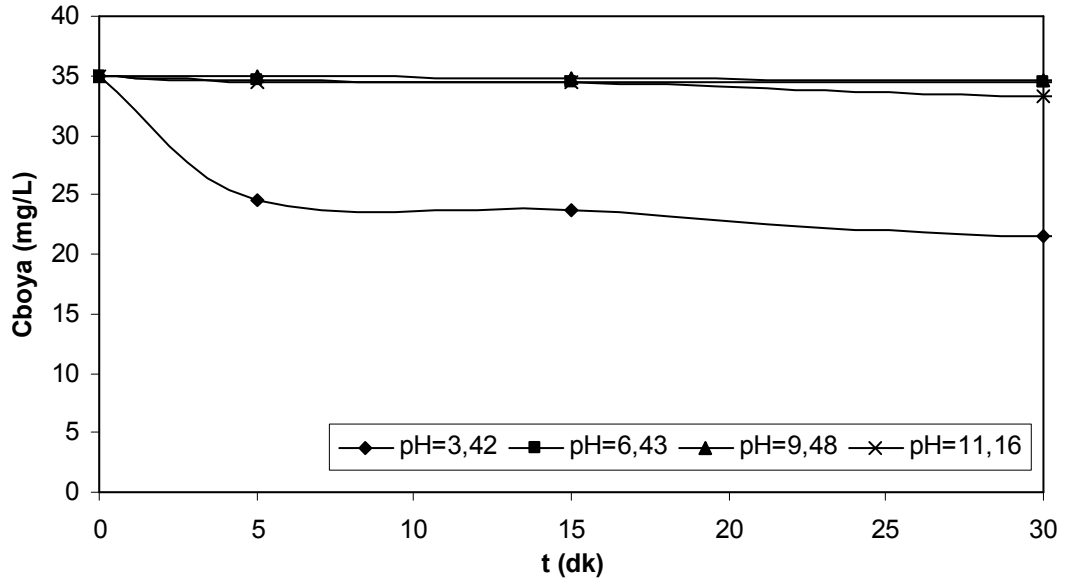
Şekil 5 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
(C_{boyaya}= 120mg/L, C_{B₁/TiO₂} = 1g/L)

Şekil 1'den yararlanılarak B₁/TiO₂ için denge süresi 30 dk olarak belirlenmiş, daha sonra farklı boyarmadde derişimlerde (30, 60, 90 ve 120 mg/L) elde edilen şekillerdeki (şekil 2-5) verilerden yararlanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

EK 13 B₂/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri

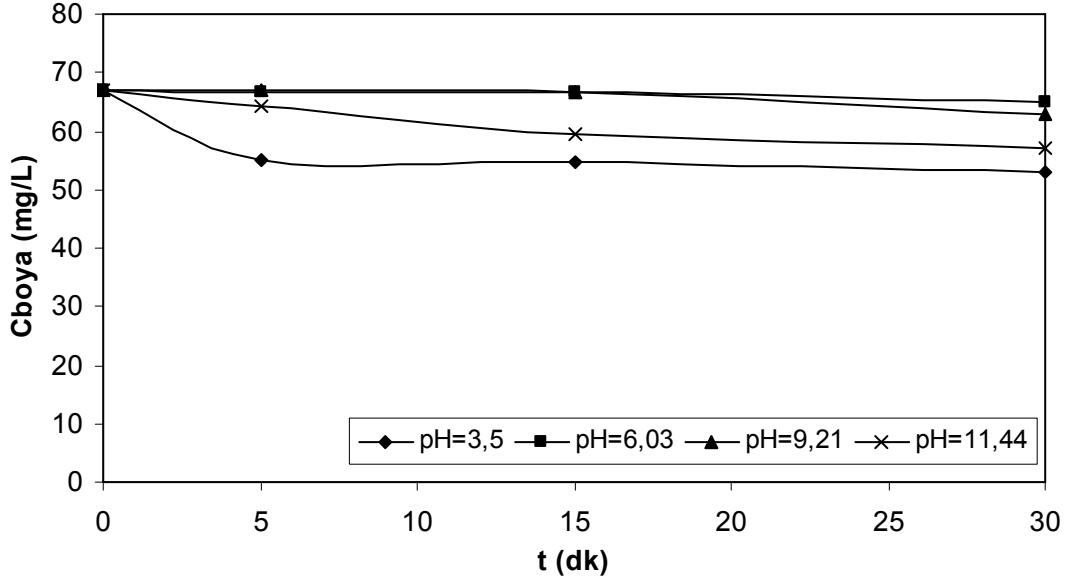


Şekil 1 Zamanla boyarmadde derişiminin değişimi
(C_{boya}=30 mg/L, pH=3.42, C_{B₂/TiO₂}=1g/L)

