

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEYNİR ALTI ATIK SUYUNUN FOTOKATALİTİK YÖNTEMLERLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Havva Melda MOĞOL

DOKTORA TEZİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı

Danışman
Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Haziran, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEYNİR ALTI ATIK SUYUNUN FOTOKATALİTİK YÖNTEMLERLE
ARITABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Havva Melda MOĞOL tarafından hazırlanan tez çalışması 29.06.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mesut AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mesut AKGÜN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Dilek KILIÇ APAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ, Üye
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Dilek DURANOĞLU DİNÇER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU, Üye
İstanbul Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Mesut AKGÜN'ün sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Peynir Altı Atık Suyunun Fotokatalitik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Havva Melda MOĞOL

İmza

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2019-3686 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	5
1.3 Hipotez.....	6
2 PEYNİR ALTI ATIK SUYU	8
2.1 Peynir Altı Atık Suyu Nedir?	8
2.2 Peynir Altı Atık Suyu Kullanım Alanları	9
2.2.1 Hayvan Yemi Olarak Kullanımı	10
2.2.2 Gübre Olarak Kullanımı	10
2.2.3 Gıda Katkı Maddesi Olarak Kullanımı	10
2.2.4 Diğer Kullanım Alanları	11
2.3 Peynir Altı Suyunun Çevresel Etkileri	11
2.4 PAS'ın Arıtım Yöntemleri	13
2.4.1 Biyolojik Arıtma.....	14
2.4.2 Pıhtılaşma-Topaklanma ve Çöktürme	17
2.4.3 Oksidasyon prosesleri	18
2.4.4 Yapay Sulak Alanlar	18
2.4.5 Membran Yöntemiyle Arıtma	19
2.5 Tez Çalışmasında Kullanılan Arıtım Yöntemleri	21
2.5.1 Elektro-Fenton.....	21
2.5.2 TiO ₂ Katalizli Fotokatalitik Arıtım	22
2.6 Titanyum Dioksit	26
2.6.1 TiO ₂ Üretim Yöntemleri	28
2.6.2 TiO ₂ Katkılandırma	30
3 MALZEME VE YÖNTEM	33
3.1 Malzeme	33
3.1.1 TiO ₂	33
3.1.2 Diğer Malzemeler	34
3.1.3 Peynir Altı Atık Suyu Karakterizasyonu	34
3.2 Yöntem	35
3.2.1 Elektro-Fenton Deneyi	35
3.2.2 UV/Fotokatalitik Arıtım	36
3.2.3 Katkısız ve Katkılı TiO ₂ Katalizör Üretimi.....	38
3.2.4 Güneş Simülasyon Lambası (GSL)/Fotokatalitik Arıtım	40

3.3 Analitik Yöntemler.....	41
3.4 Katalizör Karakterizasyonu	42
4 BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1 Elektro-Fenton ve UV/Sigma Anataz TiO ₂ Fotokatalitik Yöntem ile PAS Arıtımı.....	44
4.1.1 UV/ Sigma Anataz TiO ₂ Fotokatalitik Arıtımına pH Etkisi.....	45
4.1.2 UV/ Sigma Anataz TiO ₂ Fotokatalitik Arıtımına H ₂ O ₂ Etkisi.....	47
4.1.3 UV/ Sigma Anataz TiO ₂ Fotokatalitik Arıtımına Katalizör Miktarı Etkisi	50
4.2 Tezde Kullanılan TiO ₂ Katalizörlerinin Karakterizasyonu.....	52
4.2.1 BET Yüzey Alanı Analizleri	52
4.2.2 SEM Analizleri	53
4.2.3 FTIR	55
4.2.4 Raman	56
4.2.5 XRD	57
4.3 Elektro-Fenton ve UV/Katkılı TiO ₂ Fotokatalitik Yöntem ile PAS Arıtımı...	63
4.3.1 UV/ Katkılı TiO ₂ Fotokatalitik Arıtımına Katalizör Miktarı Etkisi	63
4.3.2 UV/ Katkılı TiO ₂ Fotokatalitik Arıtımına H ₂ O ₂ Miktarı Etkisi.....	67
4.4 UV/Fotokatalitik Yöntemle PAS Arıtımında Sigma Anatase, P25 ve Katkılı Katalizörlerin Karşılaştırılması.....	69
4.5 Elektro-Fenton ve Güneş Simülasyon Lambası/Katkılı TiO ₂ Fotokatalitik Yöntem ile PAS Arıtımı.....	71
4.5.1 GSL/ Katkılı TiO ₂ Fotokatalitik Arıtımına Fe/N Katkı Miktarını Etkisi	71
4.5.2 GSL/ Katkılı TiO ₂ Fotokatalitik Arıtımına pH Etkisi	75
4.5.3 GSL/ Katkılı TiO ₂ Fotokatalitik Arıtımına Katalizör Miktarı Etkisi.....	78
4.5.4 GSL/ Katkılı TiO ₂ Fotokatalitik Arıtımına H ₂ O ₂ Miktarı Etkisi	81
4.6 Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Katkılı ve Katkısız TiO ₂ 'lerin Karşılaştırılması	85
4.7 Katkılı TiO ₂ 'nin Tekrar Kullanılabilirliği	86
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	88
KAYNAKÇA	92
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	105

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1	Peynir üretimi sonrası oluşan PAS	8
Şekil 2. 2	Türkiye’de yıllara göre peynir altı suyu üretim miktarları [35]	12
Şekil 2. 3	Fotokatalitik arıtımın başlıca basamakları [76]	24
Şekil 2. 4	Fotokatalitik reaksiyon sırasında elektron-boşluk çifti oluşumu [77]	25
Şekil 2. 5	TiO ₂ ‘nin üç farklı kristal yapısı.....	27
Şekil 2. 6	Sol-Jel yöntemiyle katalizör üretimi [93]	29
Şekil 2. 7	Metal ve ametal katkılı katalizörlerde bant boşluk enerjisi ve fotokatalitik etkinlik dalga boyu aralığının değişimi [102]	32
Şekil 3. 1	Deneylerde kullanılan ticari TiO ₂ ’ler a) Sigma Anatase, b) Degussa P2533	
Şekil 3. 2	Elektro-Fenton deney düzeneği	36
Şekil 3. 3	UV/fotokatalitik reaktör	37
Şekil 3. 4	Plexiglass reaktörün şematik görüntüsü.....	38
Şekil 3. 5	Kütlece farklı % Fe içeren katkılı TiO ₂ ’ler a) % 0.5, b)% 5, c) % 10.....	39
Şekil 3. 6	Farklı A/T oranlarında N katkılı TiO ₂ ’ler a) A/T:1, b)A/T:2, c) A/T:3 ..	39
Şekil 3. 7	Katkısız TiO ₂	40
Şekil 3. 8	Güneş simülasyon lambası/fotokatalitik düzenek	41
Şekil 4. 1	UV/Sigma Anataz TiO ₂ fotokatalitik arıtmada zamanla % TOK giderim verimine pH etkisi.....	46
Şekil 4. 2	UV/Sigma Anataz TiO ₂ fotokatalitik arıtmada 3. saat % TOK ve % KOİ giderimlerine pH etkisi	46
Şekil 4. 3	UV/Sigma Anataz TiO ₂ fotokatalitik arıtmada 3. saat % toplam TOK ve KOİ giderimlerine pH etkisi	46
Şekil 4. 4	UV/Sigma Anataz TiO ₂ fotokatalitik arıtmada zamanla % TOK giderim verimine H ₂ O ₂ etkisi	48
Şekil 4. 5	UV/Sigma Anataz TiO ₂ fotokatalitik arıtmada 3. Saat % TOK ve % KOİ giderimlerine H ₂ O ₂ etkisi	48
Şekil 4. 6	UV/Sigma Anataz TiO ₂ fotokatalitik arıtmada 3. saat % toplam TOK ve KOİ giderimlerine H ₂ O ₂ etkisi	49
Şekil 4. 7	UV/Sigma Anataz TiO ₂ fotokatalitik arıtmada zamanla % TOK giderim verimine katalizör miktarı etkisi	51

Şekil 4. 8 UV/Sigma Anataz TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 3. Saat % TOK ve % KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi.....	51
Şekil 4. 9 UV/Sigma Anataz TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 3. saat % toplam TOK ve KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi.....	51
Şekil 4. 10 A/T:3 N katkılı TiO ₂ SEM görüntüsü	54
Şekil 4. 11 % 5 Fe katkılı TiO ₂ SEM görüntüsü.....	54
Şekil 4. 12 Katkısız TiO ₂ SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4. 13 Sigma Anatase SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.14 Katkısız,% 5 Fe katkılı, A/T:3 N katkılı TiO ₂ katalizörlerin FTIR analizi	56
Şekil 4.15Katkısız,% 5 Fe katkılı, A/T:3 N katkılı TiO ₂ katalizörlerin Raman spekturumu.....	57
Şekil 4. 16 % 0.5 katkılı TiO ₂ XRD spekturumu.....	58
Şekil 4. 17 % 5 Fe katkılı TiO ₂ XRD spekturumu	58
Şekil 4. 18 % 10 Fe katkılı TiO ₂ XRD spekturumu	59
Şekil 4. 19 A/T:1 N katkılı TiO ₂ XRD Spekturumu	59
Şekil 4. 20 A/T:2 N katkılı TiO ₂ XRD Spekturumu	60
Şekil 4. 21 A/T:3 N katkılı TiO ₂ XRD Spekturumu	60
Şekil 4. 22 Katkısız TiO ₂ XRD Spekturumu.....	61
Şekil 4. 23 Sigma Anatase TiO ₂ XRD Spekturumu.....	61
Şekil 4. 24 Degussa P25 TiO ₂ XRD Spekturumu	62
Şekil 4. 25 UV/Fe katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine katalizör miktarı etkisi	64
Şekil 4. 26 UV/Fe katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 3. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi	65
Şekil 4. 27UV/N katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine katalizör miktarı etkisi	66
Şekil 4. 28 UV/N katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 3. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi	66
Şekil 4. 29 UV/Fe katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine H ₂ O ₂ miktarı etkisi	67
Şekil 4. 30 UV/Fe katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 3. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine H ₂ O ₂ miktarı etkisi	68
Şekil 4. 31UV/N katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine H ₂ O ₂ miktarı etkisi	68
Şekil 4. 32 UV/N katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 3. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine H ₂ O ₂ miktarı etkisi	69

Şekil 4. 33	UV fotokatalitik arıtımda Sigma Anatase ve A/T:3 N-TiO ₂ katalizörlerinin TOK giderim verim karşılaştırması.....	71
Şekil 4. 34	GSL/Fe Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine Fe miktarı etkisi	73
Şekil 4. 35	GSL/Fe Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine Fe miktarı etkisi	74
Şekil 4. 36	GSL/N Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine N miktarı etkisi	74
Şekil 4. 37	GSL/N Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine N miktarı etkisi	75
Şekil 4. 38	GSL/Fe Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine pH etkisi.....	76
Şekil 4. 39	GSL/Fe Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine pH etkisi.....	77
Şekil 4. 40	GSL/N Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine pH etkisi.....	78
Şekil 4. 41	GSL/N Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine pH etkisi.....	78
Şekil 4. 42	GSL/Fe Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine katalizör miktarı etkisi	79
Şekil 4. 43	GSL/Fe Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi	80
Şekil 4. 44	GSL/N Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine katalizör miktarı etkisi	80
Şekil 4. 45	GSL/N Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi	81
Şekil 4. 46	GSL/Fe Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine H ₂ O ₂ miktarı etkisi.....	82
Şekil 4. 47	GSL/Fe Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine H ₂ O ₂ miktarı etkisi	83
Şekil 4. 48	GSL/N Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine H ₂ O ₂ miktarı etkisi.....	84
Şekil 4. 49	GSL/N Katkılı TiO ₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine H ₂ O ₂ miktarı etkisi	85
Şekil 4.50	PAS'ın UV fotokatalitik arıtımında TOK giderimine katkılı/ katkısız TiO ₂ 'lerin etkisi	87

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1 Peynir altı atık suyunun katı madde hariç bileşimi [23]	9
Tablo 2. 2 Süt ürünleri üreten fabrikaların KOİ deşarj limit değerleri	13
Tablo 2. 3 Membran Filtrasyon Teknikleri	19
Tablo 2. 4 Fotokatalitik arıtım yöntemiyle giderilen bazı kirlieticiler [81]	25
Tablo 2. 5 Anataz, rutil ve brukit fazın özellikleri [85][86][87]	27
Tablo 3. 1 Deneylerde kullanılan ticari katalizörlerin özellikleri.....	34
Tablo 3. 2 Deneylerde kullanılan kimyasallar.....	34
Tablo 3. 3 Peynir altı atık suyunun özellikleri	35
Tablo 3. 4 Deneylerde kullanılan cihaz/analiz yöntemleri	42
Tablo 3. 5 Katalizör karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	43
Tablo 4.1 Farklı zamanlarda temin edilen PAS ile yapılan elektro-Fenton deneylerinin TOK ve KOİ giderim verimleri.....	45
Tablo 4. 2 Katkısız,% 5 Fe katkılı, A/T:3 N katkılı, Sigma Anataz, Degussa P25 TiO ₂ katalizörlerin yüzey alanları.....	52
Tablo 4. 3 Katalizörlerin ortalama kristal boyutları.....	62
Tablo 4. 4 P _{zc} değer tablosu	77
Tablo 4. 5 PAS'ın UV ve GSL fotokatalitik arıtımında TOK giderimine katkılı/ katkısız TiO ₂ 'lerin etkisi	86

Peynir Altı Atık Suyunun Fotokatalitik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması

Havva Melda MOĞOL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Gıda fabrikası atık sularının organik içerikleri oldukça yüksektir. Bu atık sulardan peynir altı atık suyu (PAS) içerdiği yüksek organik kirlilik (50.000-70.000 mg/L KOİ) sebebiyle arıtılmadan doğaya verildiğinde önemli çevre problemlerine sebep olmaktadır. Peynir altı atık suyunun fizikokimyasal, biyolojik ve bazı oksidasyon yöntemleriyle arıtılma çalışmaları yapılmıştır. Elektro-Fenton ileri oksidasyon yöntemi ile arıtımı da sınırlı sayıdadır. Ancak fotokatalitik ileri oksidasyon yöntemi ile arıtım üzerine bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada PAS arıtımı için, elektro-Fenton ve fotokatalitik arıtım yöntemleri ardışık bir şekilde uygulanmıştır. PAS'ın KOİ değeri çok yüksek olduğu için başlangıçta 1/10 oranında seyreltilmiş ve öncelikle elektro-Fenton arıtıma tabi tutulmuştur. Ardından UV ışık altında ticari TiO₂ (Sigma Anatase) katalizörü kullanılarak fotokatalitik arıtım gerçekleştirilmiş ve fotokatalitik arıtım verimleri % 46.57 TOK, % 32.86 KOİ; toplam verimler % 81.57 TOK, % 70.79 KOİ'dir.

Ardından sol-jel yöntemiyle kütlece farklı % Fe içeren ve farklı NH_4OH /titanyum(IV) izopropoksit mol oranlarında (A/T) N içeren katkılı TiO_2 fotokatalizörleri üretilmiştir. Tez çalışmasının bu aşamasında elektro-Fenton çıkışı PAS'ın UV ışık altında, üretilen katkılı katalizörlerle fotokatalitik arıtımı denenmiştir. Fe katkılı katalizöre göre N katkılı katalizör ile daha iyi sonuçlara ulaşılmış olup UV/N katkılı fotokatalitik arıtım verimleri % 37.58 TOK, % 46.0 KOİ ve elektro-Fenton, fotokatalitik toplam arıtım verimleri % 77.58 TOK, % 84.0 KOİ şeklindedir.

Güneş simülasyon lambasının (GSL) ışık kaynağı olarak kullanıldığı fotokatalitik arıtım aşamasında, üretilen Fe ve N katkılı katalizörler kullanılmıştır. Bu deneyler sonunda A/T:3 N katkılı katalizör ile %64.95 TOK, % 68.59 KOİ toplam giderim verimlerine ulaşılmıştır. PAS'ın elektro-Fenton ve fotokatalitik ardışık arıtmaları sonunda, tam arıtmayla sonlanan alt yapı tesislerine deşarj limitlerinin oldukça altına inilebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Peynir altı atık suyu, fotokatalitik arıtım, katkılı titanyum dioksit.

Investigation of Treatability of Cheese Whey Wastewater by Photocatalytic Methods

Havva Melda MOĞOL

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

To a large extent, food industries contains a very high organic contents. Among them, cheese whey waste water, which causes a serious environmental problem when discharged without treatment due to the high organic loading (50.000-80.000 mg/L). According to the past studies, physicochemical, biological and oxidation treatment methods of cheese whey waste water were examined, but photocatalytic treatment have not been applied before. In this study, electro-Fenton and photocatalytic treatment have been applied together. Since the COD value of whey wastewater very high, it was initially diluted 1/10 and firstly subjected to electro-Fenton treatment. Then, photocatalytic treatment was carried out using commercial TiO_2 (Sigma Anatase) catalyst under UV light and photocatalytic treatment yields were 46.57% TOC, 32.86% COD; total yields are 81.57% TOC, 70.79% COD.

Then, doped TiO_2 photocatalysts containing different % Fe by mass and N at different NH_4OH /titanium(IV) isopropoxide molar ratios (A/T) were produced by

sol-gel method. At this stage of the thesis, photocatalytic treatment of whey wastewater from electro-Fenton treatment under UV light with the produced doped catalysts was tried. Better results were achieved with N-doped catalyst than Fe-doped catalyst, and UV/N doped photocatalytic treatment efficiencies were 37.58% TOC, 46.0% COD and total treatment efficiencies of electro-Fenton and photocatalytic were 77.58% TOC, 84.0% COD.

In the photocatalytic treatment stage, where the solar simulation lamp (GSL) was used as the light source, the Fe and N doped catalysts were used. At the end of these experiments, total removal efficiencies of 64.95% TOC and 68.59% COD were achieved with A/T:3 N doped catalyst. At the end of the electro-Fenton and photocatalytic sequential treatments of whey wastewater, it was reached below to limits of infrastructure facility the ending with full treatment.

Keywords: Cheese whey waste water, photocatalytic treatment, doped titanium dioxide.

1.1 Literatür Özeti

Peynir altı atık suyu (PAS) süt endüstrisi atık sularının en yüksek kirliliğe sahip kısmını oluşturur. Bu atık su, işlenen süt hacminin %85-95'lik kısmı olup yüksek biyokimyasal (40–60 g/L) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (50–80 g/L) değerlerine sahiptir. Bu sebeple çevre için önemli bir organik kirletici kaynağıdır.

Peynir altı atık suyu (PAS) ayrıca süt sanayinin yeniden işlenebilen ve çeşitli ürünlere dönüştürülebilen bir yan üründür. Peynir altı atık suyundan ultrafiltrasyonla protein ve laktoz, sprey kurutmayla peynir altı suyu tozu elde edilebilmekte veya işlenmeden hayvan besisi maddesi olarak kullanılabilir. Ancak; ekonomik, sağlık ve yerel sebeplerden dolayı orta ve küçük ölçekli peynir üretim tesislerinde peynir altı atık suyunun bu yöntemlerle değerlendirilmesi uygun olmamaktadır. Ayrıca hayvan besin maddesi olarak kullanımı, yüksek laktoz içeriği sebebiyle şişkinlik problemine neden olduğu için sınırlı olmaktadır. Bunların yanında, PAS hiçbir işleme tabi tutulmadan tarım alanlarında gübre olarak da kullanılmakta ve organik içeriği sebebiyle iyi sonuçlar alınmaktadır. Fakat yüksek TSS (toplam askıda katı) ve yağ içeriği, toprak yüzeyinde kalıntı oluşturmakta ve toprağın yapısını olumsuz etkilemektedir.

Değerlendirilme yöntemlerinin maliyetli olması ve bazı alanlarda kullanımının sınırlı ve amaca çok uygun olmaması sebebiyle peynir altı atık suyunun arıtımının yapılması gerekmektedir. Literatürde daha önce peynir altı atık suyunun arıtımı ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında anaerobik (oksijensiz) arıtım ile oldukça iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir; ancak bu proseslerde koşulların stabil tutulması oldukça zordur. Oksijenli arıtım yöntemi ise yüksek organik içerikli atık suların arıtımı için uygun değildir ve yükek oranda çamur oluşumu söz konusudur. PAS'ın organik kirlilik gideriminde kullanılan diğer bir yöntem pıhtılaşma-yumaklaştırmadır. Pıhtılaşma-yumaklaştırma yönteminin ise fazla enerji gereksinimi ve yüksek miktarda kimyasal kullanımı gibi dezavantajları

bulunmaktadır. Ayrıca bu yöntemde organik kirlilik bir formdan başka bir forma geçmektedir.

Organik içeriği yüksek bir atık su olan peynir altı atık suyunun geleneksel yöntemlerle arıtılması oldukça güçtür. Bunun yanında tek bir arıtım yönteminin uygulanması da iyi arıtım verimi sağlamamaktadır. Örneğin biyolojik arıtım ve çöktürme; fenton proses ve çöktürme gibi ardışık sistemlerle yapılan çalışmalarda daha iyi sonuçlar alındığı bildirilmiştir [1][2][3][4].

Son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak atık sudaki karmaşık yapıları organik yükün azaltılması, mikrokirletici giderimi, biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, çamur stabilizasyonu ve arıtımı gerçekleştirilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip serbest radikaller ile organik kirleticilerin parçalanmasını sağlayan etkili ve yenilikçi kimyasal yöntemlerdir.

Bu çalışmada kullanılan elektro-Fenton yöntemi ileri oksidasyon arıtım tekniği olup düşük maliyetli, az miktarda kimyasal kullanımının olduğu, işletimi kolay ve yüksek verimlerin elde edildiği bir prosestir. Ayrıca atık sulardaki giderimi zor bileşenlerin arıtımında iyi sonuçlar alındığı bilinmektedir.

Örneğin Selçuk Üniversitesi 2011'de yapılan bir tez çalışmasında kağıt endüstrisi atık suyunun (865 mg/L KOİ) elektro-Fenton yöntemiyle arıtımı incelenmiştir. pH 3.0, 1 A akım ve 1500 mg/L H₂O₂ ile yürütülen deneyde elektrot olarak demir plakalar kullanılmıştır. 45 dakikalık deney sonunda %55 KOİ giderimi elde edilmiştir [5].

Bir diğer araştırmada, süt endüstrisi atık suyunun (2500-3500 mg/L KOİ) demir elektrotlar ile elektro-Fenton arıtımı üzerine çalışılmıştır. Deney şartları pH 7.58, 3 A akım ve 3.62 H₂O₂/Fe²⁺ mol oranı şeklindedir. Bu koşullarda elde edilen en iyi KOİ gideriminin 87 dakikada % 93.4 olduğu rapor edilmiştir [6].

2003'te yapılan bir çalışmada azo boyar maddelerin (azobenzen, metil oranj ve p-metil kırmızı) pH 2.0'de 60 mA akım uygulanarak elektro-Fenton arıtımı ile % 80 üzerinde KOİ giderimi elde edilebilmiştir [7].

Çin’de yapılan bir araştırmada 4-nitrofenolün elektro-Fenton ile arıtımı için paslanmaz çelik katot, $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ kaplı titanyum anot kullanılmıştır. pH 6.0 ve 0.5 A akım ile 120 dakikada %93.1 KOİ giderimi kaydedilmiştir [8].

Atmaca’nın yaptığı çalışmada ise 3 A akım, 2000 mg/L H_2O_2 ve pH 3.0 şartlarında sızıntı suyunun elektro-Fenton arıtımı incelenmiştir. Çalışma sonunda % 72 KOİ, % 90 renk, % 87 fosfat, % 28 $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimine ulaşıldığı rapor edilmiştir [9].

Çalışmada kullanılan diğer fotokatalitik yöntem de bir ileri oksidasyon prosesi olup işletimi kolay, az miktarda kimyasal gerektiren, çevre dostu, ekonomik bir mineralizasyon yöntemidir. Fotokatalitik arıtım yöntemi ile de giderimi zor bileşenlerin arıtımı yapılabilmekte ve gerçek atık sulardaki organik kirlilik mineralizasyonunda yüksek verimler elde edilmektedir.

Fotokatalitik arıtımın UV ışık kaynağı ile yürütülen araştırmalarda iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bunun yanında son yıllarda metal/ametale katkılanırılan katalizör ile güneş ışığı altında, atık suların fotokatalitik arıtımının denendiğı araştırmalar da yapılmaktadır. Bu sayede arıtımın enerji maliyeti ve bağımlılığı azalmaktadır.