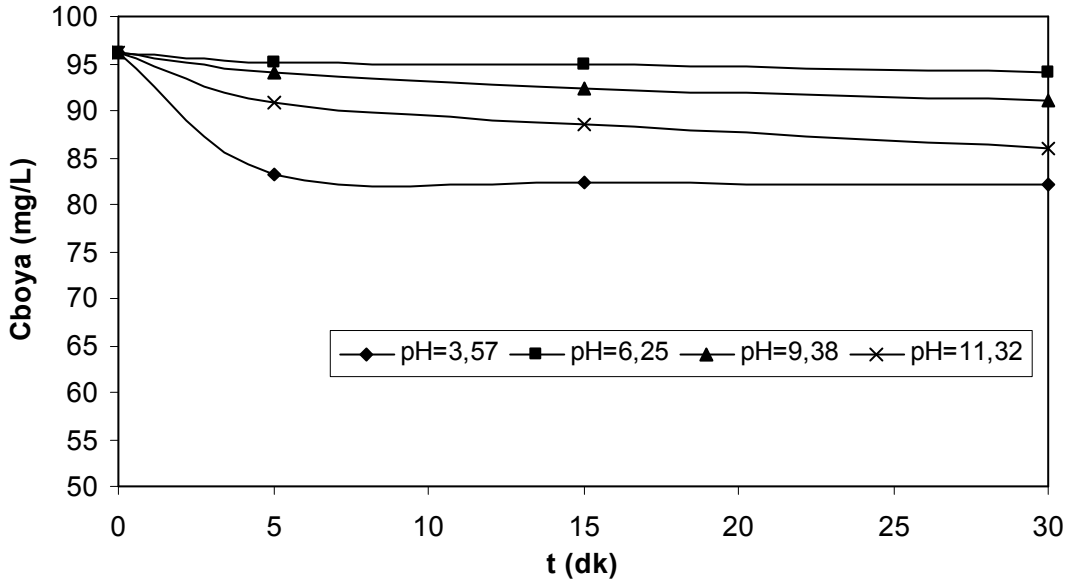


Şekil 2 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
(C_{boya}=30 mg/L, C_{B₂/TiO₂}=1g/L)

EK 13 B₂/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)

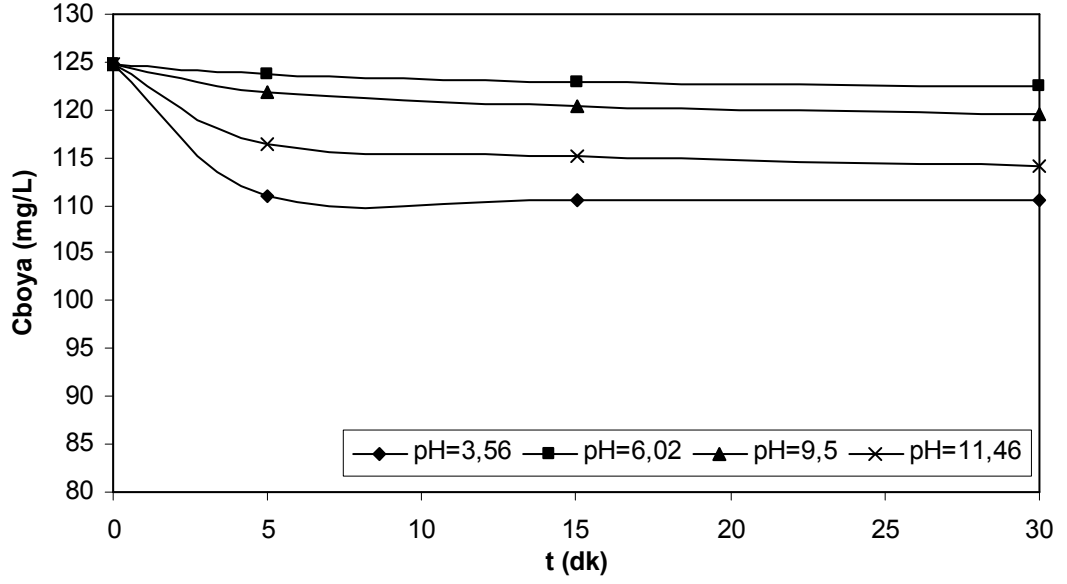


Şekil 3 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{\text{boya}}=60$ mg/L, $C_{\text{B}_2/\text{TiO}_2}=1$ g/L)



Şekil 4 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{\text{boya}}=90$ mg/L, $C_{\text{B}_2/\text{TiO}_2}=1$ g/L)

EK 13 B₂/TiO₂ için Adsorpsiyon Denge Süresi ve İzoterm Verileri (devam)



Şekil 5 Farklı pH değerlerinde zamanla derişim değişimi
($C_{\text{boya}} = 120 \text{ mg/L}$, $C_{\text{B}_2/\text{TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$)

Şekil 1'den yararlanılarak B₂/TiO₂ için denge süresi 30 dk olarak belirlenmiş, daha sonra farklı boyarmadde derişimlerde (30, 60, 90 ve 120 mg/L) elde edilen şekillerdeki (şekil 2-5) verilerden yararlanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Döne ÇALIK

Doğum Yeri : Kırşehir

Doğum Tarihi : 06.11.1983

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Halide Edip Lisesi (Süper lise) (1997 - 2001)

Lisans : Osmangazi Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Kimya
Mühendisliği (Eylül 2001 - Temmuz 2005)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2006 - Haziran 2008)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Tuse Kozmetik Sanayi 2005 (7 ay)

İntez Mühendislik İnş. San. ve Tic. LTD. ŞTİ. 2006-2007 (1 yıl)