Kağıt endüstrisi atık suyunun TiO_2 katalizli güneş fotokatalitik arıtımının denendiğı bir çalışmada, 3.5 L atık su 60 L/saat hızla borosilikat cam tüpten geçirilmiştir. Deney sonuçlarına göre 0.75 g/L TiO_2 , pH 6.5 ve 180 dakika güneş aydınlatmasıyla % 75 KOİ ve % 80 toplam askıda katı madde giderim verimlerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar ile, güneş ışığı/fotokatalitik arıtım yöntemiyle doğada bozunamayan maddelerin etkin şekilde gideriminin sağlandığı ortaya konmuştur [10].

McCullagh ve arkadaşları, metilen mavisinin TiO_2 kullanarak yeni nesil foto katalitik çamur reaktörde arıtımı üzerine çalışmışlardır. Deneylerde pelet TiO_2 kullanılarak foto katalitik sonrası katalizör ayırma işlemine gerek duyulmamıştır. Başlangıç konsantrasyonu 10 μM olan metilen mavisi çözeltisinde, 30 g/L TiO_2 ile 60 dakika aydınlatma sonrası % 98 bozunma tespit edilmiştir [11].

2017’de yapılan bir araştırmada, sakkarinin UV aydınlatmalı foto katalitik giderimi incelenmiştir. Bu amaçla, asidik Ti(IV) özeltisinin kontrollü miktarda Sn(IV) varlığında termohidrolizi ile üretilen ayarlı faz oranlı anataz-rutil nanokompozit parçacıkları kullanılmıştır. 5 mg/L sakkarin miktarı için, 400 mg/L TiO₂ ve 90 dakika aydınlatma sonunda % 70 giderim verimine ulaşılmıştır [12].

2011 yılında yapılmış bir çalışmada, UV/TiO₂ fotokataliz yöntemi ile sızıntı suyunun ön arıtım performansı araştırılmıştır. Reaksiyon plexiglass bir reaktörde yürütölmüştür. Optimum koşullarda 72 saat sonunda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), özönmüş organik karbon (DOC) ve renk gideriminde sırasıyla % 60, % 70 ve % 97 verim elde edilmiştir [13].

2018’de Malezya’da TiO₂/modifiye nişasta hammaddesi bir ot karışımı katalizör ile nişasta fabrikası atık suyunun UVC lamba (8W) ile arıtımı incelenmiştir. Giriş KOİ değeri ortalama 20 000 mg/L’dir ve 2 saat sonunda % 64.92 KOİ giderimi rapor edilmiştir [14].

Başka bir çalışmada, 200-220 mg/L giriş KOİ değerine sahip ön işlem görmüş petrol rafinerisi atık suyunun 400 W UV (UVA-UVB) lamba ile 120 dakikalık fotokatalitik arıtımı sonunda % 78 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır [15].

Giriş özönmüş organik karbon içeriği (Kİ) 29 mg/L olan gri suyun Hg lambası (200-700 nm) ile fotokatalitik arıtımının denendiği bir çalışmada ise 150 dakika aydınlatmayla % 65 Kİ gideriminin elde edildiği rapor edilmiştir[16] .

Bu tez kapsamında PAS’ın organik içeriğinin iki ileri oksidasyon prosesi olan elektro-Fenton ve fotokatalitik arıtım yöntemleri ile giderilmesi amaçlanmıştır. Öncelikle 10 kat seyreltilen PAS’ın elektro-Fenton arıtımı yapılmıştır. Elektro-Fentondan çıkan arıtılmış PAS, UV lamba ve ticari Sigma Anatase TiO₂ ile fotokatalitik arıtıma tabi tutulmuştur. Ardından laboratuvarda sol-jel yöntemiyle Fe/N katkılı TiO₂ üretilmiş ve elektro-Fenton ıkışı PAS’ın üretilen katkılı katalizörlerle UV lamba fotokatalitik arıtım deneyleri yapılmıştır. Çalışmanın son kısmında ise elektro-Fenton ıkışı PAS’ın, Fe ve N katkılı katalizörler ile güneş simölasyon lambası kullanılarak fotokatalitik arıtımı incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Elektro-Fenton ve fotokatalitik arıtım yöntemleri ileri oksidasyon prosesleri olup atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektro-Fenton, klasik Fenton prosesinin geliştirilmiş bir halidir. Fenton prosesinde Fe^{+2} iyonları ve H_2O_2 'nin hidroksil radikale ($OH\bullet$) dönüşmesi sağlanır. $OH\bullet$ organik kirliliklerin ve arıtımı zor bileşenlerin gideriminde oldukça iyi verimlerin elde edildiği iyi bir oksitleyici ajandır. Elektro-Fenton arıtımında kirleticiler klasik Fenton giderim mekanizmasına ilave olarak anot yüzeyinde anodik oksidasyona uğrarlar. Elektro-Fenton prosesinde kullanılan Fe^{+2} ve H_2O_2 toksik olmayan malzemelerdir. Bu sebeple elektro-Fenton yöntemi çevre dostu arıtım yöntemi olarak kabul edilmektedir. Ayrıca bu teknikle atık suların arıtımı normal sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleşmektedir.

TiO_2 katalizörlü fotokatalitik arıtım yöntemi kolay uygulanabilir, çevre dostu, maliyeti düşük bir yöntem olması sebebiyle organik kirliliklerin gideriminde sıkça kullanılmaktadır. Fotokatalitik arıtım sırasında, yarı iletken katalizör uygun dalga boyuna sahip ışık ile aydınlatılarak aktif yapılar oluşturulur ve sudaki organik kirleticiler bu yapılar sayesinde okside olur. Fotokatalitik arıtlarlarda katalizör olarak kullanılan bazı yarı iletkenler TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 ve CdS 'dir. Bu yarı iltken malzemelerden TiO_2 ;organikler, virüsler, mantarlar, bakteriler, algler, kanser hücreleri gibi maddeleri H_2O ve CO_2 'ye tamamen parçalayabilmesi ve zararlı inorganik anyon gideriminde de başarılı olması sebebiyle atık gideriminde oldukça önemli yere sahiptir. Ayrıca güçlü foto katalitik etkisi, kimyasal ve biyolojik inert yapısı, fotokimyasal kararlılığı ve ucuz olması nedeniyle organik atık gideriminde çok kullanılmaktadır.

Fotokatalitik arıtım UV, görünür ışık ve güneş ışığıyla yürütülebilmektedir. Ancak kullanılan TiO_2 görünür ışık ve güneş ışığının yaymış olduğu dalga boyunda çalışmaya uygun değildir. Bu sebeple katalizör bazı metal ve ametallerle katılandırılıp bant boşluk aralığı daraltılarak görünür ışık ve güneş ışığını absorplama özelliği kazanır. Böylece arıtım prosesinin enerji sarfiyatı da büyük oranda azaltılmış olur.

Bu çalışmada, ülkemizde ve diğer bazı ülkelerde değerlendirme imkanları henüz gelişmemiş ve organik içeriği oldukça yüksek olması sebebiyle arıtılmadan deşarj edildiğinde çevreye büyük zarar veren bir atık su olan peynir altı atık suyunun elektro-Fenton ve fotokatalitik yöntemle arıtımı amaçlanmıştır. Daha önceki çalışmalarda peynir altı atık suyunun arıtımında biyolojik arıtım, çöktürme yöntemi, fenton prosesi gibi arıtım yöntemleri tek başına veya birlikte kullanılmıştır. Ancak PAS arıtımında fotokatalitik arıtımla ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, elektro-Fenton ve fotokatalitik arıtım yöntemlerinin (UV ve güneş simülasyon lambası ile) ardışık kullanımının PAS arıtımı üzerindeki etkisi ve fotokatalitik arıtıma; ticari Sigma Anatase, Degussa P25 ve sol-jel yöntemiyle üretilen Fe ve N katkılı TiO_2 fotokatalizörlerinin etkinliği incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Dünyada yılda 190 milyon ton peynir altı atık suyu olduğu tahmin edilmektedir [17]. Ülkemizde ise 2018 verilerine göre 756 bin ton peynir üretimi ve yaklaşık 5 milyon ton peynir altı atık suyu açığa çıkmaktadır [18] . Dünyada açığa çıkan bu peynir altı atık suyunun % 50'si arıtılmaktadır. Geri kalan % 50'lik bölümün yarısı sıvı formda kullanılırken, % 30'u peynir tozu, % 15'i laktoz vd. yan ürünler, geri kalan bölümü ise peynir tozu protein konsantresi olarak değerlendirilmektedir. Ancak bu değerlendirme yöntemleri küçük ve orta ölçekli üreticiler için ekonomik olmaması sebebiyle PAS, hiçbir arıtım uygulanmadan alıcı ortama verilmekte veya basit arıtım yöntemleriyle bir miktar arıtılarak deşarj edilmektedir.

Ülkemizde de PAS organik içeriğinin değerlendirilmesi konusunda ekonomik nedenlerle yeterli gelişme bulunmamaktadır. Bu sebeple PAS arıtımı hala önemini korumaktadır. Bu tez çalışmasıyla, PAS'ın arıtımında etkin bir arıtım yöntemi olan anaerobik arıtım dışında; çevre dostu, maliyeti düşük, uygulaması kolay ve pekçok atık suda etkinliği kanıtlanan elektro-Fenton ve fotokatalitik yöntemleriyle arıtımı sağlanmış olacaktır. Tez kapsamında kullanılan bu yöntemlerin proses kontrolünün anaerobik yöntemle göre oldukça kolay olması sebebiyle de, PAS arıtımının uygulaması ve kontrolü daha kolay yöntemlerle yürütülmesi

sağlanacaktır. Ayrıca güneş simülasyon lambası ile PAS arıtımında iyi verimler elde edilmesiyle birlikte, arıtım prosesinin enerji maliyeti ve bağımlılığının azalması da mümkün olacaktır.

2.1 Peynir Altı Atık Suyu Nedir?

Peynir altı suyu peynir üretimi sırasında kazeinin çöktürülmesi sonucu geride kalan, yeşilimsi-sarı renkte sıvıdır. Bu renk laktokrom denen maddeden ileri gelir. Elde ediliş şekline göre farklı içerikli PAS'lar mevcuttur. PAS içeriğine etki eden diğer faktörler; peynir çeşidi, uygulanan ısı prosedür, süt bileşimi, pıhtılaştırma için eklenen maya ve asit miktarı, pıhtılaştırma süresi, pıhtılaştırma sıcaklığıdır.

Temel olarak üç farklı PAS açığa çıkmaktadır: (1) tatlı peynir suyu denen maya enzimi ile sütün pıhtılaştırılması sonucu oluşan atık su, (2) ekşi peynir suyu (asit peynir suyu) olarak bilinen, sütün asit ile pıhtılaştırılması veya sütün kendi kendine ekşitilmesiyle oluşan atık su, (3) kaşar üretimi sonucu açığa çıkan kaşar suyu (haşlama suyu) [19].



Şekil 2. 1 Peynir üretimi sonrası oluşan PAS

Tatlı PAS'ın pH değeri 6.3'tür ve enzim ile üretilir. Bu PAS'ın pH değeri sütün pH değerinden düşüktür. Asit kullanılarak üretilen peynir sonucu oluşan PAS ekşi peynir suyudur ve pH değeri 4.7'dir. İçerik olarak tatlı PAS ile benzerlik gösterir ancak laktozun bir kısmı laktik asite dönüşmüştür. Tatlı PAS'ın besin değeri daha yüksektir [20].

Peynir üretimi sırasında süt hacminin % 80-90'ı peynir altı suyu olarak kalırken sütün ihtiva ettiği nütrientlerin % 55'i peynir altı suyuna dahil olmaktadır [21].

Peynir altı suyunun %6.7'lik kısmı ise katı maddedir. Peynir üretimi sırasında sütte bulunan laktozun tamamı peynir altı suyuna geçer. Bu sebeple PAS katı maddesi % 82.75'i laktoz içerir. Diğer %12'si protein ve bazı minerallerden oluşur (Tablo 2.1). Süt içinde bulunan kazein proteini peynir üretimi sırasında peynire geçer ve PAS'ta protein olarak geriye laktoalbumin ve laktoglobulin adı verilen serum proteinleri kalır [22][21].

Tablo 2. 1 Peynir altı atık suyunun katı madde hariç bileşimi [23]

Bileşenler	%
Su	93.3
Yaş	0.9
Protein	0.9
Süt Şekeri	4.4
Kül	0.5

2.2 Peynir Altı Atık Suyu Kullanım Alanları

Peynir altı atık suyu ülkemizde genellikle kullanım amaçlı bir ürüne dönüştürülememektedir. Ancak son yıllarda bu konuyla ilgili bazı çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. PAS; süt ürünlerinde, yoğurt, fırıncılık, et balık ürünlerinde, bebek mamalarında, çikolata ve bisküvilerde, ilaç sanayinde kullanımı olan bir üründür. Ayrıca hayvan yemi olarak da kullanılabilir [24]. PAS yüksek oranda sıvı içeriği sebebiyle depolama ve taşıma sorunlarını beraberinde getirmektedir. Bu sebeple kurutularak PAS tozu haline getirilmektedir. PAS tozunun besin içeriği peynir altı suyuna göre çok daha fazladır. Bu toz melas ve soya unuyla karıştırılarak hayvan beslemede kullanılmaktadır [25]. Bunun dışında tarım alanlarında gübre olarak, biyogaz eldesinde, boya, kozmetik sektörü, tarım ilaçları gibi alanlarda da kullanılmaktadır.

2.2.1 Hayvan Yemi Olarak Kullanımı

Hayvan beslemede PAS doğrudan veya işlemiden geçirilerek kullanılabilir. Ancak yüksek oranda laktoz içermesi sebebiyle fazla miktarda verilmesi hayvanlarda şişkinliğe sebep olmaktadır. Bu nedenle hayvan yemleriyle karıştırılarak verilmesi daha uygun görünmektedir[26].

PAS'ın hayvan yemlerinde kurutulmuş olarak kullanımı şişkinliği önlemede önemli bir uygulamadır ancak kuru PAS eldesi maliyetli bir işlemdir.

2.2.2 Gübre Olarak Kullanımı

Akarsu ve göllere bırakıldığında sulardaki oksijeni tüketerek bitki ve hayvanların yaşamını tehdit eden peynir altı atık suyu, tarım alanlarında gübre olarak kullanılabilir. Ancak PAS'ın tarım alanlarında kullanımına dikkat edilmesi gerekmektedir. Çünkü toprağa verilen peynir altı suyu içeriğindeki mineraller sebebiyle toprağı doyurmakta, tahıl ve çayır otlarının cılız kalmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple PAS'ın tarımda yağışlı dönemlerde kullanımının daha iyi olduğu düşünülmektedir [27] [28].

2.2.3 Gıda Katkı Maddesi Olarak Kullanımı

PAS tozunun ekmek yapımında kullanımı ekmeğin besin değerini arttırmaktadır. Ancak yüksek laktoz ve mineral içeriği sebebiyle ekmek mayasının aktivitesini baskıladığı için eklenen miktara dikkat edilmesi gerekmektedir. Ekmek yapımında PAS tozu kullanımının % 1-7, PAS protein konsantrasyonunun ise % 2 civarında olması gerekmektedir [29].

Demineralize PAS ve denatüre laktalbumin ise et ve emülsiyon et ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılabilir. Et ürünlerine PAS % 5.5 ilave edilerek yapılabilir. PAS'ın içeriğindeki protein, bazı et ürünlerinde (salam, sosis, mortidella), soya, bazı bağlayıcılar, lifler, modifiye nişasta gibi maddelerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [30] [31].

Süt ve süt ürünlerinde, yoğurdun kuru maddesini arttırmak için süt tozuyla birlikte % 1-2 oranında PAS tozu veya PAS konsantratları kullanılmaktadır. Bunun

yanında, PAS protein tozu dondurma yapımında da süte ilave edilebilmektedir [26].

PAS'tan alkollü ve alkolsüz içecekler de üretilebilmektedir. Peynir altı suyunun yüksek laktoz içeriği alkollü içecek üretimine olanak sağlamaktadır. Ayrıca diğer aroma vericilerle birlikte karıştırılarak uzun süre dayanıklı alkolsüz içecek üretiminde de kullanımı mümkündür. PAS'ın içeceklerde kullanımı; peynir suyunun pastörize edilerek ve tatlandırıcı eklenip içeceklere karıştırılması, proteini alınmış peynir suyunun bazı işlemlerden geçirilip kullanımı ve peynir suyunun fermente edilerek alkollü içeceklerde kullanımı şeklindedir[32] [33].

2.2.4 Diğer Kullanım Alanları

PAS'ın diğer kullanım alanları; margarin, sirke, maya gibi gıda malzemeleri, B12 vitamini eldesi, etil alkol, laktoz, biyogaz üretimi, tek hücre proteini, poliüretan köpük, tarım ilaçları, deterjanlar ve temizlik malzemeleri, boyalar, bazı kimyasalların yapımı ve çeşitli kozmetik malzemeler şeklinde sıralanabilir.

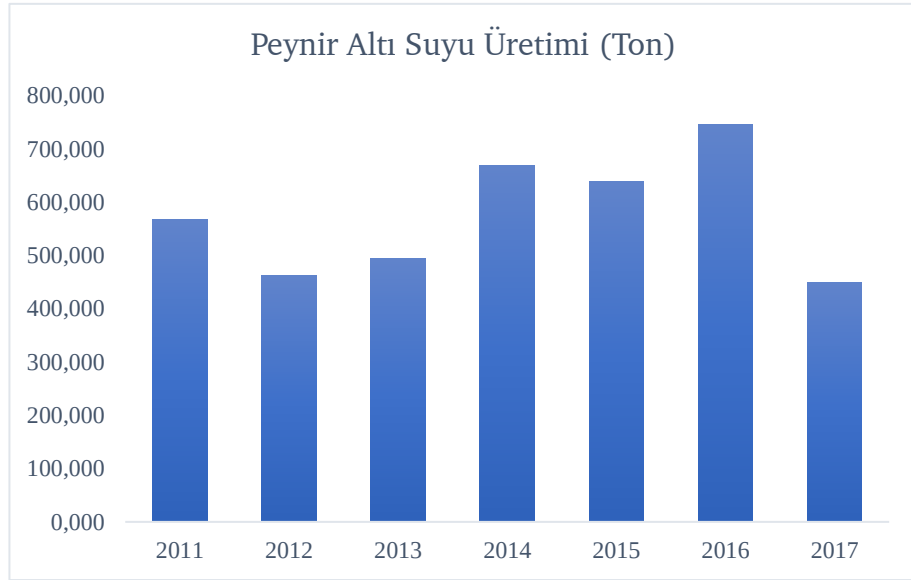
2.3 Peynir Altı Suyunun Çevresel Etkileri

Fabrika atık sularının arıtılmadan alıcı ortama verilmesi çevre kirliliği açısından olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Süt endüstri atık suyu olan peynir altı atık suyu da yüksek oranda organik yüke sahiptir ve arıtım işlemine tabi olmadan alıcı ortama verilmesi durumunda sulardaki oksijeni tüketerek canlı yaşamını tehdit etmektedir.

PAS'ın yüksek organik kirlilik içeriğini etkileyen en önemli madde laktozdur. Sulardaki kirlilik dercesi, suyun BOİ ve KOİ değerleriyle ölçülmektedir. BOİ, mikroorganizmaların organik maddeyi biyokimyasal parçalaması sırasında harcadığı oksijeni ifade ederken; KOİ, organik maddelerin kimyasal oksidasyonu için gerekli olan oksijen miktarının göstergesidir. PAS'ın BOİ ve KOİ değerleri sırasıyla 40 000-60 000 mg/L ve 60 000-80 000 mg/L'dir. 3870 L/gün PAS belediye kanalizasyon sistemine verildiğinde bir günde 1800 insanın yarattığı kirlilik yüküne eşdeğer kirliliğe sebep olmaktadır.

Dünyada yılda 190 milyon ton peynir altı atık suyu açığa çıktığı tahmin edilmektedir [17]. Türkiye’de ise yıllara göre üretilen peynir altı atık suyu miktarları Şekil 2.2’de verilmiştir. Ülkemizde 2018 yılında 756 bin ton peynir üretimi yapıldığı tespit edilmiştir. 1 kg peynir üretimi sırasında 10 kg süt kullanılmakta ve bu sütün % 80’ini peynir altı suyu olarak açığa çıkarmaktadır. Buradan yola çıkılarak, Türkiye’de 2018 yılında 5 milyon ton peynir altı suyunun oluştuğu düşünülmektedir [18].

Peynir üretimi sırasında oluşan peynir altı suyunun % 50’si arıtmakta olup diğer % 50’nin yarısı sıvı formda kullanılırken, % 30’u peynir tozu, % 15’i laktoz vd. yan ürünler, geri kalan bölümü ise peynir tozu protein konsantresi olarak değerlendirilmektedir. Ancak bu değerlendirme yöntemleri küçük ve orta ölçekli üreticiler için ekonomik değildir. Bu nedenle PAS’ın büyük bölümü hiçbir arıtım yapılmadan doğaya verilmektedir [34].



Şekil 2. 2 Türkiye’de yıllara göre peynir altı suyu üretim miktarları [35]

Herhangi bir arıtım uygulanmadan doğaya verilen PAS içeriğinde bulunan yüksek oranda azot, suda çözünerek yer altı sularına ulaşmakta ve canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Ayrıca arıtım uygulanmadan toprağa verilen peynir altı suyu da toprağın yapısını bozarak verimini düşürmektedir. Bu sebeple çevreyi ve canlıları tehdit eden PAS’ın arıtımı yapılarak ülkemiz deşarj sınır değerlerine indirilmeli ve sonrasında direk alıcı ortama verilmeli veya alt yapı tesislerine gönderilmelidir.

Ülkemiz için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre süt ürünlerinin üretildiği fabrikalara ait alıcı ortama deşarj ve tam arıtmayla sonlanan alt yapı tesislerine deşarj limit değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2. 2 Süt ürünleri üreten fabrikaların KOİ deşarj limit değerleri

Parametre	Kompozit Numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
KOİ(alıcı ortama deşarj) (mg/L)	170	160
KOİ(tam arıtmayla sonlanan alt yapı tesislerine deşarj) (mg/L)	4000	4000

2.4 PAS'ın Arıtım Yöntemleri

Türkiye'de ve bazı ölkelerde PAS değerlendirme teknolojilerinin kullanımı ekonomik ve yerel sebeplerden ötürü sınırlıdır. Bu sebeple PAS'ın arıtımı, üzerinde durulması gereken bir problemdir. PAS arıtımında biyolojik arıtma, çöktürme, oksidasyon prosesleri, yapay sulak alanlar ve membran teknolojileri gibi farklı arıtım yöntemleri denenmiştir. Bu yöntemlerden bir biyolojik arıtma yöntemi olan oksijensiz parçalama metodu, PAS'ın arıtımında en yüksek verimlerin elde edildiği ve üzerine en çok çalışma yapılan arıtma yöntemidir. Bu metod düşük maliyeti, enerji verimliliği ve proses kolaylığı gibi avantajlara ve reaksiyonun yavaşlığı ve kötü proses kararlılığı gibi dezavantajlara sahiptir. Bunun yanında, oksijensiz arıtımda görev alan sadece bazı mikroorganizmalar, yüksek KOİ ve BOİ'ye sahip laktozu karbon kaynağı olarak kullanabilmektedir.

Diğer bir biyolojik yöntem olan oksijenli parçalama ise oksijen maliyeti, yüksek organik içeriğe sahip atık suların arıtımına uygun olmaması ve yüksek oranda çamur oluşumu gibi sebeplerden sınırlı kullanıma sahiptir [34][35]. Pıhtılaşma-yumaklaştırma yönteminde ise alüminyum sülfat, demir klorür ve demir sülfid gibi kimyasalların kullanımı bu yöntemin çevre dostu bir metod olmasının önüne geçmektedir. Ayrıca bu yöntemle ulaşılan organik madde giderim verimleri oldukça düşüktür [36]. Oksidasyon prosesleri, yapay sulak alanlar ve membran

yöntemleri de PAS arıtımında tek başına kullanıldığında düşük verimlerin elde edildiği yöntemlerdir.

2.4.1 Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtma, organik atıkların ayrışmasında doğal süreçlerin kullanılması sebebiyle basit bir yöntem olarak algılanmaktadır. Ancak bu yöntem biyoloji ve biyokimyanın birlikte rol aldığı, anlaşılması güç ve kompleks bir arıtım yöntemidir. Biyolojik arıtmada, organik atıkların parçalanması bakteri ve diğer küçük organizmaların normal hücresel faaliyetleri ile gerçekleşmektedir. Oksijenli ve oksijensiz olmak üzere iki çeşit biyolojik arıtım yöntemi mevcuttur. Oksijenli arıtmada bakteriler ve organizmalar organik maddeleri parçalamak için oksijene ihtiyaç duyarken, oksijensiz arıtmada bakteriler oksijeni kullanmaz [37].

PAS arıtımı genel olarak oksijenli ve oksijensiz parçalama ile gerçekleştirilmektedir. Pek çok araştırmacı yüksek organik kirliliğe sahip PAS arıtımında oksijensiz arıtım prosesinin daha etkili olduğunu iddia etmektedir. [38][39][40][41] Oksijensiz parçalama yönteminde, yüksek çamur biriktirme ve sıkıştırma kabiliyeti sebebiyle yukarı akışlı çamur tabakası reaktörü (YAÇR) en çok tercih edilen reaktör tipidir. Ancak bu reaktör tipi KOİ değeri 40-42 g/L'den fazla olan PAS için uygun değildir. İkinci seçenek olarak sürekli akışlı reaktör (SAR) kullanılmaktadır [41]. YAÇR kullanıldığında ham PAS için KOİ gideriminde % 81–99 [39] [42] [41], seyreltilmiş PAS için %85–98 [41] giderim verimi elde edilebilmektedir. Ham PAS KOİ % giderim verimleri yüksek olmasına rağmen bazı durumlarda KOİ çıkış değerinin 11.4 g/L'de kaldığı rapor edilmiştir. Seyreltilmiş PAS'ın arıtım sonrası KOİ değerleri ise 0.74-5 g/ aralığında olduğu belirtilmiştir.

Oksijensiz arıtımın organik giderim verimi oldukça yüksektir ancak düşük alkanite değerinde (50 meq/L) verim düşmektedir. Arıtım sırasında asetojenik bakterilerin ürettiği uçucu yağ asidi (UYA) miktarı, metanojenik bakterilerin üretilen bu uçucu yağ asitlerini parçalama hızından fazla olduğu için UYA(uçucu yağ asitleri) ortamda birikerek alkaniteyi olumsuz etkilemektedir [43] [42] [44].

Ergüder ve arkadaşları, seyreltilmiş PAS arıtımında yukarı akışlı çamur reaktörünün (YAÇR) yüksek KOİ giderimi (%95-97) sağladığını tespit etmişlerdir.

Bu çalışma sonunda 2.1-2.5 günde çıkış suyunun KOİ değeri (1.7-2.7 g/L) direk deşarj standartlarının üstünde kalmıştır [34]. Benzer sonuçların elde edildiği bir diğer çalışmada, YAÇR'de 2.5 gün alıkonma süresinde % 98 KOİ giderimine ulaşılmış ve çıkış KOİ değerinin 4.6 g/L olduğu rapor edilmiştir [45].

Başka bir çalışmada sürekli akış reaktörü (SAR) ve dikey hareketli biyofilm sisteminde seyreltilmiş ve sentetik PAS arıtımı denenmiştir. Seyreltilmiş PAS'ın SAR'da termofilik koşullarda oksijensiz arıtımı ile 10 günde %94.6-96.4 KOİ giderimi elde edilmiş ancak çıkış suyu KOİ değerinin yasal limit değerlerinin 4 katı olduğu tespit edilmiştir. Sentetik PAS'ta ise mezofilik şartlarda 1 gün bekleme süresinde elde edilen verimin % 89, çıkış KOİ değerinin yaklaşık 4 g/L olduğu saptanmıştır [46][45].

Diğer biyolojik arıtım yöntemi oksijenli parçalama yöntemidir ve 22-24 °C'de, kısa hidrolik bekleme süresinde organik kirleticilerin kolayca parçalanmasını sağlayan bir yöntemdir. Bakterilerin yaşamsal faaliyetlerini sürdürerek biyolojik parçalama yapabilmeleri için ortamda bulunması gereken karbon, azot, fosfor miktarı (C/N/P) önemlidir. C/N/P oranı biyolojik arıtma sırasında görev alan bakterilerin yaşamsal faaliyetlerini sürdürmek için ihtiyaç duydukları besin maddesi miktarlarıdır. Oksijensiz parçalama için en uygun C/N/P oranı 500/5/1 iken oksijenli parçalama için 100/5/1 'dir [43]. Bu nedenle organik içeriği yüksek bir atık su olan PAS oksijenli parçalama yöntemi için uygun bir atık su değildir. Ayrıca oksijenli arıtma işlemi fazla çamur oluşumu ve oksijen maliyeti sebebiyle kısıtlı bir yöntemdir fakat Rivas ve arkadaşları oksijenli parçalama öncesi çöktürme işlemi uygulayarak bu etkiyi azaltmıştır [2]. PAS'ın aktif çamur ile oksijenli parçalamasında genellikle ön arıtımı yapılan veya seyreltilmiş PAS kullanılmaktadır. Rivas ve arkadaşları, FeSO₄ ile ön çöktürme yapılan peynir altı suyunda aktif çamur kullanarak 8 günde % 97 KOİ giderimi elde etmiştir ve çıkış KOİ değeri 0.29 g/L olarak belirtilmiştir. 2011'de yapılan bir çalışmada, peynir altı suyu NaOH ile ön çöktürmeye tabi tutulmuş ve 2 gün hidrolik bekleme süresi sonunda %96 giderim verimiyle (KOİ) aynı çıkış KOİ değeri (0.29 g/L) elde edilmiştir. Bu deneyler yüksek hidrolik bekleme sürelerinde (hrt) (8 gün)

gerçekleştirilmiştir. Ancak yüksek hrt'nin oksijen transfer hızında kısıtlara sebep olduğu görülmüştür [39].

Diğer bir çalışmada düşük KOİ içerikli PAS ile kısa hrt'de (19.8 saat) giderim denenmiştir. Aktif çamurla üç kademeli prosesin sonunda çıkış suyunun BOİ değerinin deşarj limitlerinin altında olduğu ve KOİ gideriminin % 89'a ulaştığı görülmüştür. Sonrasında, PAS'ın ardışık oksijenli-oksijensiz parçalama ile arıtımı test edilmiş ve % 99 KOİ giderimi ile deşarj limitlerinin altına inilebilmiştir [47].

Başka bir çalışmada da SBR'de (ardışık kesikli reaktör) seyreltilmiş PAS arıtımı incelenmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. 2 g/L başlangıç KOİ değeri 33 mg/L'ye indirilerek % 98 verime ulaşılmıştır. Ancak deneyde kullanılan PAS'ın başlangıç KOİ değeri gerçek değerlerden oldukça düşüktür [48].

PAS'ın oksijenli parçalama yöntemiyle arıtımında farklı tip reaktörler denenmiştir. Bunlardan dokumasız döner biyolojik iletken reaktörlerin oksijen transferini daha iyi sağladığı görülmüştür. Ebrahimi ve arkadaşları üç kademeli dokumasız döner iletken reaktörde 50 g/L giriş KOİ sahip PAS ile 8-16 saatte sırasıyla % 53-78 giderim elde etmişlerdir ve çıkış KOİ'leri 10.7-24 g/L'dir [49]. Oksijenli arıtma yöntemlerinde kullanılan reaktörlerden jet döngülü biyoreaktörler de oldukça verimli çalışan sistemlerdir. Bu reaktör tipi iyi oksijen transferi ve karıştırma, türbülans kapasitesi ve küçük boyutlu olması gibi avantajlara sahiptir [50][51][52]. Seyreltilmiş PAS'ın jet döngülü biyoreaktör ve membran teknolojisiyle arıtımının yapıldığı bir araştırma sonunda % 99 KOİ giderimine ve 5.8 g/L KOİ miktarına ulaşıldığı belirtilmiştir [55]. Ham PAS arıtımında ise bu teknolojiyle % 81-83 verim elde edilebilmiştir. Bunun yanında % 99 toplam azot ve % 65-88 PO₄ giderimi rapor edilmiştir [56]. Diğer iyi verim elde edilen oksijenli arıtımda kullanılan reaktör tipi ise integre biyoreaktör membran sistemidir. Bu sistem, yüksek biyokütle varlığında oluşan çamur çökme problemini ortadan kaldırmakta ve çıkış suyunda katı madde ve hastalık yapan bakteriler bulunmamaktadır.

2.4.2 Pıhtılaşma-Topaklanma ve Çöktürme

Yer altı ve yüzey suları hem çözünmüş hem de askıda katı halde bulunan parçacıkları içerir. Askıda katı halde bulunan bu maddelerin sudan ayrılmasında pıhtılaşma-topaklanma yöntemi kullanılır. Askıda katı maddeler yük, parçacık boyutu, şekil ve yoğunluk bakımından farklılık gösterir. Pıhtılaşma-topaklanma yönteminin başarılı olması, bu özelliklere uygun kimyasalların kullanılarak topaklanma oluşumunun sağlanmasına bağlıdır. Suda bulunan askıda katı maddelerin tamamı negatif yüklüdür ve birbirlerini itme eğilimindedir. Uygun bir pıhtılaştırıcı-topaklayıcı kullanılmadıkça bu şekilde suda askıda halde kalırlar ve çökme gerçekleşmez. Ortama, uygun bir pıhtılaştırıcı-topaklayıcı ilavesi ile askıda katılar bir araya gelerek büyük floklar oluşur ve nihayetinde çökme gerçekleşir [53].

Farklı fizikokimyasal yöntemler arasında pıhtılaşma-topaklanma yöntemi en kolay ve ekonomik yöntemdir. Bu yöntemde ortam pH değeri arttıkça çökme daha kolay gerçekleşmektedir. Rivas ve arkadaşlarının 2010'da yaptığı bir çalışmada pH 8.5'te FeSO_4 ile çöktürme işleminde, pH 4.5'te FeCl_3 ile çöktürmeye göre KOİ giderim veriminin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının BOİ giderimi performansları denenmiş ve Fe(II)'nin BOİ gideriminin Fe(III)'ten daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun yanında Fe(II) ve Fe(III) çöktürücülerinin fosfor ve bulanıklık giderimlerinin de iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Araştırma sonunda süzüntünün önemli ölçüde biyobozunur karaktere sahip olduğu ve kısa hidrolik bekleme süresinde oksijenli parçalama için uygun olduğu sonucuna varılmıştır [54].

Rivas ve arkadaşlarının 2011'de yaptığı çalışmada, alkali ortamda kireç ve NaOH ile çöktürme yöntemi test edilmiş ve % 50 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. İşlem sonunda süzüntünün yine pıhtılaşma-topaklanma işlemindeki gibi yüksek oranda biyobozunur madde içerdiği saptanmıştır. Arıtım sonunda elde edilen PAS'ın; kokusuz, renksiz, düşük yağ içeriği (0.2 g/L) ve az miktarda toplam askıda katı maddeye (60-80 mg/L) sahip olduğu ortaya konmuştur [2].

2.4.3 Oksidasyon prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri ilk olarak içme sularının arıtımında kullanılmıştır [55][56]. Bu yöntemde su arıtma işleminin gerçekleşmesi için OH radikallerinin oluşması gerekmektedir. Sonrasında bu oksidatif süreçlerin yürütülmesinde sülfat radikalleri de kullanılmaya başlanmıştır. İlk zamanlarda suların arıtılması ve dezenfeksiyonunu sağlayan klor ve ozon gibi oksitleyiciler kullanılmıştır. Şimdilerde ise oksidasyon prosesleri su ve atık sulardaki organik ve inorganiklerin parçalanmasında kullanılmaktadır. İleri oksidasyon sırasında oluşan radikaller sayesinde atık sulardaki kirleticiler toksik olmayan veya daha az toksik ürünlere dönüşmektedir [57]. OH radikal temelli, ozon temelli, UV, Fenton tipi, sülfat radikal temelli gibi farklı oksidasyon arıtım yöntemleri bulunmaktadır. Literatür incelendiğinde PAS'ın ileri oksidasyonla arıtımı ile ilgili bazı çalışmalara rastlanmaktadır.

Örneğin Martins ve Quinta-Ferreira, ham PAS'ı biyoparçalama işleminden geçirerek KOİ değerini 0.5 g/L'ye düşürdükten sonra yüksek konsantrasyonda hidrojen peroksit (0.5 M ve 2 g/L of Fe^{3+}) ile Fenton oksidasyonunu yürütmüşlerdir. Arıtım sonunda KOİ'nin 20 mg/L değerine düştüğünü rapor etmişlerdir [58].

Prazares ve arkadaşları yaptıkları çalışmada FeCl_3 ile pıhtılaşma-topaklanma önışleminin ardından Fenton tipi oksidasyon ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$) kullanmışlar ve % 80 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Bu değer deşarj limitleri üzerinde kalmıştır. Ardından Ca(OH)_2 ile çöktürme ve oksijenli parçalama önışlemleri uygulandıktan sonra Fenton tipi oksidasyon yürütölmüş ve KOİ'nin tamamına yakını giderilmiştir. Oksidasyon sonrası ortamdaki Fe(III) , Ca(OH)_2 ile Fe(OH)_3 formunda çöktürölerek uzaklaştırılmıştır. Çöktürme işlemi pH 4.5-7.5 aralığında gerçekleşmiştir [4].

2.4.4 Yapay Sulak Alanlar

Yapay sulak alanlar minimum düzeyde enerji, kimyasal ve iş gücü girdisi gerektiren arıtma teknolojileridir. Yapay sulak alanlar özel olarak tasarlanmış havuzlarda, geçirgen bir filtre malzemesi ve sucul bitkiler yardımıyla atık sulardan

kirleticilerin giderilmesi için kullanılan sistemlerdir. Temel prensip olarak doğal sulak alanları taklit eden sistemlerdir. Yapay sulak alanların kullanımı, gelişmekte olan bir teknoloji olup organik ve inorganik kirleticileri gidermek için bitkileri ve köklerdeki mikrobiyal yapıyı kullanır. Bu teknoloji teorik olarak çevre dostu, kolay inşa edilebilir ve ekonomik bir arıtım teknolojisidir. Fakat PAS'ın kendine has özellikleri nedeniyle yapay sulak alanlarda arıtımı bazı kısıtlara sahiptir. Örneğin yağ içeriğinin azaltılması için önışleme tabi tutulmalı veya evsel atık su ile seyreltme yapılmalıdır [59].

2.4.5 Membran Yöntemiyle Arıtma

Çevreyi kirletme potansiyeli yüksek ve ekonomik bir değere sahip olan PAS'ın membran ayırma teknikleriyle ayırma işlemine tabi tutulması peynir altı suyunun işlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Membranla ayırma işlemi, membranın maruz kaldığı sürücü kuvvetlerin etkisiyle oluşan faz ayrımı olarak açıklanmaktadır. Gözenekli membranlarda ayırma işlemi; boyut, şekil ve yük ayrımına göre, gözeneksiz membranlarda ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol edilmektedir. Uygulanan kuvvetin çeşidine göre membran prosesler farklılık göstermektedir. Membranlara uygulanan sürücü kuvvetler; basınç farklılığı (ΔP), konsantrasyon farklılığı (ΔC), sıcaklık farklılığı (ΔT) ve elektriksel potansiyel farklılığı (ΔE) olarak sıralanabilir [60]. Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmos (TO) gibi farklı membran teknikleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerin kullanım amaçları Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2. 3 Membran filtrasyon teknikleri

	Ayrılan maddeler	Moleküler ağırlık sınırı(MWCO)	Proses basıncı (bar)
MF	Partiküller,kil,bakteriler	50-500 kDa	< 2
NF	mono-, di- ve oligosakkaratitler,polivalent	100-1000 Da	5-35

Tablo 2.3 Membran filtrasyon teknikleri(devamı)

UF	Makromoleküller, proteinler,virüsler	3-100 kPa	1-10
TO	NaCl,Glikoz, aminoasit		15-150

Mikrofiltrasyonda kullanılan membranlar diğer membranlara göre daha büyük gözeneklere sahiptir ve molekül ağırlığı 50-500 kDa aralığında olan maddelerin ayrılmasında kullanılan bir yöntemdir. PAS içeriğindeki bakterilerin, yağın, protein harici azotun, laktoz şekerinin, büyük protein moleküllerinin ayrılmasında kullanılır.

Ultrafiltrasyon, molekül ağırlığı 3-100 kDa olan moleküllerin ayrılması için kullanılır. Her ayırma işleminde olduğu gibi burada da süzüntü ve konsantrasyon kısımları oluşur. Bu ayırma ile laktoz, protein, protein harici azot, ve mineral maddeler ayrılır. Ultrafiltrasyon sonrası süzüntü nanofiltrasyona ve ters osmoza tabi tutularak, kristallendirme ve kurutma işlemleri sonrası laktoz üretimi yapılmaktadır [61][62].

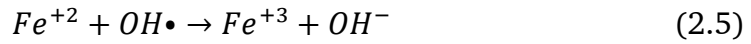
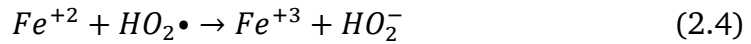
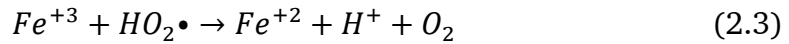
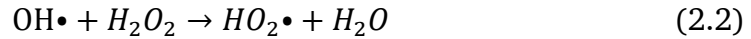
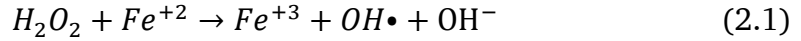
Nanofiltrasyon, mikro ve ultrafiltrasyona göre daha küçük boyutlu moleküllerin (100-1000 Da molekül ağırlıklı) ayrılmasını sağlamaktadır. Peynir altı suyu tozu çikolata, bisküvi, dondurma ve et ürünleri gibi gıda maddelerine katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Ancak bu gıdalara ilave edilen peynir altı suyu tozunun gıdalarda istenmeyen tat ve yapı oluşturması söz konusudur. Bu sebeple PAS'ın demineralizasyon sağlayan nanofiltrasyona tabi tutulması gıda kalitesini arttırmaktadır. Ancak Cl ayrımı yüksek oranda sağlanırken Na ve K gibi katyonların ayırma işlemi çok etkili şekilde gerçekleşmemektedir. Bu yöntemle ayrıca kül içeriği de % 30 azalmaktadır [63][64].

Ters osmoz ayırma işlemi, molekül ağırlığı 200 Da altında olan moleküllerin ayrılmasında kullanılır. Kurutma ve kristallendirme öncesi uygulanan bir ayırma yöntemidir. Evaporasyona göre daha az enerji ile işlem yürütülmektedir. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon sonrası ters osmoz uygulanarak yüksek saflıkta ürün elde etmek mümkündür [62].

2.5 Tez Çalışmasında Kullanılan Arıtım Yöntemleri

2.5.1 Elektro-Fenton

Elektro-Fenton proses Fenton prosesin geliştirilmiş bir halidir. Elektro-Fenton proseste kirlilik giderimi, Fenton mekanizması ve anotta suyun anodik oksidasyonu ile oluşan hidroksil radikali ($OH\bullet$) oluşumu yoluyla gerçekleşir. Fenton sisteminin başlıca mekanizması $OH\bullet$ oksidasyonudur. $OH\bullet$ kuvvetli bir oksitleyici ajandır ve 2.8 V standart potansiyele sahiptir. Klasik Fenton mekanizması Denk. 2.1-2.5'deki reaksiyonları içerir. Fenton prosesinde $OH\bullet$ Denk. 2.1'deki şekilde üretilir ve bu tepkime diğer Fenton reaksiyon zincirinin başlatıcı kuvvetidir [65].



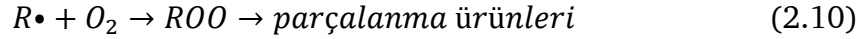
Serbest radikal teorisine göre Denk. 2.1-2.3'deki reaksiyonlar bir döngü oluşturur ve sonunda O_2 açığa çıkar. Denk. 2.4 ve 2.5'teki tepkimelerle ise Fenton reaksiyonları sonlanır [65]. Ara ürün olarak üretilen $OH\bullet$ pek çok organik kirleticiyi okside etme özelliğine sahiptir ve zararlı organik bileşikler zararlı hale dönüştürür [66] [67].

Fenton proseste H_2O_2 ve Fe^{+2} dışardan verilirken (Denk. 2.1) elektro-Fenton prosesinde elektrokimyasal olarak üretilir. Katotta H_2O_2 ve anotta Fe^{+2} üretilir (Denk. 2.6-2.7). Elektro-Fenton yönteminde $OH\bullet$ Fenton mekanizması haricinde (Denk. 2.1), anotta H_2O 'nun anodik oksidasyonu ile da üretilmektedir (Denk. 2.8). Ancak bu oksidasyon çok yavaş olup yüksek akım ve uygun elektrotlar gerektirmektedir [68].

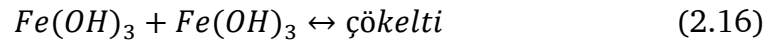
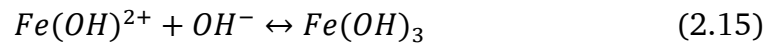
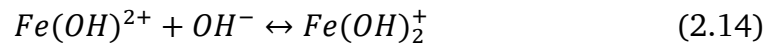
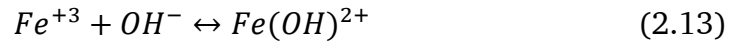
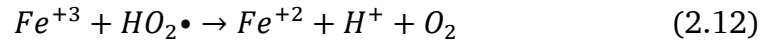
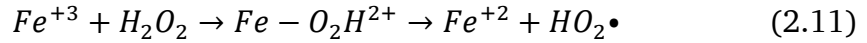




OH• oluşumu ile organik kirleticilerin parçalanma tepkimeleri başlar (Denk. 2.9-2.10). Burada RH organik maddeyi ifade etmektedir. Hidroksil radikali hızlı bir şekilde organik kirleticiyle reaksiyona girer ve C-H, N-H, veya O-H bağlarından hidrojen atomu açığa çıkar (Denk. 2.9-2.10) [69] [70].



Elektro-Fenton oldukça kompleks tepkimeler içerir ve aynı anda pek çok tepkime gerçekleşmektedir. Elektro-Fenton sırasında gerçekleşen diğer tepkimeler ferrik tepkimelerdir ve bu tepkimeler sırasında Fe^{+3} katalizör görevi görerek H_2O_2 'yi O_2 ve H_2O 'ya dönüştürür. Bu esnada ortamda yeniden Fe^{+2} oluşur (Denk. 2.11-2.12). Ortamda bulunan Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları çöktürücü olarak da görev yapar ve bu çökme işlemi, ortamdaki organiklerin giderilmesine de katkı sağlar [71]. Fenton reaksiyonlarında oluşan Fe^{+3} (Denk. 2.1-2.5) oksijenli ortamda ve yüksek Fe^{+2} varlığında hidrasyona uğrayarak ferik oksihidroksi bileşiklerini oluşturarak çöker (Denk. 2.13-2.17) [72].



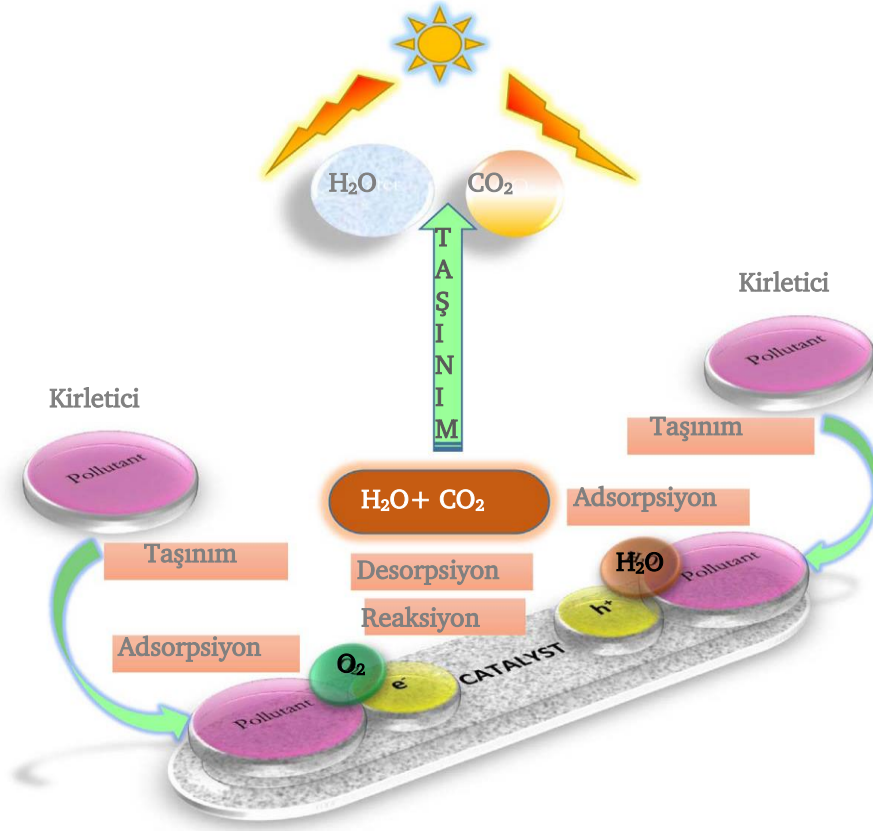
2.5.2 TiO_2 Katalizli Fotokatalitik Arıtım

Yarı iletken aracılı foto katalitik yöntem atık giderimi için iyi yapılandırılmış bir metottur. Organik kirliliklerin giderilmesinde kullanılan ve bir ileri oksidasyon prosesi olan fotokatalitik arıtma, ekonomik ve çevre dostu olma özelliğiyle ilgi çekmektedir. Bu yöntem sırasında yarı iletken, uygun dalga boyuna sahip bir ışık

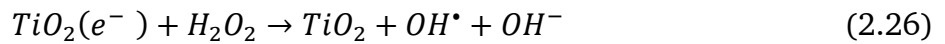
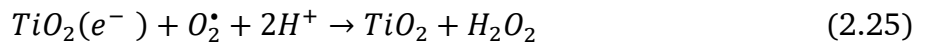
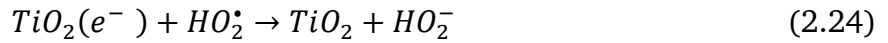
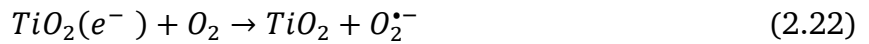
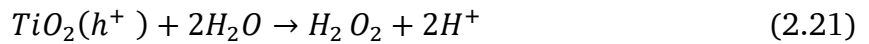
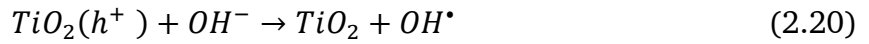
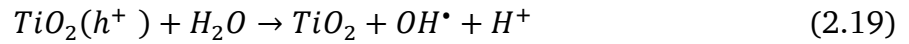
kaynağıyla aydınlatılarak aktif yapılar oluşturulur ve sudaki organik maddeler bu yapılar sayesinde okside olur. Fotokatalitik oksidasyonun başlıca adımları şöyle sıralanabilir [73][74].

- Organik kirleticilerin sıvı fazdan katalizörün yüzeyine doğru difüze olması
- Organik kirleticilerin katalizör yüzeyine adsorplanması
- Katalizör yüzeyinde fotokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi
- Tepkime ürünlerinin desorpsiyonu
- Tekime ürünlerinin katalizör arayüzünden uzaklaşması (Şekil 2.3).

Fotokatalitik reaksiyon sırasında, sulu ortamda bulunan TiO_2 'nin bant boşluk enerjisinden (3.2 eV) daha yüksek enerjili ışıkla aydınlatılması sonucu, elektronlar değerlik bandından iletken banda geçiş yapar ve iletim bant elektronları (e^-) ile değerlik bandı (h^+) meydana gelir (Denk 2.18) (Şekil 2.4). Bu elektron-boşluk çiftlerinden boşluk kısım oksitleyici, iletken bant ise indirgeyici olarak çalışır. Oluşan değerlik bant boşlukları OH^- (hidroksit iyonu) veya H_2O ile okside olarak hidroksil radikallerine ($\text{OH}^\bullet$) dönüşür (Denk. 2.19-2.20). Oksijen kolay indirgenebilen bir madde olduğu için, Ti(IV) yüzeyinde veya suda çözünmüş olarak bulunabilir. Katalizör yüzeyinde veya suda bulunan oksijen, iletim bandı foto elektronu ile indirgenerek süper oksit radikal anyonlarını ($\text{O}_2^{\bullet -}$) oluşturur (Denk. 2.22). Ardından bu radikal H^+ ile reaksiyona girerek hidrojen dioksit radikallerine ($\text{HO}_2^\bullet$, hidroperoksil) dönüşür (Denk. 2.23). Sonraki elektron çarpışmaları sonucu hidrojen dioksit anyonu (HO_2^-) sentezlenir ve nihayetinde H_2O_2 meydana gelir (Denk. 2.24-2.27) [75].



Şekil 2. 3 Fotokatalitik arıtımın başlıca basamakları [76]





Şekil 2. 4 Fotokatalitik reaksiyon sırasında elektron-boşluk çifti oluşumu [77]

Fotokatalitik yöntemle giderimi üzerine çalışılan bazı bileşikler (boyalar, tarım ilaçları, kozmetik, ilaç, fenolik bileşikler) ve kullanılan fotokatalitik sistemler Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2. 4 Fotokatalitik arıtım yöntemiyle giderilen bazı kirleticiler [81]

Kirletici	Fotokatalitik Sistem
Boyalar	
Reaktif mor 5	UV/Anatas toz (Sigma Aldrich)
Mavi 9, Kırmızı 51& Sarı 23	Güneş/TiO ₂ (Degussa P25)
Metil turuncu	UV/TiO ₂ cam üzerinde
Metilen mavi	UV/TiO ₂ (Merck) volkanik kül üzerinde
Rodamin B	UV/TiO ₂ iki tabakalı
Pestisitler & herbisitler	
Organofosfat & Fosfonoglisin	UV/TiO ₂ silika jele tutuklu
Azimsulfuron	UV/TiO ₂ cam zincirlere kaplanmış

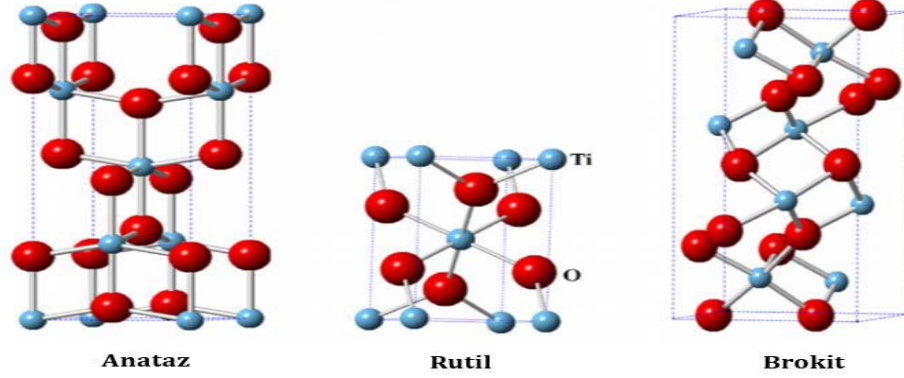
Tablo 2. 4 Fotokatalitik arıtım yöntemiyle giderilen bazı kirleticiler
[78](devamı)

Farmasotikler & kozmetikler	
	Elektrokoagülasyon UV/TiO ₂ ve /H ₂ O ₂
	UV/TiO ₂ (Aeroxide P25)
	TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ & TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄
Benzilparaben	UV/TiO ₂ (Degussa P25)
İlaçlar	
Oksolinik asit	UV/TiO ₂ (Degussa P25)
Atenolol ve propranolol	UV/Ticari TiO ₂
	Güneş/TiO ₂ (6 ticari örnek)/H ₂ O ₂
Ciprofloxacin, ofloxacin, norfloxacin ve enrofloxacin	UV/TiO ₂ (Degussa P25)
	Güneş simülasyonu/TiO ₂ P25
Lamivudine	UV/TiO ₂ (Degussa P25)
Oxytetracycline	UV/TiO ₂ (Degussa P25)

2.6 Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit, geniş yüzey alanına, 3.2 eV bant boşluğuna sahip, birçok atık su arıtımında etkili olan yarı iletken katalizördür. TiO₂ UV ışığı kolayca absorplayıp (380 nm'den az dalga boyuna sahip) yüksek etkinlik gösterebilirken, güneş ışığının sadece % 3-5'ini absorplayabilmektedir [79] [80] . Titanyum dioksit; anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunabilir (Şekil 2.5). Bu yapıların farkı, titanyum dioksinin yapısındaki TiO₆ zincirlerinin farklı bir araya geliş ve farklı bükülme davranışından kaynaklanmaktadır. TiO₂'nin farklı kristal yapılarına ait bazı özellikler Tablo 2.5'te verilmiştir.

Anataz ve rutil fazın fotokatalitik etkinlikleri karşılaştırıldığında anataz fazın su ve hidroksil grupları daha iyi adsorplayabilmesi sebebiyle fotokatalitik özelliğinin daha iyi olduğu düşünülmektedir [84].



Şekil 2. 5 TiO_2 'nin üç farklı kristal yapısı

Tablo 2. 5 Anataz, rutil ve brukit fazın özellikleri [81][82][83]

Özellikler	Anataz	Rutil	Brokit
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Eş altıyüzlü
Özkütle(kg/m^3)	3830	4240	4170
Bant boşluğu (eV)	3.2	3.0	3.1
Sudaki çözünürlük	Çözünmez	Çözünmez	Çözünmez

20.yy başlarında TiO_2 boya sektöründe toksik kurşun oksit yerine beyaz pigment maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde hala boya sanayinde beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. TiO_2 kullanımı son zamanlarda artış göstermiştir ve tekstil, gıda (gıda teması olan uygulamalarda ve gıda boyası olarak(E-171)), deri, ilaç (tablet kaplama), kozmetik ve kişisel bakım (diş macunları, UV absorbe özelliğinden dolayı güneş kremlerinde ve diğer kozmetiklerde) sektörlerinde geniş yer almaktadır [81][84].

Bunların yanında kimyasal kararlılık, toksik olmama, ucuz olma ve diğer özellikleri sebebiyle; korozyon önleyici kaplama, silikon güneş pillerinde ve bazı ince film optik cihazlarda yansıtmayan kaplama ve gaz sensörü olarak da kullanılmaktadır[81][84].

Fujishima 1972'de suyun fotokatalitik ayrıştırılmasında elektrot olarak titanyum dioksit kullanmıştır ve ilk olarak burada TiO_2 'nin yüksek yükseltgeme indirgeme özelliğine sahip olduğu keşfedilmiştir [85]. TiO_2 bu özelliği sebebiyle en çok tercih edilen fotokatalizördür. Titanyum dioksitin fotokatalitik özelliğinden faydalanan uygulamalar; kendi kendini temizleme, fotokatalitik sterilizasyon, hava temizleme ve su arıtmadır.

2.6.1 TiO_2 Üretim Yöntemleri

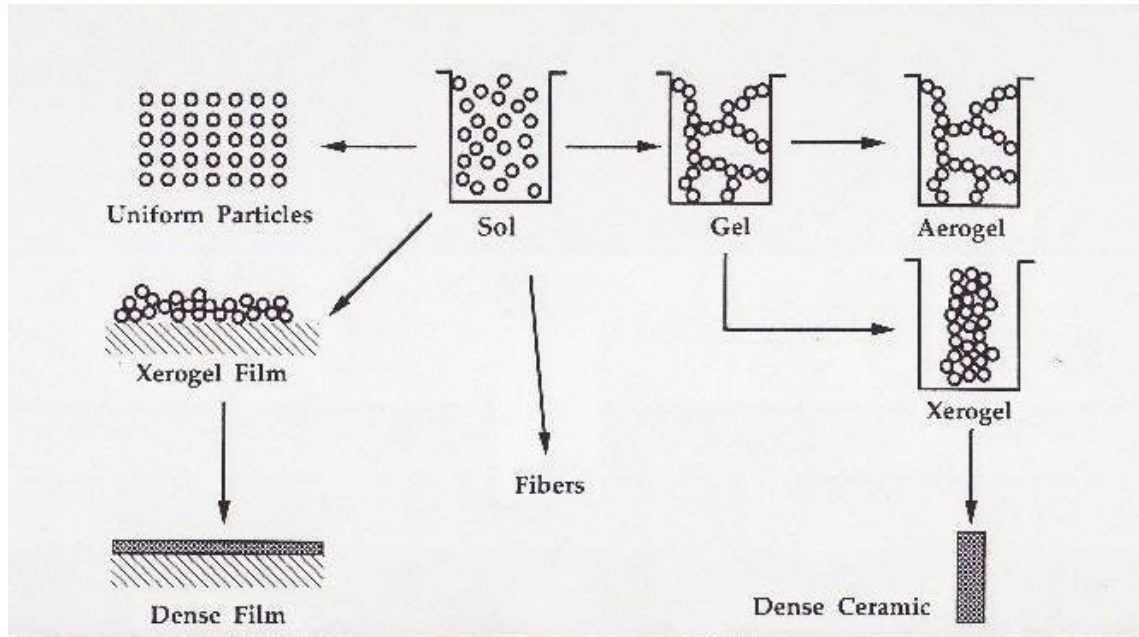
TiO_2 'nin fonksiyonel özellikleri kristallik, parçacık boyutu, yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek dağılımına bağlıdır [86]. Bir katalizörün geniş yüzey alanı ve gözeneklilik özellikleri, aktif alanların ve madde adsorplama alanının fazla olması anlamına gelmektedir. Sol jel ve kimyasal buhar birikimi yöntemleriyle elde edilen titanyum dioksitin yüzey alanı oldukça geniştir.

Düşük kristallik özelliği titanyumun fotoaktifliğini azaltan bir etkindir. Kristalliğin artırılması için kuru veya hidrotermal koşullarda ısıtılma tabii tutulması gerekmektedir. Yapılan bir çalışmada, ısıtılma uygulanan ve uygulanmayan titanyum kaplı $NiFeO_4$ 'nin antibakteriyel özellikleri karşılaştırılmıştır. 400 °C, 20 dk ısıtılma gören titanyumun fotokatalitik özelliğinin daha iyi olduğu saptanmıştır [87]. Ancak ısıtılmanın fazla uygulanması anataz fazın rutile dönüşmesine sebep olmaktadır [88][89]. Isıtılma sıcaklığı ve süresi arttıkça zaman anataz fazın rutil faza dönüştüğü rapor edilmiştir[90]. Zhu ve diğerleri [90] 600 °C'de 1 saat kalsinasyon işleminin süresinin 3 saate çıkartıldığında rutil faz oluşumunun başladığını gözlemlemişlerdir. Aynı çalışmada kalsinasyon derecesi 700 °C'de 3 saat sonunda anataz fazın büyük bölümünün rutil faza dönüştüğü, 800 °C'de tamamen rutil faza geçiş olduğu görülmüştür. Başka bir çalışmada, ısıtılma sıcaklığı ve zamanı arttırıldığında kristal yapının ve rutil faza dönüşümün arttığı tespit edilmiştir[91]. Yu ve diğerleri [92] kalsinasyonla titanyum tozundaki amorf yapının anataz faza dönüştüğünü bulmuşlardır. Sıcaklık ve kalsinasyon

süresi arttıkça kristal ve gözenek boyutunun arttığı, ancak yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenekliliğin azaldığı gözlemlenmiştir.

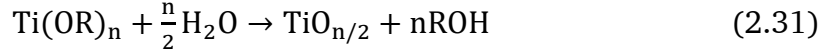
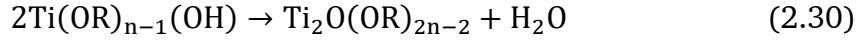
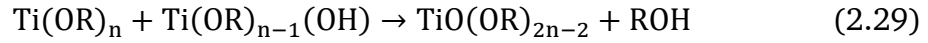
2.6.1.1 Sol Jel Yöntemi

Sol jel yöntemi metal oksit üretiminde en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemle yüksek homojenlikte ve saflıkta ürün elde etmek mümkündür. Sol jel yöntemiyle mikroyapı kontrolü ve katkılama işlemi oldukça kolay gerçekleşmektedir. Bu proses ile katalizör üretim basamakları Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2. 6 Sol-Jel yöntemiyle katalizör üretimi [93]

TiO₂ sentezinde sol jel yöntemi yaygın şekilde kullanılmaktadır. Sol jel yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar; hidroliz, kondenzasyon dehidrasyonu, dealkolizasyon olarak sıralanmaktadır [91]. Hidroliz reaksiyonunda başlatıcı ajanla su tepkimeye girer (Denk. 2.28). Bu reaksiyon Ti(OH)_n oluşana kadar devam eder ve polimerizasyon reaksiyonu (kondenzasyon dehidrasyonu) başlar (Denk. 2.29). Kondenzasyon reaksiyonu sırasında parçacıklar biraraya gelerek metal oksit kristalini oluşturur ve jelleşme meydana gelir [94]. Jelleşme son ürünün yapısını kontrol ettiği için önemli bir aşamadır. Ardından dealkolizasyon reaksiyonu ile Ti₂O(OR)_{2n-2} oluşur (Denk. 2.30) ve reaksiyon sona erer. Jel yapısından su ve alkol ayrılırken jelin büzülmesine ve gözenek oluşumuna sebep olur. Sol jel yöntemi ile TiO₂ üretimi tam reaksiyonu Denk. 2.31'deki gibidir.



2.6.1.2 Diğer Yöntemler

TiO₂ üretiminde sol-jel yönteminden başka yöntemler de bulunmaktadır. Bu yöntemlerden hidrotermal yöntemde hidroliz sırasında oluşan basınçla parçacıkların kristalizasyonu gerçekleşmektedir. Sol-jel yönteminde kristalizasyon için gerekli olan yüksek sıcaklık bu yöntemde gerekmemektedir. Diğer yöntem çöktürme yöntemidir. Çöktürmede kalsine edilen ana madde üzerine çözelti ilavesi yapılır. Bu yöntemde kristal boyutu ve dağılımının kontrolü oldukça zordur. TiO₂ üretiminde ayrıca mikroemülsiyon, kimyasal buhar çökeltisi, fiziksel buhar çökeltisi, inert gaz kondenzasyonu, iyon püskürtme, sprey pirolizi, termal plazma sentezi gibi yöntemler de kullanılmaktadır.

2.6.2 TiO₂ Katkılandırma

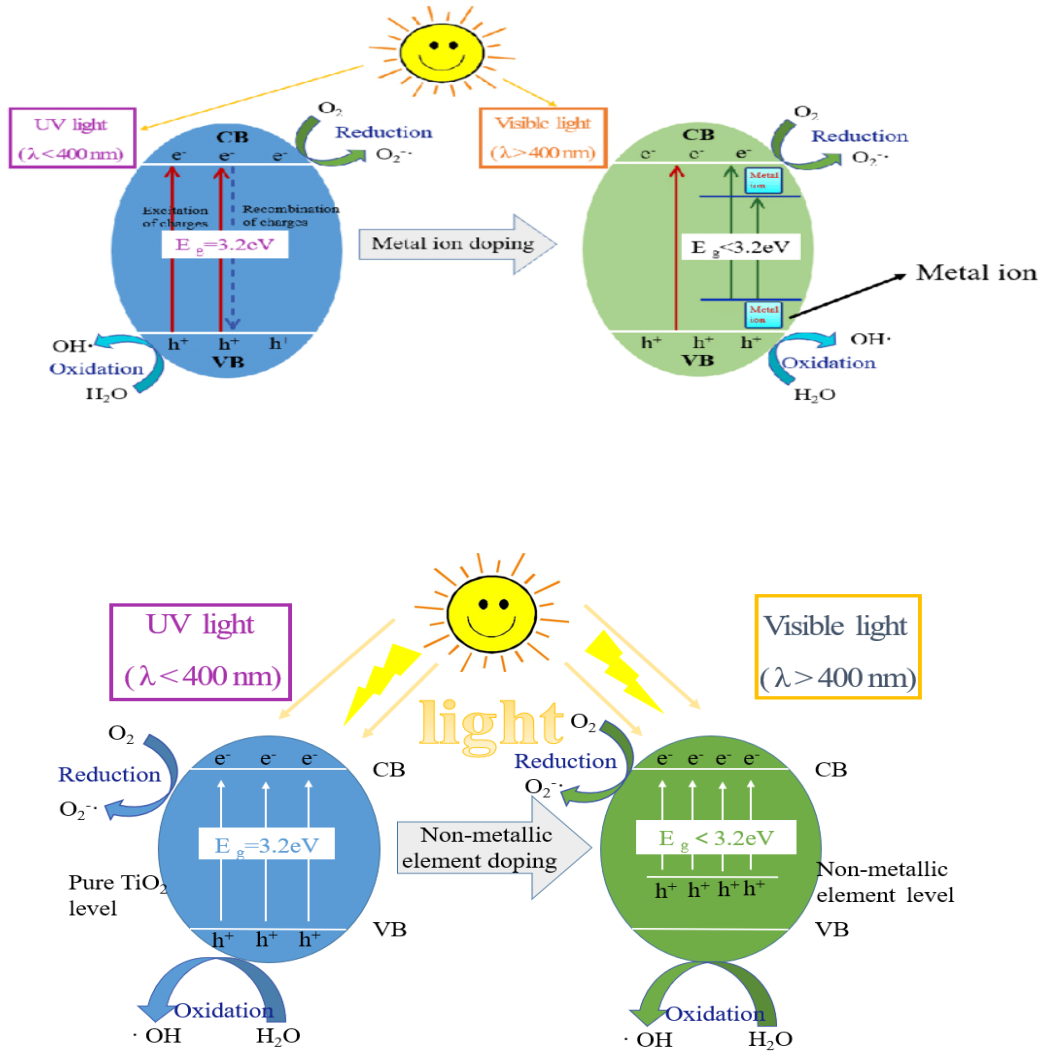
TiO₂, UV ışık altında çalışmaya uygun bir katalizördür ve 387.5 nm'den az dalga boyuna sahip ışığı absorplayabilir. Fotokatalitik etkinlik katalizöre ulaşan ışık enerjisi sayesinde oluşan elektron-boşluk çifti vasıtasıyla gerçekleşir. Ancak ışık etkisiyle oluşan bu elektron-boşluk çiftinin hızlı bir araya gelme durumu söz konusudur ve bu fotokatalitik açıdan olumsuz bir özelliktir [95]. Bu sebeple, güneş ışığı ve görünür ışıktaki kullanılabilecek hale gelmesi ve elektron-boşluk birleşmesinin engellenmesi için TiO₂ içeriğine bazı metal ve ametaller eklenmektedir. TiO₂'nin çeşitli metallerle katkılandırılması sonucu;

- Absorpladığı ışık dalga boyu aralığı artar
- Kimyasal bileşenlerin yüzeye adsorplanması daha kolay hale gelir
- Katalizör yüzeyindeki yüklerin elektrik iletkenliği artar
- Yük taşıyıcıları daha iyi bir dağılım gösterir

TiO₂'nin ametallerle katkılandırılması sonucu ise katalizörün spesifik yüzey alanı genişler ve anataz faz oluşumu artar. Aynı zamanda bant boşluk enerjisi azalır ve

TiO₂'nin absorplayabildiği ışık dalga boyu UV bölgeden görünür ışık bölgesine geçiş yapar. Şekil 2.7'de metal ve ametal katkılama ile katalizörde bant boşluk enerjisindeki azalma ve fotokatalitik etkinliğin görünür ışık bölgesine geçişi görülmektedir.

Metal ve ametal katkılı TiO₂'nin kullanıldığı pekçok fotokatalitik arıtım çalışması bulunmaktadır. Örneğin salisilik asitin fotokatalitik parçalanmasında Pd, Cr, Ag katkılı TiO₂'ler kullanılmış ve parçalanmada artış olduğu belirtilmiştir. Diğer yandan N katkılı TiO₂ kullanıldığında fotokatalizörün metilen mavisi üzerindeki fotokatalitik etkinliğinin arttığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır [96] [97]. Payan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada N katkılı TiO₂ ile katkısız katalizöre göre klorofenol arıtımında artış olduğunu rapor etmişlerdir [98]. Bir diğer araştırmada, Fe katkılı TiO₂'nin boya fotokatalitik renk gideriminde katkısız katalizöre göre daha iyi performans gösterdiği belirtilmiştir [99]. Polonya'da yapılan bir çalışmada TiO₂; Co, Cu, Ce ve Fe ile katkılandırılarak metilen mavisinin fotoparçalanmasında denenmiştir ve benzer şekilde fotokatalizörün katalitik etkisinin arttığı ortaya konmuştur [100]. Diğer bir incelemede şeker fabrikası atık suyunun TOK gideriminde Ag katkılı TiO₂'nin katkısız katalizöre göre çok daha etkili olduğu bildirilmiştir [101].



Şekil 2. 7 Metal ve ametal katkılı katalizörlerde bant boşluk enerjisi ve fotokatalitik etkinlik dalga boyu aralığının değişimi [102]

3.1 Malzeme

3.1.1 TiO₂

TiO₂ ekonomik, kolay ulaşılabilir ve toksik olmayan bir malzeme olması sebebiyle kullanım alanları oldukça geniştir. Bu özelliklerine ek olarak; geniş yüzey alanı, iyi indirgeme yükseltgeme özelliği, çevre dostu bir malzeme olması sebebiyle atık su arıtımında fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. TiO₂, UV ışığı absorplayarak atık sulardaki organik kirliliklerin mineralizasyonunda etkili olan fotokatalitik reaksiyonları başlatmaktadır.

Bu çalışmada iki farklı ticari ve sol jel yöntemiyle üretilen katkılı TiO₂ katalizörleri kullanılmıştır. Ticari Sigma Anataz ve Degussa P25 katalizörleri Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup ürün özellikleri ve ilgili görseller Tablo 3.1 ve Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3. 1 Deneylerde kullanılan ticari TiO₂’ler a) Sigma Anatase, b) Degussa P25

Tablo 3. 1Deneylerde kullanılan ticari katalizörlerin özellikleri

Sigma Anatase	%99.9 saflık	-325mesh parçacık boyutu	15.16 m ² /g yüzey alanı	beyaz toz
Degussa P25	>%99.5 saflık	21nm parçacık boyutu	35-65 m ² /g yüzey alanı	beyaz toz

3.1.2 Diğer Malzemeler

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Tablo3.2’de verilmiştir. Fotokatalitik arıtım deneylerinde kullanılan 10 W UVC lamba (260 mW/m²) Lightech, 300 W güneş simülasyon lambası Osram (350, 425, 540, ve 560 nm dalga boylarına karşılık gelen ışık yoğunlukları 750, 530, 600, and 340 mW/m²) markadır. UV/fotokatalitik deneylerinin yürütüldüğü 0.812 L Plexiglas® reaktör ise Karaköy’de bulunan Billur Cam firmasında tez çalışması için özel olarak yapılmıştır.

Tablo 3. 2 Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Marka
K ₂ SO ₄	Alfa Aesar
%95-98’lik konsantre H ₂ SO ₄	Tekkim
NaOH	Sigma Aldrich
% 97 saflıkta titanyum (IV) izopropoksit (Ti (OCH (CH ₃) ₂) ₄) (TIP)	Sigma Aldrich
% 25 saflıkta amonyak çözeltisi ((NH ₄)OH)	Merck
FeCl ₃	Merck
2-propanol (C ₃ H ₈ O)	Honeywell

3.1.3 Peynir Altı Atık Suyu Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan peynir altı atık suyu, süt ve süt ürünleri sektöründe önemli yeri olan yerel bir firmadan temin edilmiştir. Firma 107415 m² alanda günlük 1 milyon 200 bin süt işletme kapasitesine sahiptir. Peynir üretim fabrikasından temin edilen peynir altı atık suyunun özellikleri Tablo 3.3’te verilmiştir. Tabloda verilen değerler, fabrikadan farklı zamanlarda temin edilen PAS’ların analiz sonuçlarının ortalama değerleridir.

Tablo 3. 3 Peynir altı atık suyunun özellikleri

Parametre	Ortalama Değer
KOİ	50000
TOK	24000
Toplam katı	50042
AKM	4230
TN	1760
TKN	1091
P-PO ₄ ⁻³	400
pH	6.67
Bulanıklık(NTU)	2085

Tüm parametreler (pH ve bulanıklık hariç) mg/L olarak verilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Elektro-Fenton Deneyi

Elektro-fenton deneyleri, yapılan literatür taraması sonucu en iyi verimlerin elde edildiği şartlarda yürütülmüştür. Güç kaynağı olarak GW İnstek marka cihaz kullanılmıştır ve cihazın maksimum çalışma voltajı 30 V, akım değeri 3 A'dır. Elektro-Fenton deneylerinin yürütüldüğü düzenek Şekil 3.2'de verilmiştir. Yüksek organik kirliliğe sahip PAS elektro-Fenton deney başlangıcında 10 kat seyreltilmiştir. Deney 1 L cam beherde, 800 mL çalışma hacminde, 4.2 cm x 14.8 cm demir elektrotlar kullanılarak yapılmıştır. Elektrolit olarak K₂SO₄ eklenmiş ve elektro-Fenton reaksiyonunun en iyi pH 2.0-3.0 aralığında gerçekleştiği bilindiği için, PAS çözeltisi 6 M H₂SO₄ ve 6 M NaOH kullanılarak pH değeri 3.0'e ayarlanmıştır. pH ölçümleri WTW 340i pH metre ile yapılmıştır. Akım değeri 1.68 A ayarlanmış ve 12 mL H₂O₂ ilave edilerek deney başlatılmıştır. 30

dakikalık elektrokimyasal reaksiyon sonunda anotta üretilen Fe^{+2} ve Fe^{+3} çökmesi için atık su pH değeri 6.0-7.0 aralığına getirilmiş ve demirin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çökmesi için bir süre beklenmiştir. Çöktürme işleminin ardından katı fazı sıvı fazdan ayırmak için çözelti Hettich Rotofix 32 A sentrifüj cihazında 4000 rpm 5 dk sentrifüjlenmiştir. Son olarak, KOİ analizinde girişime sebep olduğu ve fotokatalitik deneylerinde değişken parametre olarak etkisi inceleneceği için, çözelti 70-80 °C'de 30 dk ısıtılarak H_2O_2 giderimi sağlanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu PerX H_2O_2 ölçüm kitiyle tespit edilmiştir.



Şekil 3. 2 Elektro-Fenton deney düzeneği

3.2.2 UV/Fotokatalitik Arıtım

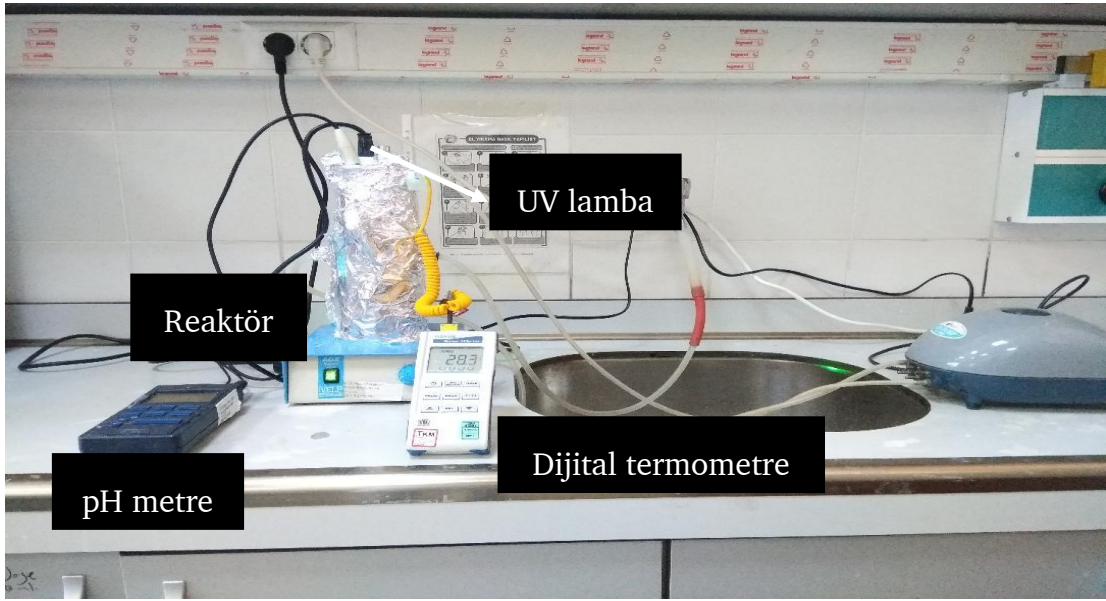
UV/fotokatalitik arıtım deneyleri ticari Sigma Anatase ve laboratuvarında üretilen Fe ve N katkılı TiO_2 fotokatalizörleri ile yapılmıştır.

UV/Sigma Anatase fotokatalitik aşamasından önce PAS'ın katalizöre adsorplanma kapasitesini tespit etmek amacıyla TiO_2 elektro-Fenton çıkışı 500 mL PAS'a eklenerek karanlık ortamda, manyetik karıştırıcıda 30 dakika adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Karanlık ortamda adsorpsiyon deneyi için reaktörün etrafı alüminyum folyoyla kaplanmıştır.

UV/katkılı katalizör fotokatalitik arıtım deneylerinde katalizörün karanlık şartlarda adsorpsiyonunu incelemek için kütlece % 5 Fe katkılı ve $(\text{NH}_4(\text{OH})/\text{TIP}$

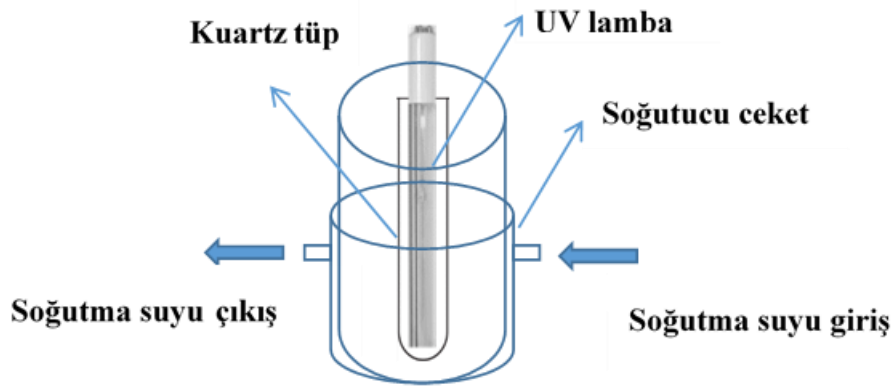
mol oranı) A/T:3 N katkılı katalizörler elektro-Fenton çıkışı 300 mL PAS'a eklenmiş ve karanlık şartlarda, manyetik karıştırıcıda 30 dakika adsorpsiyon deneyi yürütülmüştür.

Ardından 0.812 L Plexiglas® reaktörde 254 nm dalga boyuna sahip 10 W LightTech UVC lamba (260 mW/m^2) kullanılarak 3 saatlik fotokatalitik arıtım yapılmıştır. UV lambanın çözeltiyle direk temas etmemesi için lamba reaktörün iç kısmında bulunan kuartz tüp içine yerleştirilmiştir. Çözeltiye dağılan ışık şiddetinin azalmaması için reaktör, alüminyum folyoyla kaplanmıştır. Deney süresince UV lambanın ısınması sebebiyle çözelti sıcaklık kontrolü, reaktör



Şekil 3. 3 UV/fotokatalitik reaktör

etrafındaki su ceketini ile sağlanmış olup sıcaklık $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur. Çözelti sıcaklık ölçümleri TP 101 dijital sıcaklık ölçüm cihazı ile yapılmıştır. UV/fotokatalitik arıtımın yapıldığı deney düzeneği ve reaktörün şematik görüntüsü Şekil 3.3-3.4'te verilmiştir.



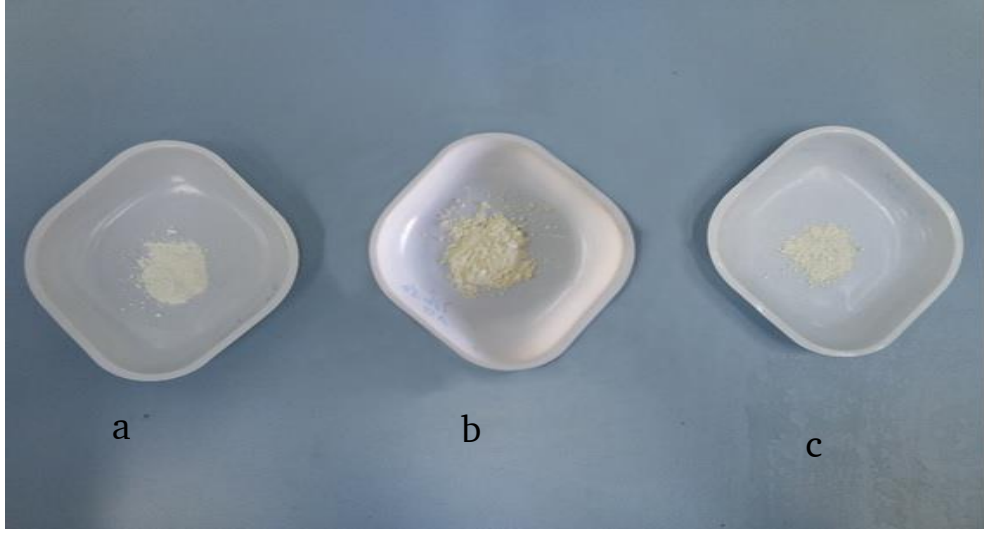
Şekil 3. 4 Plexiglass reaktörün şematik görüntüsü

UV/Sigma Anatase fotokatalitik arıtım aşamasında pH, H_2O_2 konsantrasyonu, TiO_2 miktarı gibi parametrelerin arıtıma etkisi incelenmiştir. İlk olarak pH deneyleri ile başlanmış olup deneyler 500 mL elektro-Fenton çıkışı PAS, 2 g/L Sigma Anatase TiO_2 , 3.33 g/L H_2O_2 ile yapılmıştır.

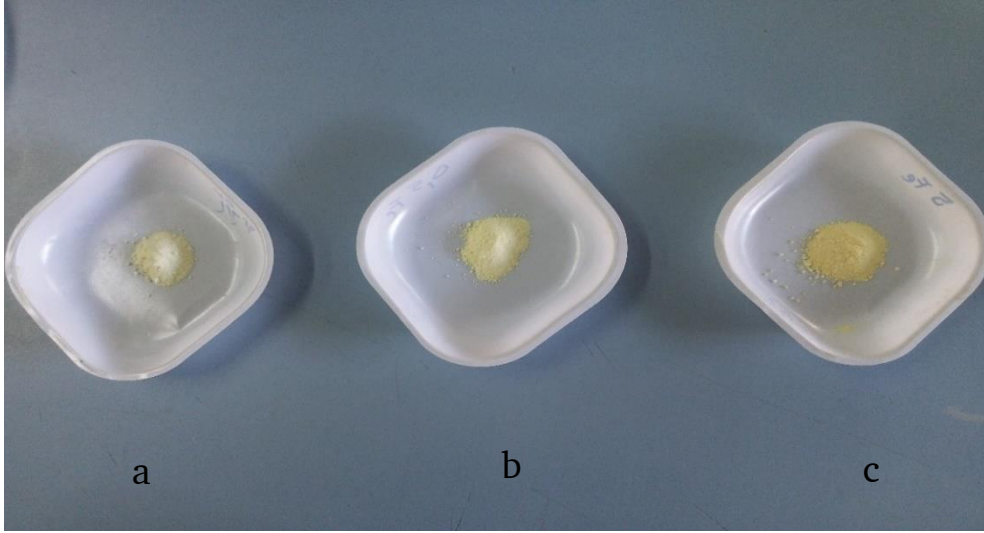
UV/katkılı katalizör fotokatalitik deneylerinde katalizör miktarı ve H_2O_2 miktarı etkileri incelenmiştir. Bu deneylerde önce katalizör miktarı etkisi incelenmiş olup başlangıç deney koşulları pH 2.0, 3.33 g/L H_2O_2 olarak seçilmiş ve deneylerde % 5 Fe katkılı, A/T:3 N katkılı fotokatalizörler kullanılmıştır.

3.2.3 Katkısız ve Katkılı TiO_2 Katalizör Üretimi

Fe katkılı TiO_2 , Carotta ve arkadaşlarının sol-jel yöntemi değiştirilerek kütlece farklı yüzdelerde hazırlanmıştır [103] (Şekil 3.5). Öncelikle titanyum izopropoksit (TIP)/2-propanol çözeltisi (Çözelti 1), $FeCl_3$ /2-propanol çözeltisi (Çözelti 2) ve NH_4OH /su çözeltisi (Çözelti 3) olmak üzere üç farklı çözelti hazırlanmıştır. Çözelti 1 30 dk karıştırılırken diğer yanda Çözelti 2 ve 3'ten homojen bir karışım hazırlanmıştır. Ardından düzgün kristal yapılar oluşması için Çözelti 2-3 karışımı Çözelti 1'e damla damla ilave edilmiş ve 1 saat karıştırmaya devam edilmiştir. Hidrolizin devam etmesi için 24 saat yaşılandırmaya bırakılan çözelti ardından bir gece 105 °C'de kurutulmuştur. Son olarak katalizör 450 °C'de 2 saat kül fırınında (Lenton Furnaces 5820) kalsine edilmiştir.



Şekil 3. 5 Kütlece farklı % Fe içeren katkı TiO₂'ler a) % 0.5, b)% 5, c) % 10



Sekil 3. 6 Farklı A/T oranlarında N katkı TiO₂'ler a) A/T:1, b)A/T:2, c) A/T:3

N katkılı TiO_2 , Lin ve arkadaşlarının yöntemi takip edilerek farklı A/T ($\text{NH}_4(\text{OH})/\text{TIP}$) mol oranlarında hazırlanmıştır [104] (Şekil 3.6). Öncelikle NH_4OH ve su karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiş , ardından bu çözelti titanyum(IV) izopropoksite (TTIP) düzgün kristal oluşumunu sağlamak için damla damla ilave edilmiştir. Hidroliz reaksiyonunun devam etmesi için 24 saat oda şartlarında yaşlandırmaya bırakılmış ve bir gece 105°C 'de etüvde (Electro-Mag M 6040-P) kurutulup, 450°C 'de kül fırınında kalsine edilmiştir. Ayrıca katkıli kataizörlerle fotokatalitik etkinliklerinin karşılaştırılması amacıyla sol-jel yöntemiyle katkısız TiO_2 üretimi de yapılmıştır (Şekil 3.7)

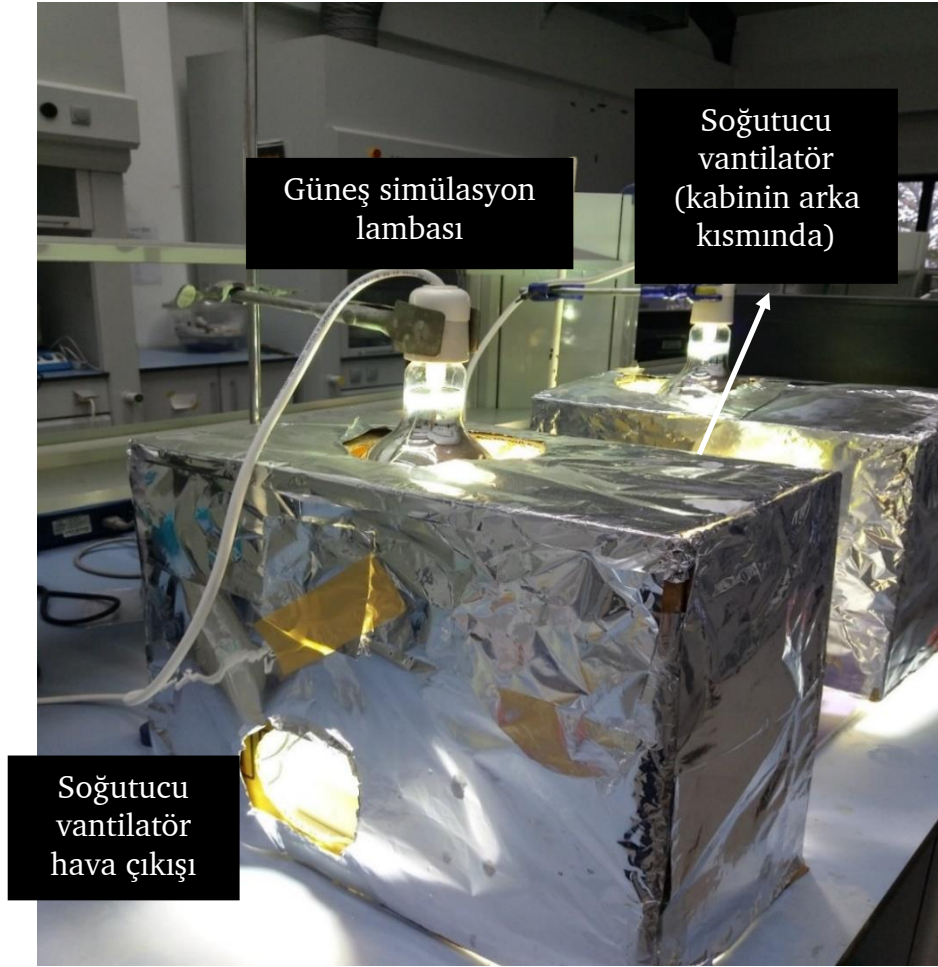


Şekil 3. 7 Katkısız TiO_2

3.2.4 Güneş Simülasyon Lambası (GSL)/Fotokatalitik Arıtım

GSL/fotokatalitik arıtım deneyleri Fe ve N katkıli katalizörler ile yapılmıştır. Deneyler elektro-Fenton arıtım çıkışı 300 mL PAS'ın, katkıli katalizörler kullanılarak 5 saat 300 W Osram GSL ile yürütülmüştür. Deneyde kullanılan Osram GSL 300-600 nm dalga boyu aralığında ışık yaymakta olup 350, 425, 540, ve 560 nm dalga boylarına karşılık gelen ışık yoğunlukları 750, 530, 600, and 340 mW/m^2 'dir. Deney düzeneği Şekil 3.8'de görüldüğü gibi basit bir kabin sistemi şeklinde tasarlanmıştır. Kabin içine bir manyetik karıştırıcı yerleştirilmiş ve arıtım cam beherde yapılmıştır. Kabinin üst tarafına güneş simülasyon lambası, yan tarafına da lambanın soğutulması için masa tipi vantilatör yerleştirilmiştir (Şekil 3.8).

GSL/katkılı katalizör fotokatalitik deneylerinde katkı miktarı, pH, katalizör miktarı ve H₂O₂ miktarı etkileri incelenmiştir.



Şekil 3. 8 Güneş simülasyon lambası/fotokatalitik düzenek

3.3 Analitik Yöntemler

Atık su karakterizasyonu ve deneylerde ölçümü yapılan parametrelerin tespitinde kullanılan cihaz ve analiz yöntemleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3. 4 Deneylerde kullanılan cihaz/analiz yöntemleri

Parametre	Cihaz/Analiz Yöntemi
Sıcaklık	TP 101 dijital sıcaklık ölçer
pH	WTW 340i pH metre

Tablo 3. 4 Deneylerde kullanılan cihaz/analiz yöntemleri (devamı)

İletkenlik	Thermo Orion 5 Star
Bulanıklık	WTW Turb550 IR bulanıklık ölçer
TOK	Hach Lange IL550 TOC-TN
KOİ	5220 C Kapalı Refluks Titrimetrik Standart Method
Toplam Katı	Standart Metodlar 2540 B Toplam Katılar
AKM	Standart Metodlar 2540 D Toplam Askıda Katı Maddeler
Cl	Standart Metodlar 4500 Cl-B Arjentometrik Metod

3.4 Katalizör Karakterizasyonu

Ticari ve sol-jel yöntemiyle üretilen katalizörlerin karakterize edilmesi için SEM, BET, FTIR, Raman ve XRD analizleri yapılmıştır. Katalizör karakterizasyonunda kullanılan cihazlar Tablo 3.5'te verilmiştir.

XRD sonuçları kullanılarak Scherrer's Denklemi (Denk. 3.1) ile katalizörlerin ortalama krsital boyutları hesaplanmıştır.

$$d = (0.9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (3.1)$$

Denklemde d ortalama kristal boyutu, λ X-ışını dalga boyu, β çizgi genişlemesi, θ pik pozisyonu ifade etmektedir.

Tablo 3. 5 Katalizör karakterizasyonunda kullanılan cihazlar

Analiz	Cihaz
BET	Qantachrome Quadrosorb SI
SEM	Zeiss EVO® LS 10
XRD	GNR APD2000 Pro
Raman	Perkin Elmer Raman Station 400F
FTIR	Perkin Elmer Spektrum 100

Ayrıca XRD grafiklerinden kristal ve amorf yapıların pik şiddetleri tespit edilmiş ve Denk. 3.2 kullanılarak katalizörlerin kristalleşme yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$Kristalleşme \% = \frac{I_k}{I_k + I_a} \quad (3.2)$$

I_k kristal piklerinin şiddetini, I_a ise amorf piklerine ait şiddetleri göstermektedir.

Katalizörlerin ortalama parçacık boyutları ise tüm parçacıkların küresel yapıda olduğu varsayılarak Denk. 3.3'den hesaplanmıştır[105] .

$$D = 6000 / S_{BET} * \rho \quad (3.3)$$

D parçacık boyutu, S_{BET} BET spesifik yüzey alanı ρ ise titanyumun özkütlesidir (4.2 g/mL).

4.1 Elektro-Fenton ve UV/Sigma Anataz TiO₂ Fotokatalitik Yöntem ile PAS Arıtımı

Elektro-Fenton proses Fenton prosesin geliştirilmiş bir halidir ve proste kirlilik giderimi, Fenton mekanizması ve anotta suyun anodik oksidasyonu ile oluşan hidroksil radikali (OH•) oluşumu yoluyla gerçekleşir. Fenton sisteminin başlıca mekanizması ise OH• oksidasyonudur. Elektro-Fenton ileri arıtım yöntemi son yıllarda farklı atık suların arıtım çalışmalarında kullanılmaya başlamakla birlikte PAS ve süt endüstrisi atık sularının arıtımı ile ilgili de bazı araştırmalar yürütülmüştür. Elektro-Fenton deney koşulları, yapılan literatür araştırması sonucu elde edilen verilere göre kararlaştırılmıştır [5][106][22].

Deney öncesi PAS, organik yük miktarı yüksek olduğu için 10 kat seyreltilerek elektro-Fenton arıtıma geçilmiştir. Deney süresini belirlemek amacıyla 15, 30 ve 45 dakikalık deneyler yapılmıştır. TOK giderim veriminde ilk 15 dakikada düşük, 30 ve 45. dakikalarda ise birbirine yakın verimler elde edildiği görülmüş ve elektro-Fenton arıtım deney süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Farklı zamanlarda temin edilen PAS ile yapılan elektro-Fenton arıtım sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre elektro-Fenton deneyinde ulaşılan TOK ve KOİ giderim verimlerinin (% 37.66, %41.64) birbirine yakın olduğu görülmüş olup elektro-Fenton çıkışı ortalama TOK ve KOİ değerlerinin sırasıyla 1599 mg/L ve 3311 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Elektro-Fenton deneyi sonrası UV/fotokatalitik deneylerine geçilmiş ve fotokatalitik arıtıma pH, H₂O₂ miktarı ve katalizör miktarı etkileri incelenmiştir.

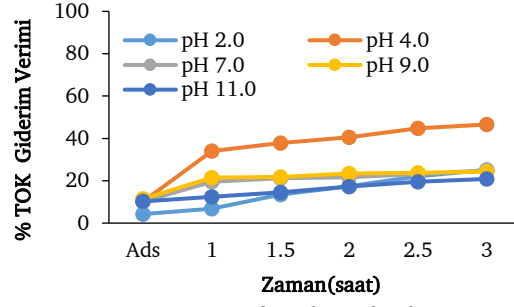
Tablo 4. 1 Farklı zamanlarda temin edilen PAS ile yapılan elektro-Fenton deneylerinin TOK ve KOİ giderim verimleri

	% TOK Giderim Verimi	% KOİ Giderim Verimi
1	43.19	49.36
2	34.80	43.29
3	34.99	32.27
Ortalama	37.66	41.64

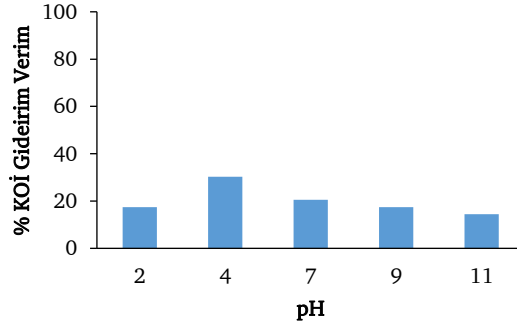
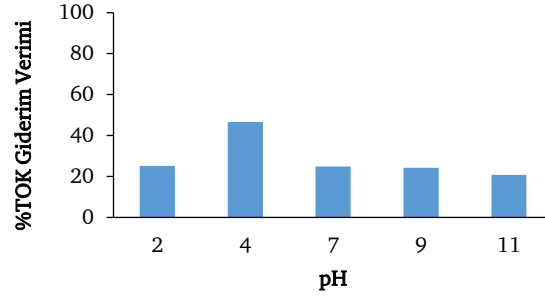
4.1.1 UV/ Sigma Anataz TiO₂ Fotokatalitik Arıtımına pH Etkisi

pH, fotokatalitik arıtımı önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. Çünkü fotokatalitik proses sırasında organik kirliliğin gideriminde görev alan hidroksil radikalının (OH•) oluşumuna, yüzey yüküne ve yüzey iyonlaşma durumuna etki eder. Aynı zamanda fotokatalitik tepkimeler sırasında hangi reaksiyonların gerçekleşeceğini tayin eder [10][107][108].

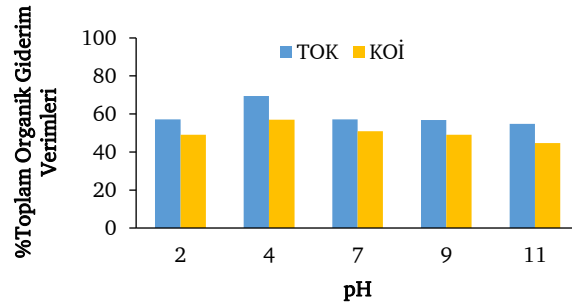
Bu bölümde elektro-Fenton çıkışı PAS'ın başlangıç pH 2.0, 4.0, 7.0, 9.0 ve 11.0 değerlerinde UV/Sigma Anatase fotokatalitik arıtım deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonunda asidik koşul olan pH 4.0'te en iyi TOK ve KOİ giderim verimine ulaşıldığı, nötral ve alkali koşullara doğru ise mineralizasyon veriminin düştüğü gözlenmiştir. Fotokatalitik arıtım basamağında elde edilen TOK ve KOİ giderim verimlerine bakıldığında verimlerin sırasıyla % 46.57, % 30.24 olduğu görülmüştür (Şekil 4.1-4.2). Bazik koşullarda (pH 11.0) ise bu verimlerin % 20.87 TOK, % 14.37 KOİ'ye düştüğü belirlenmiştir. pH 4.0'te ardışık arıtım (elektro-Fenton ve fotokatalitik arıtım) sonucu toplam verimlerin ise % 69.48 TOK ve % 56.91 KOİ olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Elde edilen sonuçlar daha önce yapılmış fotokatalitik arıtım çalışmalarıyla karşılaştırıldığında, benzer şekilde asidik koşullarda organik kirlleticilerin fotokatalitik arıtımlarının daha iyi sonuç verdiği araştırmaların olduğu görülmüştür [90][13][109][110][111] [112].



Şekil 4. 1 UV/Sigma Anataz TiO₂ fotokatalitik arıtmıda zamanla % TOK giderim verimine pH etkisi



Şekil 4. 2 UV/Sigma Anataz TiO₂ fotokatalitik arıtmıda 3. saat % TOK ve % KOİ giderimlerine pH etkisi



Şekil 4. 3 UV/Sigma Anataz TiO₂ fotokatalitik arıtmıda 3. saat % toplam TOK ve KOİ giderimlerine pH etkisi

Düşük pH değerinde fotokatalitik verimin yüksek olması katalizörün sıfır yük noktası (P_{zc}) özelliği ve oluşan $OH\bullet$ radikal sayısı gibi sebeplerden kaynaklanmaktadır [109]. Sıfır yük noktası, katalizörün toplam yüzey yüklerinin sıfır olduğu pH değeridir. Çalışmada kullanılan Sigma Anatase TiO_2 'nin P_{zc} değerinin pH 5.5-6.4 arasında olduğu bilinmektedir. Ortam pH değeri katalizörün P_{zc} değerinden düşükse katalizör + yüklü, yüksekse – yüklü hale gelir. $pH = P_{zc}$ durumunda katalizör yüzeyi nötrdür [107]. Yapılan çalışmada ortam pH değeri 4.0'ün TiO_2 'nin P_{zc} değerinden düşük olması sebebiyle katalizör + yüklü hale gelmiştir. Bu durum negatif yüklü organik maddelerin katalizör yüzeyine adsorplanmasını kolaylaştırmış ve organik maddelerin parçalanmasına sebep olmuştur. Alkali koşullarda ise TiO_2 yüzeyi – yüklü hale gelir ve anyonik organik kirleticiler ile arasında kolombik itme gerçekleşerek fotokatalitik etkinlik azalır [110][112]. Ayrıca asidik şartlarda ortamda daha fazla H^+ iyonu bulunmaktadır. Bu iyonlar elektron-boşluk mekanizması sonucu oluşan elektronları tutarak elektron-boşluk çiftinin birleşmesini önler ve ortamda daha fazla $OH\bullet$ oluşur. Böylece katalizörün fotokatalitik etkinliği artmaktadır [115] [113].

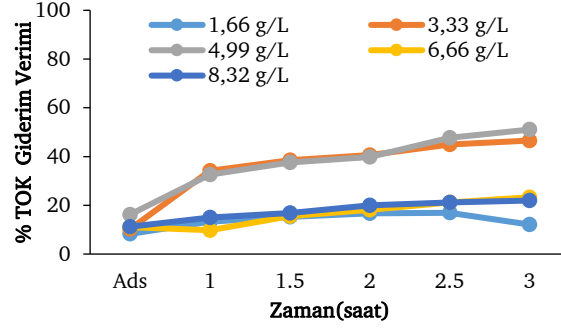
UV/Sigma Anatase fotokatalitik arıtımına pH etkisi deney sonuçlarına göre, en iyi mineralizasyon verimine pH 4.0'te ulaşılması sebebiyle fotokatalitik deneylerin başlangıç pH değeri 4.0 olarak belirlenmiştir.

4.1.2 UV/ Sigma Anataz TiO_2 Fotokatalitik Arıtımına H_2O_2 Etkisi

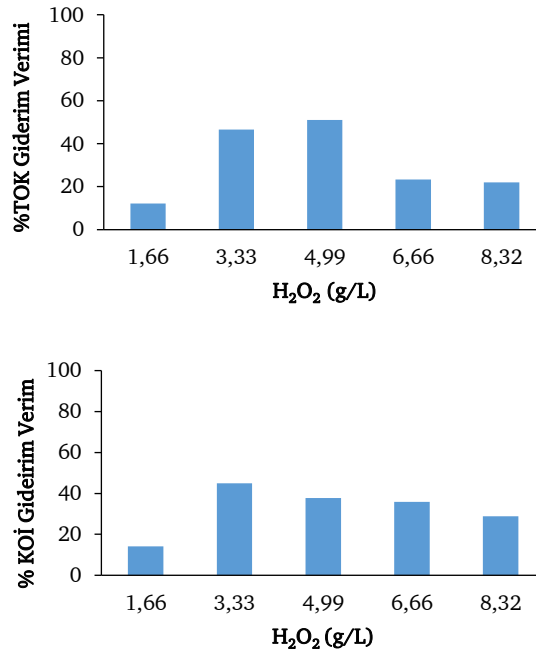
Güçlü bir oksitleyici olan hidrojen peroksitin (H_2O_2), $OH\bullet$ oluşumunu sağlaması sebebiyle fotokatalitik etkinliği arttırdığı bilinmektedir [114][115]. Endüstriyel atık suların fotokatalitik arıtımına H_2O_2 etkisini incelemek için hidrojen peroksit ilave edilmeden ve edilerek yapılan deneylerde H_2O_2 ilavesinin fotokatalitik giderimini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. H_2O_2 ayrıca atık sularda mikroorganizmaların parçalanmasına sebep olarak dezenfeksiyon sağlamakta ve giderimi zor bileşenlerin parçalanmasını kolaylaştırmaktadır [116].

Bu bölümde 1.66, 3.33, 4.99, 6.66 ve 8.32 g/L hidrojen peroksit miktarları ile deneyler yapılmıştır. Beklendiği gibi ortama eklenen H_2O_2 miktarı arttıkça fotokatalitik verimin arttığı görülmüştür. 3.33 g/L H_2O_2 miktarında en yüksek KOI

(% 44.95) ve 4.99 g/L'de en yüksek TOK (% 51.07) giderimine ulaşılmıştır (Şekil 4.4-4.5). Ortama eklenen hidrojen peroksit miktarı 6.66 g/L'ye çıkarıldığında ise TOK ve KOİ giderimleri % 23.21 ve % 35.81'e düşmüştür.



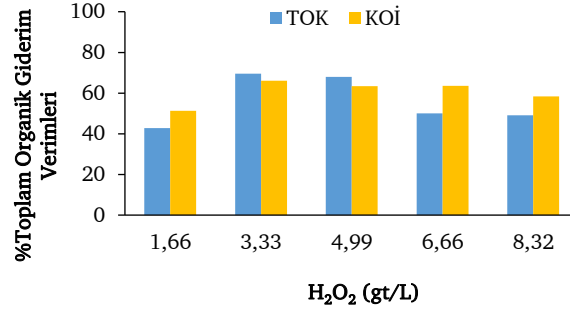
Şekil 4. 4 UV/Sigma Anataz TiO₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK giderim verimine H₂O₂ etkisi



Şekil 4. 5 UV/Sigma Anataz TiO₂ fotokatalitik arıtımda 3. Saat % TOK ve % KOİ giderimlerine H₂O₂ etkisi

Elektro-Fenton deneyi ve UV/fotokatalitik ardışık deneyleri ile ulaşılan toplam TOK ve KOİ arıtım verimlerine bakıldığında ise sırasıyla % 69.48, % 66.0 olduğu; 6.66 g/L hidrojen peroksit miktarında bu verimlerin % 50 TOK, % 63.60 KOİ'ye düştüğü görülmüştür. (Şekil 4.6).

Hidrojen peroksitin fotokatalitik arıtıma etkisini inceleyen diğer çalışmalarda da H_2O_2 miktarının belli bir seviyeye kadar arıtımı olumlu etkilediği ancak eklenen miktar arttırılmaya devam edildiğinde mineralizasyon verimini düşürdüğü rapor edilmiştir [117][118].

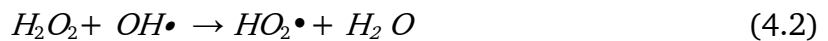


Şekil 4. 6 UV/Sigma Anataz TiO_2 fotokatalitik arıtımda 3. saat % toplam TOK ve KOİ giderimlerine H_2O_2 etkisi

H_2O_2 , aydınlatma sağlandığında hızlı bir şekilde $OH\bullet$ üretmeye başlar (Denk.4.1). Bu sebeple ortama eklenen H_2O_2 miktarı arttıkça fotokatalitik arıtım verimi de artış gösterir [119].



Hidrojen peroksit miktarı arttırılmaya devam edildikçe $OH\bullet$ radikalleriyle tepkime vererek hidroksil radikalinden daha az aktif bir radikal olan $HO_2\bullet$ (süperoksit) radikaline dönüşmektedir (Denk. 4.2). Bu nedenle ortamdaki hidroksil radikal sayısı azalırken süperoksit radikal sayısı artmaktadır ve fotokatalitik giderim verimi düşmektedir.

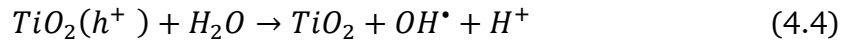
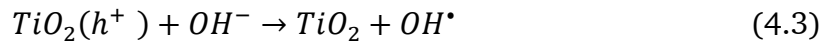


Ayrıca ortamdaki fazla miktardaki hidrojen peroksit, katalizör yüzeyine adsorplanmakta ve yüzeyde bazı değişikliklere sebep olmaktadır. Katalizör yüzeyindeki bu değişikliklerin TiO_2 'nin katalitik etkinliğini azalttığı tahmin edilmektedir [120].

Deneyler sonunda en iyi verim elde edilen H_2O_2 miktarları 3.33 g/L ve 4.99 g/L olarak bulunmuştur. H_2O_2 kullanım miktarını daha az seviyede tutabilmek için 3.33 g/L hidrojen peroksit ile deneylere devam edilmiştir.

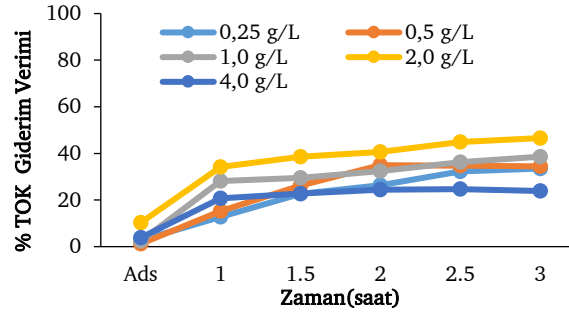
4.1.3 UV/ Sigma Anataz TiO₂ Fotokatalitik Arıtımına Katalizör Miktarı Etkisi

Fotokatalitik arıtım gideriminde kullanılacak optimum katalizör miktarının tespit edilmesi giderim maliyetini azaltma açısından önemlidir. Minerilazsyonda kullanılan katalizör miktarı arttıkça katalizör yüzeyine absorplanan ışık miktarı artmakta ve buna bağlı olarak elektron-boşluk çiftlerinin sayısı artmaktadır. Oluşan bu değerlik bant boşlukları (h⁺) oksitleyici görevi görür. Değerlik bant boşlukları OH⁻ (hidroksit iyonu) veya H₂O ile tepkime vererek OH[•] radikali oluşumunu sağladığı için fotokatalitik arıtımı olumlu yönde etkilemektedir (Denk 4.3 ve 4.4) [121] [75].

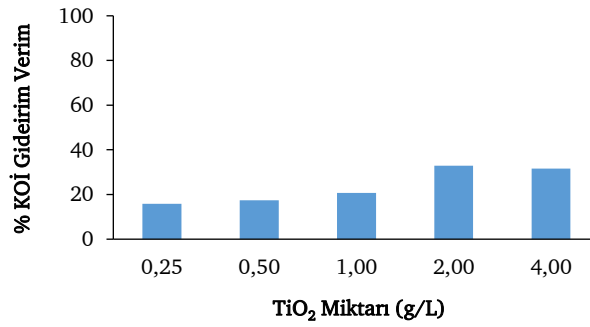
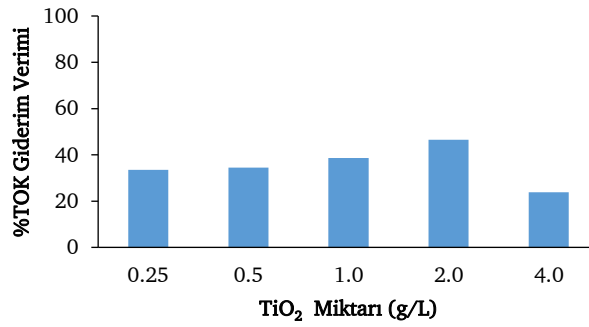


Bu çalışmada katalizör miktarının fotokatalitik mineralizasyona etkisini incelemek için 0.25, 0.5 1.0, 2.0 ve 4.0 g/L Sigma Anatase miktarlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça organik giderim verimi artmış ve 2 g/L TiO₂ miktarında en yüksek minearlizasyon verimleri olan % 46.57 TOK, % 32.86 KOİ giderim verimlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.7-4.8). 2 g/L katalizör miktarının üzerinde fotokatalitik verimin hem TOK hem de KOİ açısından düşüşe geçtiği görülmüştür. 4 g/L katalizör eklendiğinde TOK ve KOİ mineralizasyon verimlerinin sırasıyla % 23.82 ve % 31.63'e gerilediği tespit edilmiştir. Ardışık arıtım prosesleri gözönüne alındığında ise % 81.57 TOK, % 70.79 KOİ toplam minerilazsyon verimleri elde edilmiş, fotokatalizör miktarı 4 g/L'de giderim verimleri TOK ve KOİ için % 57.83 ve % 54.57 olmuştur. (Şekil 4.9).

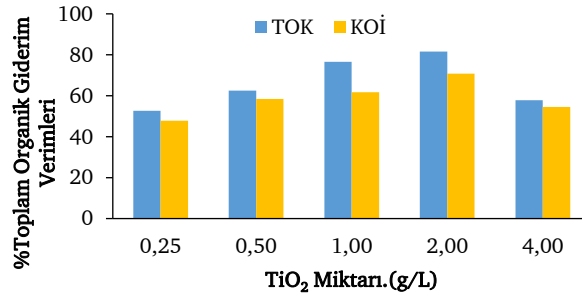
Hindistan ve Mısır'da kağıt endüstrisi atık sularında, ayrıca sızıntı suyu ve süt endüstrisi atık sularında yapılan fotokatalitik arıtım araştırmalarında da katalizör miktarının belli bir değere kadar arıtımı olumlu etkilediği, sonrasında fotokatalizör ilavesinin verimi olumsuz etkilediği belirtilmiştir [109][10][13][122].



Şekil 4. 7 UV/Sigma Anataz TiO₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK giderim verimine katalizör miktarı etkisi



Şekil 4. 8 UV/Sigma Anataz TiO₂ fotokatalitik arıtımda 3. Saat % TOK ve % KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi



Şekil 4. 9 UV/Sigma Anataz TiO₂ fotokatalitik arıtımda 3. saat % toplam TOK ve KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi

Katalizör miktarı arttıkça arıtım veriminin artacağı tahmin edilmiş olup, deney sonuçları bunu doğrulamıştır. Arıtımda kullanılan katalizör miktarı artırılarak ışığın daha fazla katalizör ile teması sağlanmış ve böylelikle oluşan elektron-boşluk çifti sayısı artmıştır. Bunun sonucu olarak da OH• radikal miktarı artarak organik kirlilik giderim verimi artış göstermiştir [13]. Katalizör ilavesine devam edildiğinde ise atık sudaki bulanıklık artmakta ve ışık fotokatalizöre daha zor ve az oranda ulaşmaya başlamaktadır. Bunun sonucu olarak da organik kirliliği giderimi azalmaktadır. Diğer yandan, sulu ortamdaki katalizör miktarı arttıkça yığılma meydana gelerek katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin kapandığı ve elektron-boşluk çifti oluşumunun engellendiği düşünülmüştür. Dolayısıyla oluşan OH• radikal sayısı azalarak mineralizasyon verimi düşmüştür.

4.2 Tezde Kullanılan TiO₂ Katalizörlerinin Karakterizasyonu

Tez kapsamında kullanılan ticari katalizörler (Sigma Anatase, Degussa P25) ve sol jel yöntemiyle üretilen Fe ve N katkılı katalizörlerin BET, SEM, FTIR, Raman ve XRD analizleri yapılmıştır.

Tablo 4. 2 Katkısız,% 5 Fe katkılı, A/T:3 N katkılı, Sigma Anataz, Degussa P25 TiO₂ katalizörlerin yüzey alanları

Katalizör	Yüzey Alanı(m ² /g)	Ortalama Parçacık Boyutu (nm)
Katkısız TiO ₂	81.717	17.78
% 5 Fe katkılı TiO ₂	31.962	44.70
A/T:3 N katkılı TiO ₂	41.759	34.21
Sigma Anataz	15.16 [123]	94.23
Degussa P25	58.9 [124]	24.25

4.2.1 BET Yüzey Alanı Analizleri

Çalışmalarda sol-jel yöntemiyle üretilen katkısız, % 5 Fe ve A/T:3 N katkılı TiO₂'lerin ve ticari katalizörlerin BET analizi sonucu elde edilen yüzey alanları ve Denk. 3.3'ten hesaplanan ortalama parçacık boyutları Tablo 4.2'de verilmiştir.

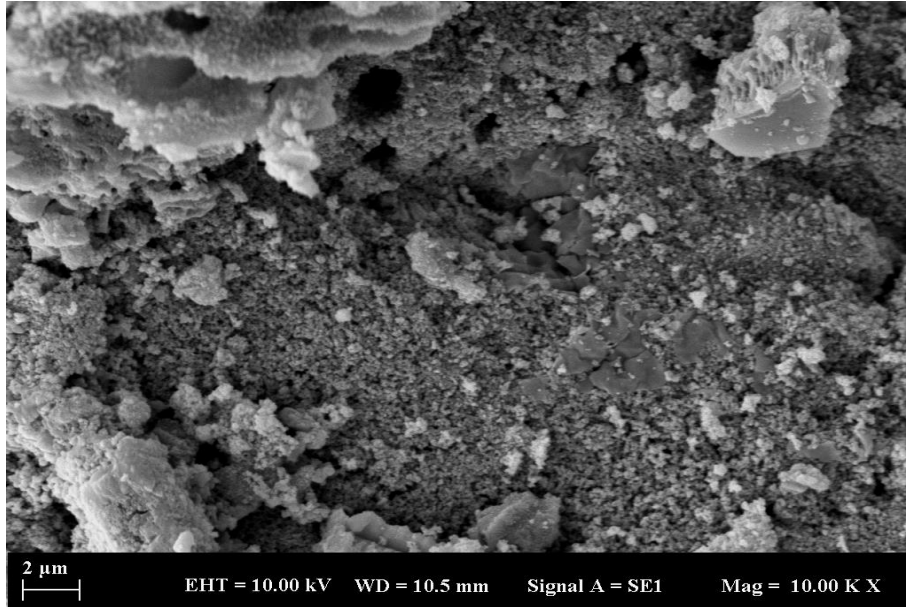
Yüzey alanları incelendiğinde Sigma Anatase'ın en küçük ($15.16 \text{ m}^2/\text{g}$) [123], laboratuarda üretilen katkısız TiO_2 'nin ise en geniş yüzey alanına ($81.717 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olduğu görülmektedir. Sol jel yöntemiyle üretilen Fe ve N katkılı katalizörlerin yüzey alanları ise katkısız katalizöre göre daha küçüktür. Katkılama yapıldığında yüzey alanının azaldığını belirten benzer bir çalışmada, katkısız TiO_2 'nin yüzey alanının $50.21 \text{ m}^2/\text{g}$ ve diğer Fe katkılı katalizörlerin yüzey alanlarının 0.025 FeT ($45.04 \text{ m}^2/\text{g}$), 0.05 FeT ($44.96 \text{ m}^2/\text{g}$), 0.075 FeT ($40.17 \text{ m}^2/\text{g}$) ve 0.1 FeT ($37.33 \text{ m}^2/\text{g}$) olduğu bildirilmiştir [124]. İtalya'da yapılan bir çalışmada da saf TiO_2 'nin yüzey alanının ($98 \text{ m}^2/\text{g}$) Fe katkılama yapıldıktan sonra azaldığı ($68 \text{ m}^2/\text{g}$) rapor edilmiştir [103].

Üretilen katkılı katalizörlerin yüzey alanları karşılaştırıldığında N katkılı katalizörün yüzey alanının daha geniş olduğu tespit edilmiştir.

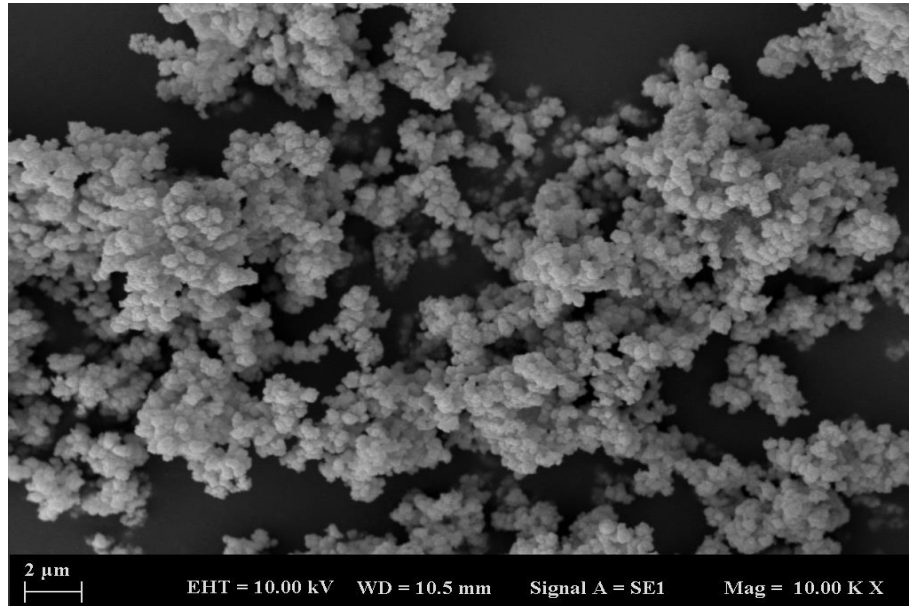
4.2.2 SEM Analizleri

% 5 Fe katkılı, A/T:3 N katkılı, katkısız TiO_2 ve Sigma Anataz fotokatalizörlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.10-4.13'te görülmektedir. Laboratuarda üretilen katalizörlere bakıldığında %5 Fe katkılı ve katkısız TiO_2 'ler küresel bir yapıya sahipken, A/T:3 N katkılı katalizör düzgün bir formda değildir. Üretilen saf TiO_2 Fe ile katkılılandırıldığında homojen, benzer parçacık boyutlu, köpüksü bir morfoloji sergilemekte ve bir miktar topaklanma gözlenmektedir. N ile katkılılandırıldığında ise bu homojenlik sağlanamamış ve parçacık boyutları değişken bir dağılım göstermiştir. N katkılı katalizörde de bir miktar topaklanma mevcuttur ve gözenekli bir yapı elde edilebilmiştir. BET analiz sonuçlarına göre laboratuvarında üretilen fotokatalizörlerin yüzey alanı değerleri, katkısız TiO_2 > A/T:3 N- TiO_2 > % 5 Fe- TiO_2 şeklindedir. Katkısız TiO_2 gözenekli ve topaklanmanın az olduğu bir morfolojide olduğu için en büyük yüzey alanına sahiptir. % 5 Fe- TiO_2 homojen bir yapıya sahipken, N katkılı katalizöre göre topaklanma eğilimi daha fazladır ve N katkılı TiO_2 Fe katkılı katalizöre göre daha gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu sebeple N katkılı katalizörün yüzey alanının Fe katkılı fotokatalizörden daha geniş olduğu sonucuna varılmıştır.

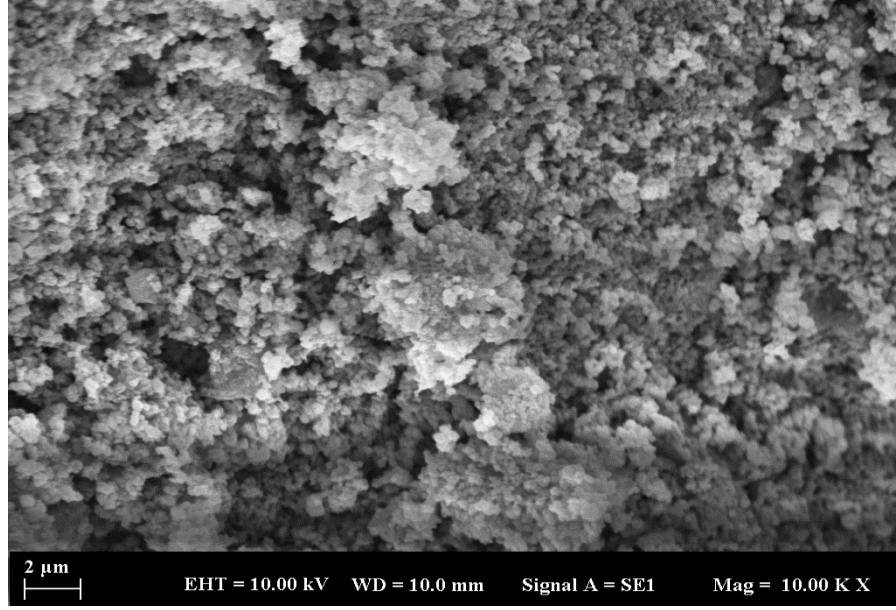
Sigma Anatase fotokatalizörü homojen dağılıma sahip, küresel ve aynı boyutlarda parçacıklardan oluşan bir yapıdadır ve en küçük yüzey alanına sahiptir.



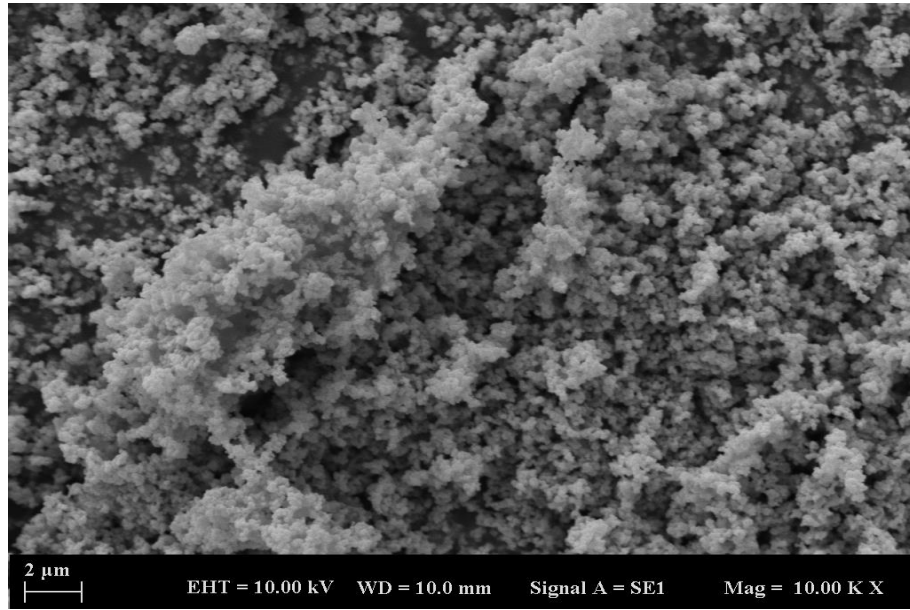
Şekil 4. 10 A/T:3 N katkılı TiO₂ SEM görüntüsü



Şekil 4. 11 % 5 Fe katkılı TiO₂ SEM görüntüsü



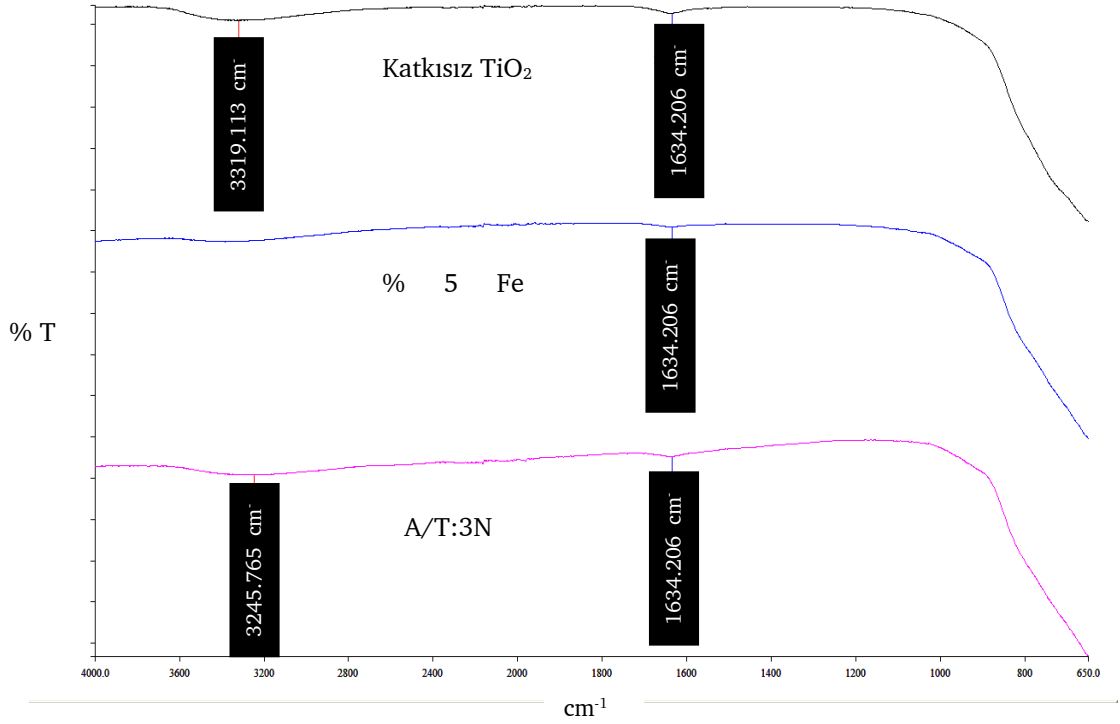
Şekil 4. 12 Katkısız TiO₂ SEM görüntüsü



Şekil 4. 13 Sigma Anatase SEM görüntüsü

4.2.3 FTIR

Tez kapsamında sentezlenen katkısız, kütlece % 5 Fe katkılı ve A/T:3 N katkılı TiO₂'lerin 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında IR spektrumları çekilmiştir.



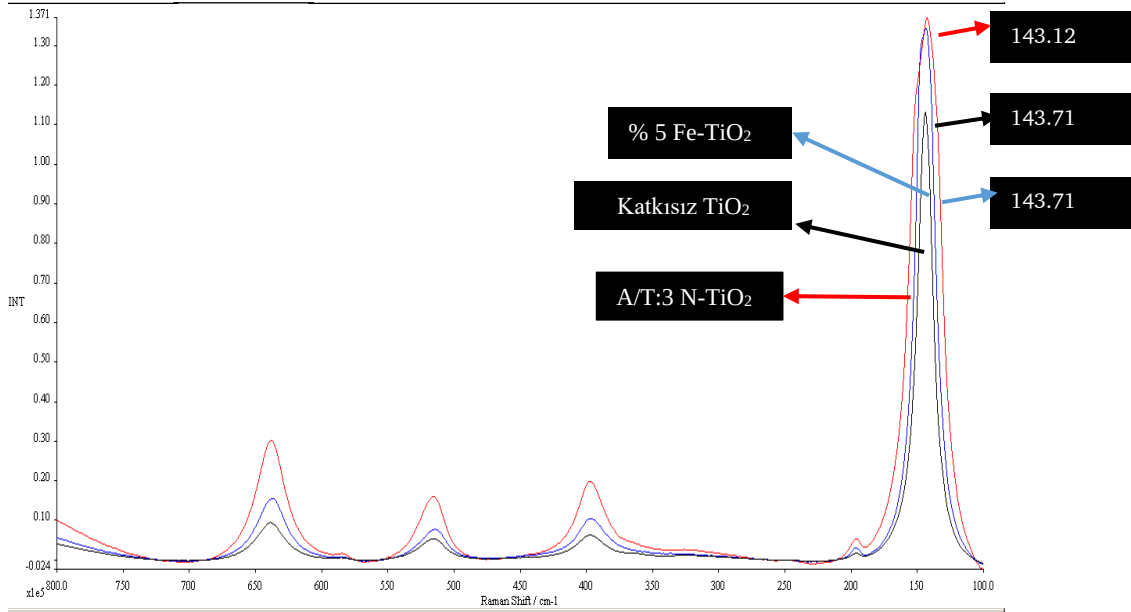
Şekil 4. 14 Katkısız,% 5 Fe katkılı, A/T:3 N katkılı TiO₂ katalizörlerin FTIR analizi

Bu spekturum sonuçlarına göre yapıda bulunan fonksiyonel gruplar tespit edilmektedir. Her bir fotokatalizör için 650 cm⁻¹ civarında görünen pikler Ti-O ve Ti-O-Ti gruplarının titreşim bandını ifade etmekte olup TiO₂'nin oluştuğunu ortaya koymaktadır [125]. Katkısız TiO₂ için 3319 cm⁻¹ ve 1635 cm⁻¹ dalga boyunda beliren titreşim bandı OH (hidroksil) gruplarına aittir. Bu grupların şiddeti az olup N katkılı katalizörde benzer dalga boylarında bir miktar gözlenmektedir. Ancak Fe katkılı fotokatalizörün IR spekturumunda bu pikler yer almamaktadır (Şekil 4.14).

4.2.4 Raman

Çalışma kapsamında katkısız TiO₂ ve fotokatalitik etkinliği daha iyi olan % 5 Fe-TiO₂ ve A/T oranı 3 N-TiO₂ katalizörlerinin Raman spektrum ölçümleri yapılmış ve Şekil 4.15'te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde elde edilen tüm piklerin saf anataz faz kristaline ait 143 (E_g(1)), 197 (E_g(2)) , 395 (B_{1g} (1)), 514 (A_{1g}), 640 (E_g(3)) cm⁻¹ temel Raman modlarında konumlandığı görülmüştür. Bu sonuç, laboratuvarında üretilen TiO₂'lerin yüksek oranda anataz faz içerdiğini göstermekte olup XRD sonuçlarıyla örtüşmektedir. Katkılı TiO₂ spektrumlarına bakıldığında demir veya azot ile ilgili bir pike rastlanmamaktadır ve bu durum katkı

malzemelerinin anataz kristal yapının yer değiştirme pozisyonlarını işgal etmediğini göstermektedir.



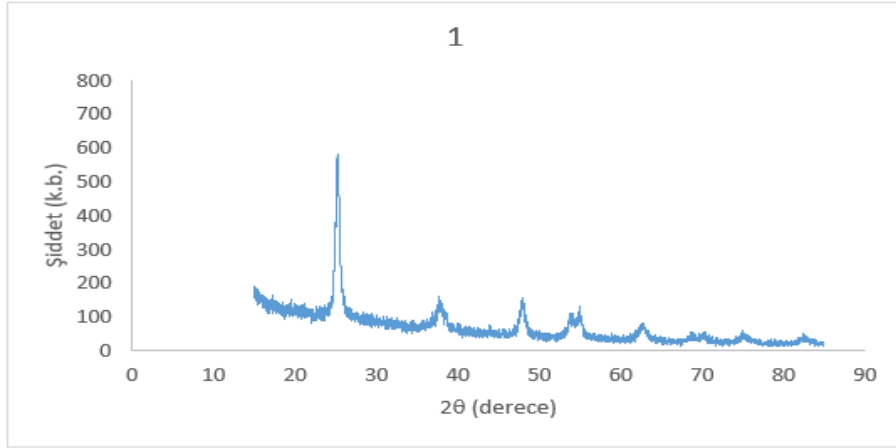
şekil 4. 15 Katkısız,% 5 Fe katkılı, A/T:3 N katkılı TiO₂ katalizörlerin Raman spekturumu

Katalizörlerin enerji seviyeleri karşılaştırıldığında ise Fe ve N katkılı TiO₂'lerin enerji seviyelerinin katkısız TiO₂'ye göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre Fe ve N elementlerinin TiO₂ kafes yapısına girdiği söylenebilir [98]. Katkılı ve katkısız katalizörlerin konumlandığı başlıca anataz faz dalga boyları (143 cm⁻¹) incelendiğinde Fe katkılı katalizörde katkı miktarı çok düşük olması sebebiyle katkısız anataz kristal yapının titreşim bandına etki etmediği (143.12 cm⁻¹), N katkısının ise başlıca anataz pikinin 0.59 cm⁻¹ gerilemesine sebep olduğu grlmştir (şekil 4.15).

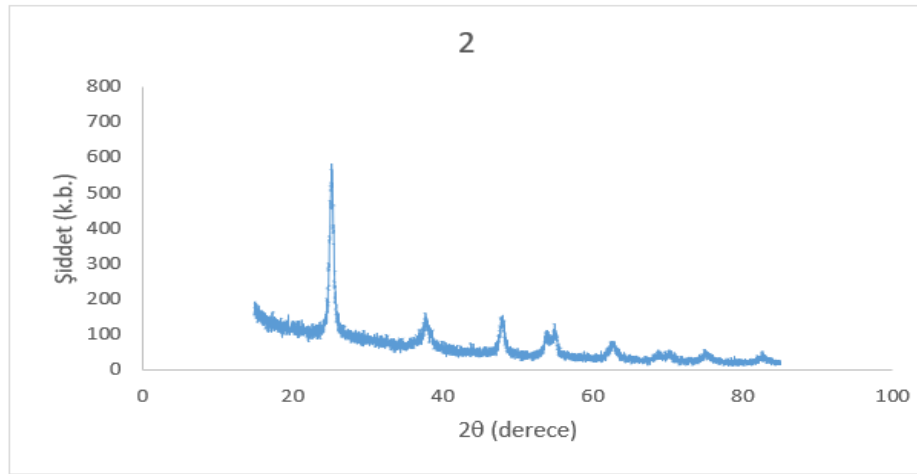
4.2.5 XRD

Tez alışması kapsamında, laboratuvarıda üretilen TiO₂'ler ve ticari olarak temin edilen Degussa P25, Sigma Anatase katalizörlerin XRD analizleri yapılmıştır (şekil 4.16-4.24). Sonuçlar değerlendirildiğinde, sol jel yöntemiyle üretilen ve Sigma Anatase TiO₂ katalizörleri için tüm piklerin anataz faza ait (101), (004), (200), (105) ve (211) pozisyonlarında ve 26.05°, 38.62°, 48.92°, 55.66° civarında olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç yapıda büyük oranda anataz faz olduğunu

göstermekte olup, katkısız TiO_2 , % 5 Fe- TiO_2 ve A/T:3 N- TiO_2 için Raman sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Sadece Degussa P25'te 27.58°'de rutil piki bulunmaktadır.

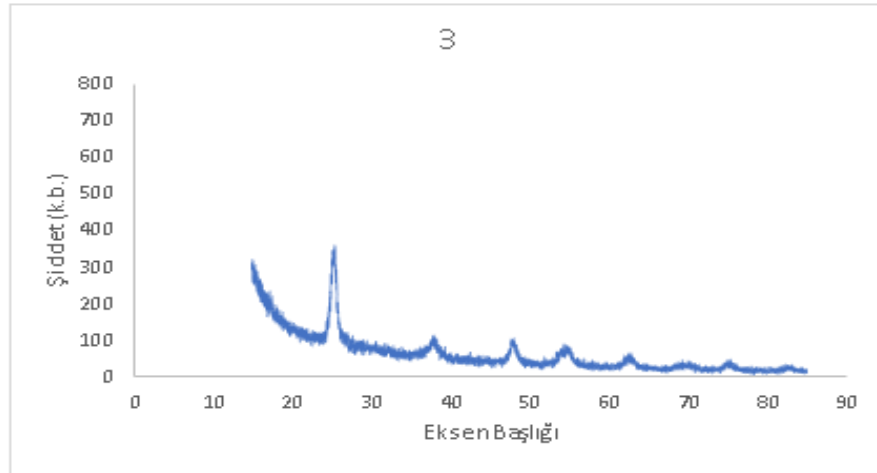


Şekil 4. 16 % 0.5 katkılı TiO_2 XRD spekturumu

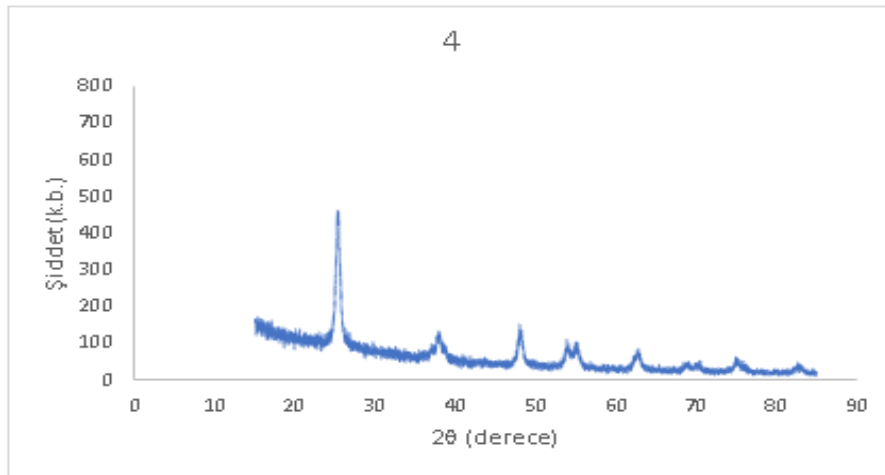


Şekil 4. 17 % 5 Fe katkılı TiO_2 XRD spekturumu

Başlıca anataz fazı belirten $2\theta=25.35^\circ$ piki incelendiğinde Fe katkılı TiO_2 'ler için % 0.5 ve % 5 Fe katkılı katalizördeki anataz faz şiddetleri aynı olup, % 10 Fe katkılı TiO_2 için anataz piki şiddeti daha düşüktür. N katkılı fotokatalizörlere bakıldığında A/T oranı 1 ve 2'deki pik şiddeti A/T 3'e göre daha az olduğu görülmektedir.

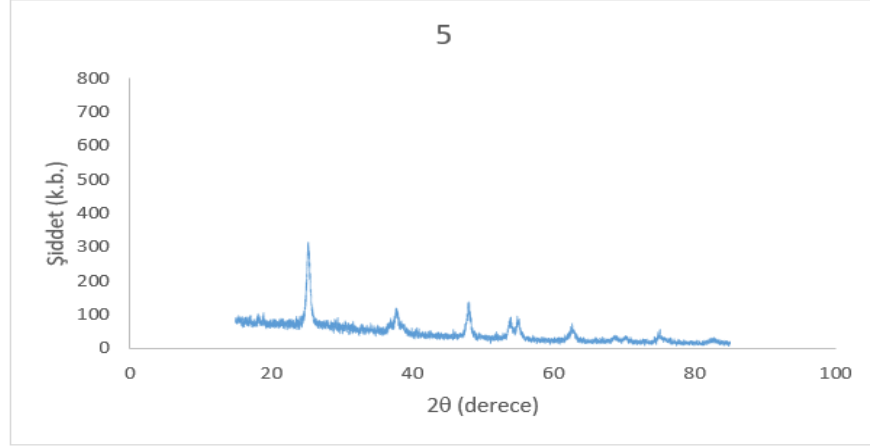


Şekil 4. 18 % 10 Fe katkılı TiO_2 XRD spekturumu

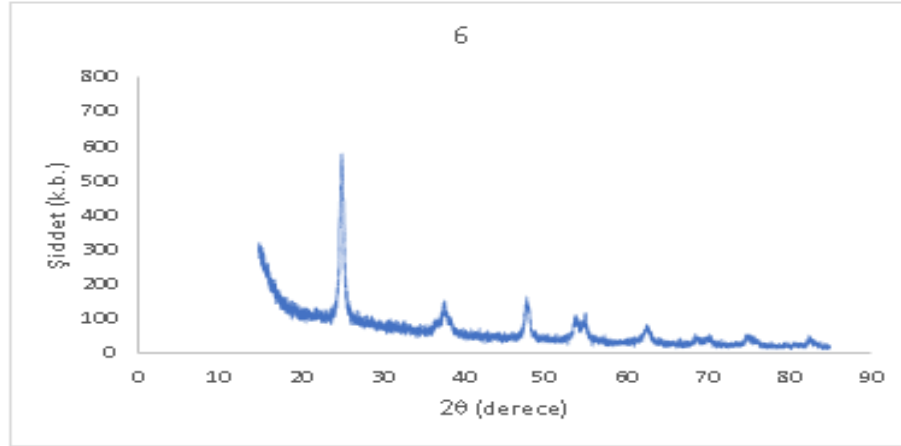


Şekil 4. 19 A/T:1 N katkılı TiO_2 XRD Spekturumu

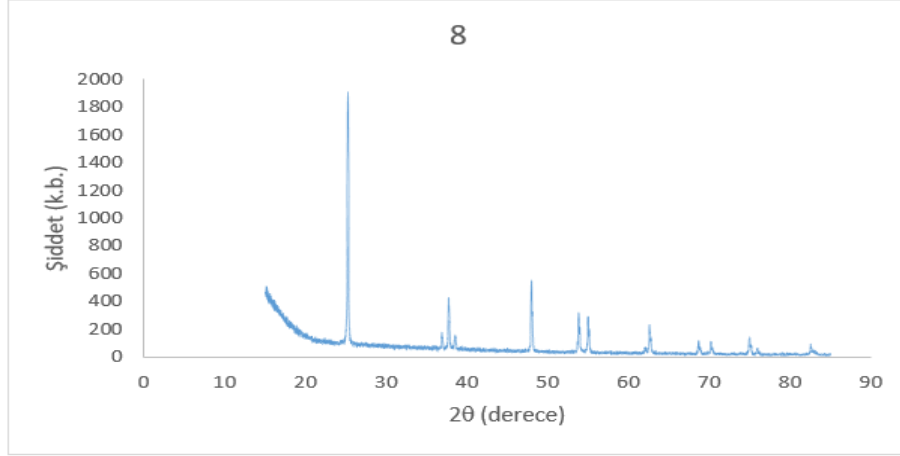
% 5 Fe ve A/T 3 N katkılı katalizörlerin temel anataz faz pikleri karşılaştırıldığında N katkılı TiO_2 'nin pik şiddetinin bir miktar daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ancak çok büyük bir fark bulunmamaktadır. Bu sonuç Raman spektrumu ile de desteklenmektedir. Farklı miktarlarda Fe ve N ile katkılanmış katalizörlere ait XRD sonuçlarında, katkılama miktarları düşük olduğu için Fe ve N ile ilgili bir pik gözlenmemiştir.



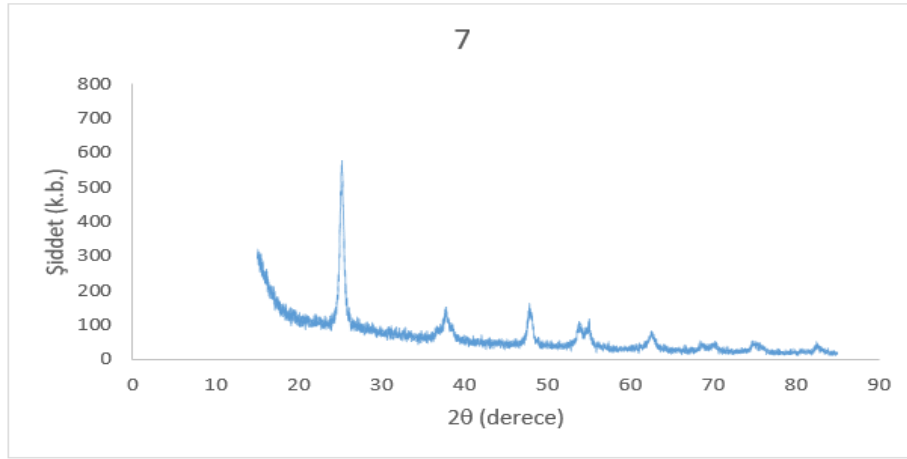
Şekil 4. 20 A/T:2 N katkılı TiO_2 XRD Spekturumu



Şekil 4. 21 A/T:3 N katkılı TiO_2 XRD Spekturumu

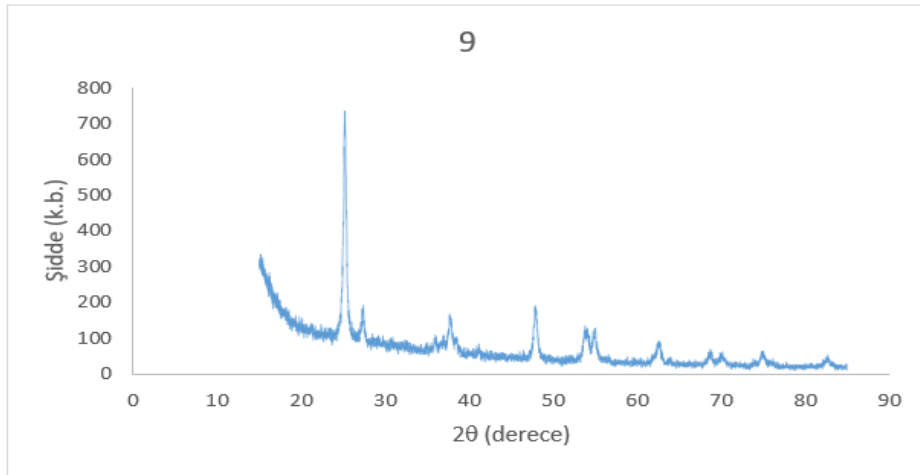


Şekil 4. 23 Sigma Anatase TiO₂ XRD Spekturumu



Şekil 4. 22 Katkısız TiO₂ XRD Spekturumu

Çalışmalarda fotokatalitik etkinlik kıyaslama için kullanılan Degussa P25 katalizörünün XRD garfiğine bakıldığında ise sadece bu katalizörde rutil fazın karakteristik piklerinden $2\theta = 27.31^\circ$ 'de pik gözlenmektedir. Degussa P25 ticari katalizöründe % 20-30 oranında rutil faz olduğu bilinmekte olup XRD sonuçları bu bilgiyi doğrulamaktadır.



Şekil 4. 24 Degussa P25 TiO₂ XRD Spekturumu

XRD taraması sonucu elde edilen verilerden ayrıca kristallik yüzdesi, ortalama kristal boyutları hesaplanmış ve Tablo 4.3'te verilmiştir. Bazı araştırmalar kristal boyutunun katalizörün yüzey alanı, yüzey enerjisi, ışık adsorplama kapasitesi gibi özelliklerini belirlediğini ifade etmektedir [129] [130]. Kristal boyutu büyüdükçe yüzey alanının azaldığı ve kristal boyutu küçüldükçe yüzey alanının arttığı belirtilmektedir. Sonuç olarak da katalizörün yüzey alanının artması ile reaktantların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu artarak fotokatalitik etkinliğin bu durumdan olumlu yönde etkilendiği söylenmektedir[129] [130].

Tablo 4. 3 Katalizörlerin ortalama kristal boyutları

Katalizör	Kristal Boyutu(nm)	Kristallik Yüzdesi (%)
% 0.5 Fe-TiO ₂	12.83	79.04
% 5 Fe-TiO ₂	12.79	79.46
% 10 Fe-TiO ₂	10.66	71.27
A/T:1 N-TiO ₂	13.63	89.18
A/T:2 N-TiO ₂	14.34	79.64
A/T:3 N-TiO ₂	14.66	81.55
Katkısız TiO ₂	14.75	85.86

Tablo 4. 3 Katalizörlerin ortalama kristal boyutları(devamı)

Sigma Anatase	55.87	~100
Degussa P25	20.38	92.18

Tez kapsamında elde edilen verilere göre, laboratuvarında sol-jel yöntemiyle üretilen TiO_2 'lerin kristal boyutunun ticari olarak temin edilen katalizörlerden (Degussa P25, Sigma Anatase) daha küçük olduğu (Tablo 4.3), yüzey alanlarının ise ticari katalizörlerden daha büyük olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.2). Ayrıca en büyük kristal boyutuna sahip olan Sigma Anatase'ın da en küçük yüzey alanına sahip katalizör olduğu Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te görülmektedir. Kristallik yüzdesinin fotokatalitik etkinliği etkileyen bir parametre olduğunu ifade eden çalışmalar yanında fazla bir etkisinin olmadığını belirten çalışmalar da bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan katalizörlerin kristallik yüzdelere bakıldığında ticari katalizörlerin kristalliklerinin laboratuvarında üretilen katalizörlerden daha fazla olduğu görülmektedir. En yüksek kristallik yüzdesine ise Degussa P25, en düşük kristallenmeye % 10 Fe katkılı katalizörün sahip olduğu tespit edilmiştir.

4.3 Elektro-Fenton ve UV/Katkılı TiO_2 Fotokatalitik Yöntem ile PAS

Arıtımı

Deneylerin bu aşamasında UV/katkılı TiO_2 fotokatalitik yöntem ile PAS arıtımına katalizör miktarı ve H_2O_2 miktarı etkileri araştırılmıştır. Deneylere % 5 Fe katkılı TiO_2 , A/T:3 N katkılı TiO_2 , pH 2.0 ve 3.33 g/L H_2O_2 ile başlanmıştır.

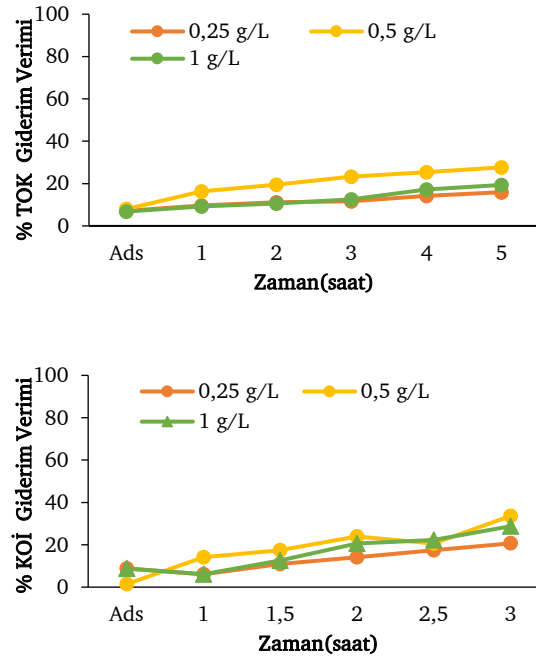
4.3.1 UV/ Katkılı TiO_2 Fotokatalitik Arıtımına Katalizör Miktarı Etkisi

Katalizör miktarının arıtım maliyeti açısından önemli olduğu, aynı zamanda elektron-boşluk çifti oluşumu ve dolayısıyla $\text{OH}^\bullet$ üretim miktarını etkilediği Bölüm 4.1.3'te ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

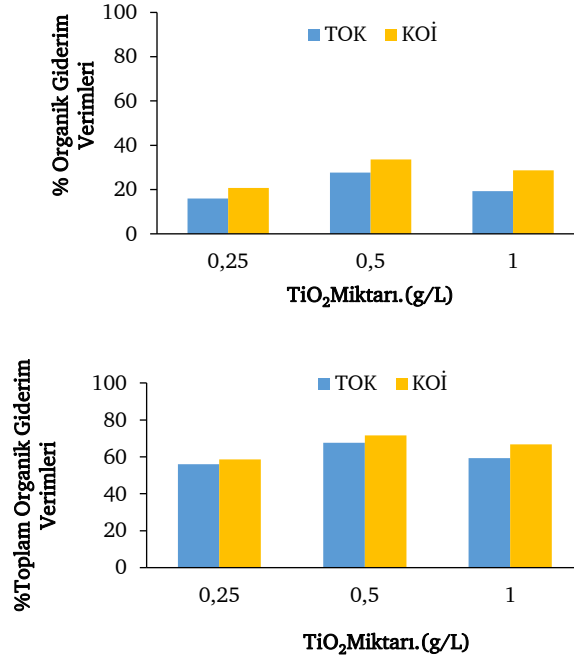
Kütlece % 5 Fe ve A/T oranı 3 olan N katkılı TiO_2 miktarlarının UV/fotokatalitik organik giderimine etkisini incelemek için 0.25, 0.5 ve 1.0 g/L katalizör miktarlarında deneyler yapılmıştır. Bölüm 4.1.3'te verilen sonuçlara benzer şekilde her iki katkılı katalizör için deneylerde kullanılan katalizör miktarı arttıkça

organik içerik giderim verimi artmıştır. Reaksiyon ortamına eklenen katalizör miktarı arttırılmaya devam edildiğinde ise organik giderimin azaldığı tespit edilmiştir. Her iki katkılı katalizör için 0.5 g/L fotokatalizör miktarında en iyi verimler elde edilmiştir.

Şekil 4.25-26'da görüldüğü gibi 0.5 g/L Fe katkılı TiO_2 ile yürütülen deneyler sonunda % 27.67 TOK , % 33.6 KOİ giderimi, ardışık arıtmalar ile % 67.67, % 71.60 toplam TOK ve toplam KOİ giderimleri elde edilmiştir.

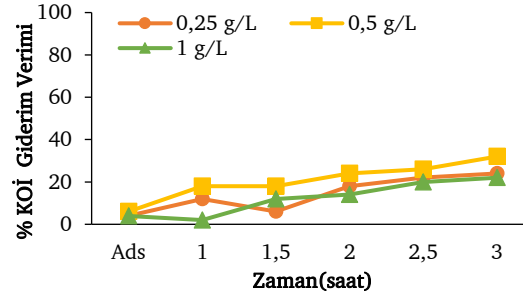
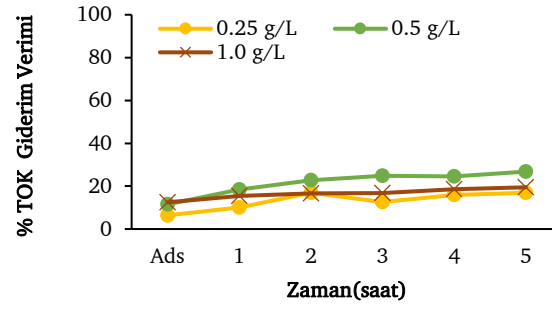


Şekil 4. 25 UV/Fe katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtmada zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine katalizör miktarı etkisi

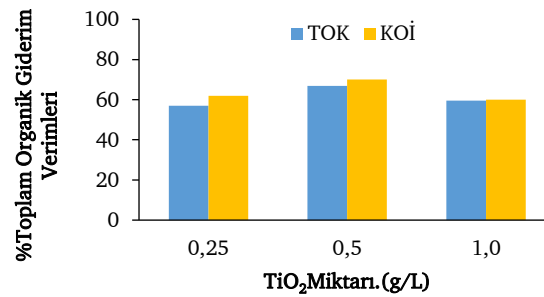
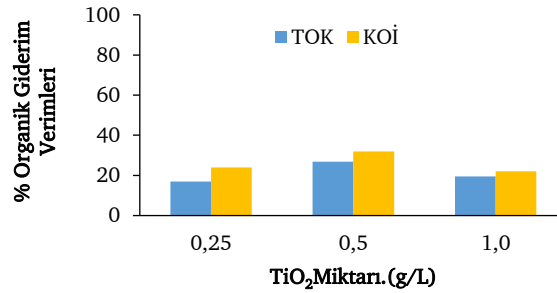


Şekil 4. 26 UV/Fe katkılı TiO₂ fotokatalitik arıtımda 3. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi

0.5 g/L N katkılı TiO₂ ile yürütülen deneylerde ise % 26.79 TOK, % 32.0 KOİ giderilirken, ardışık arıtlarlarda % 66.79 toplam TOK ve % 70.0 toplam KOİ giderildiği görülmüştür (Şekil 4.27, Şekil 4.28). Sigma Anatase katalizör ile yapılan fotokatalitik arıtım deney sonucundan farklı olarak optimum katalizör miktarının daha düşük olduğu saptanmıştır. BET yüzey alanlarına bakıldığında (Bölüm 4.2.1) katkılı katalizörlerin yüzey alanının ticari Sigma Anatase katalizöre göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak aynı miktarda katkılı katalizörler ve Sigma Anatase karşılaştırıldığında, katkılı katalizörlerin yüzeyindeki aktif bölge sayısı daha fazladır. Bu sebeple katkılı katalizörler ile daha az katalizör miktarında maksimum fotokatalitik etkinliğe ulaşıldığı düşünülmüştür.



Şekil 4. 27 UV/N katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtmada zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine katalizör miktarı etkisi

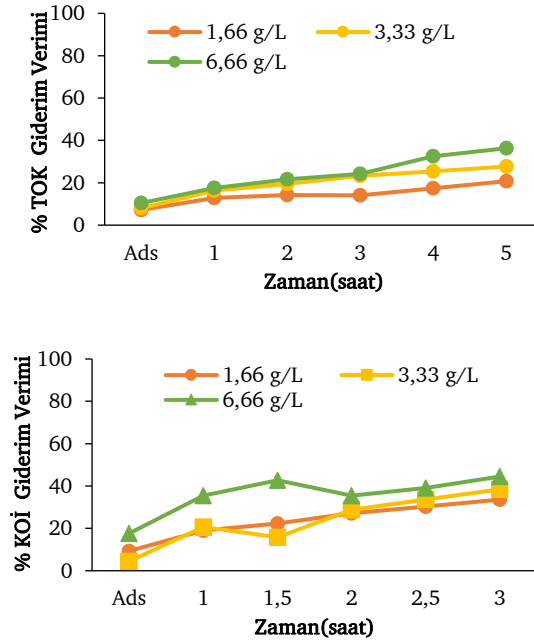


Şekil 4. 28 UV/N katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtmada 3. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi

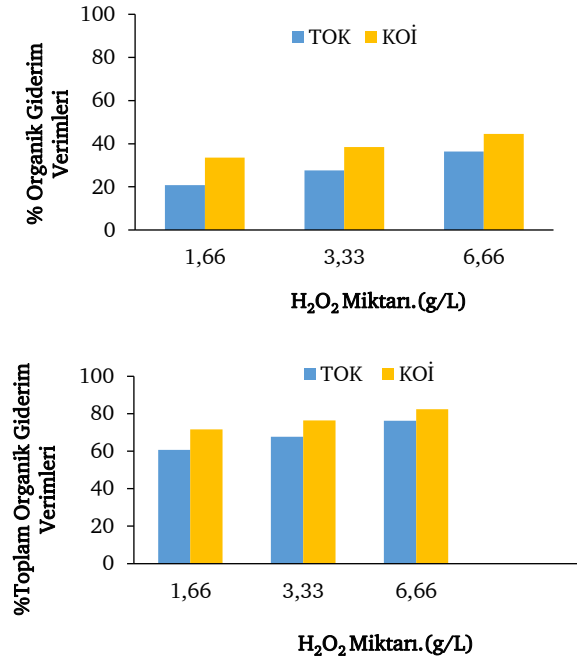
4.3.2 UV/ Katkılı TiO₂ Fotokatalitik Arıtımına H₂O₂ Miktarı Etkisi

Güçlü bir oksitleyici olan hidrojen peroksitin (H₂O₂) fotokatalitik etkiyi arttırdığı bilinmektedir. Hidrojen peroksitin fotokatalitik arıtıma etkisinden Bölüm 4.1.2’de ayrıntılı olarak bahsedilmiştir.

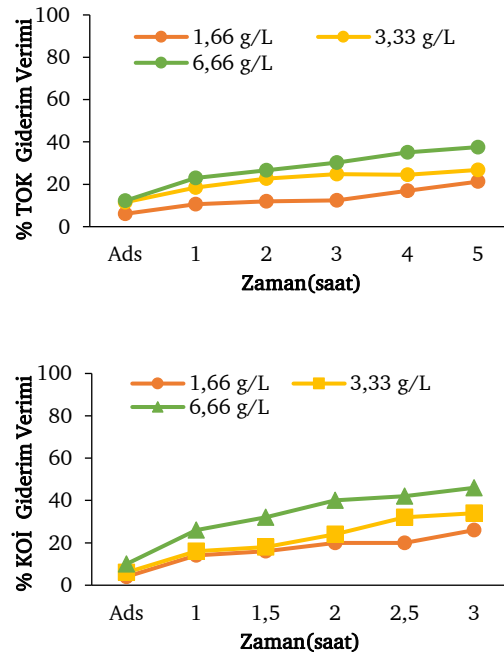
Araştırmanın bu bölümünde 1.66, 3.33 ve 6.66 g/L H₂O₂ miktarlarının UV/katkılı TiO₂ fotokatalitik arıtıma etkisi incelenmiştir. Fe ve N katkılı fotokatalizörlerle yapılan çalışmalarda hidrojen peroksit miktarı arttıkça TOK ve KOİ verimlerinin artış gösterdiği ve 6.66 g/L hidrojen peroksit miktarında en yüksek mineralizasyon verimlerine ulaşıldığı görülmüştür. Fe katkılı katalizör ile fotokatalitik arıtım için %36.32 TOK, % 44.49 KOİ; ardışık arıtım için ise % 76.32 toplam TOK, % 82.49 toplam KOİ elde edilmiştir (Şekil 4.29-30). N katkılı katalizörün kullanıldığı fotokatalitik mineralizasyon ile % 37.58 TOK, % 46.0 KOİ; ardışık arıtımla % 77.58 toplam TOK, %84.0 toplam KOİ’ye ulaşılmıştır (Şekil 4.31-4.32). Sonuçlar değerlendirildiğinde her iki katkılı katalizör ile birbirine yakın verimlere ulaşıldığı tespit edilmiştir. Fe ve N katkılı katalizörlerin yüzey alanı, kristal boyutu ve kristallik yüzdelерinin birbirine yakın değеrlerde olması da fotokatalitik etkinliklerinin benzerliğini açıklayan diğеr verilerdir.



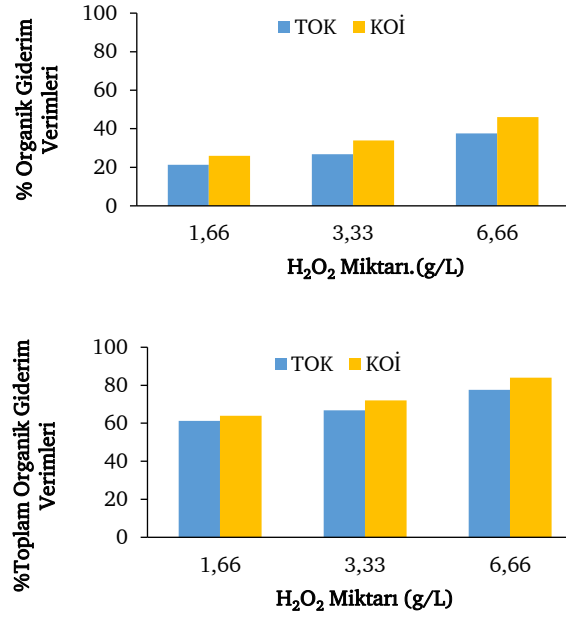
Şekil 4. 29 UV/Fe katkılı TiO₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine H₂O₂ miktarı etkisi



Şekil 4. 30 UV/Fe katkılı TiO₂ fotokatalitik arıtımda 3. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine H₂O₂ miktarı etkisi



Şekil 4. 31 UV/N katkılı TiO₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine H₂O₂ miktarı etkisi



Şekil 4. 32 UV/N katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtmada 3. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine H_2O_2 miktarı etkisi

Sigma Anatase ile yapılan fotokatalitik arıtmaya hidrojen peroksit etkisi deneylerinde en iyi verim 3.33 g/L hidrojen peroksit ilavesiyle elde edilmişti. Katkılı katalizörlerle yapılan fotokatalitik arıtmaya H_2O_2 etkisi sonuçlarında 6.66 g/L'ye çıkıldığında mineralizasyon veriminin artış göstermesinin, katalizörlerin yüzey alanlarıyla ilgili olduğu düşünülmüştür. Sigma Anatase katalizör daha küçük yüzey alanına sahip olduğu için, fazla miktardaki hidrojen peroksitin katalizör yüzeyine adsorplanarak yüzeyde değişiklik yapması ve fotokatalitik etkinliği azaltması daha düşük miktarda H_2O_2 ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

4.4 UV/Fotokatalitik Yöntemle PAS Arıtımında Sigma Anatase, P25 ve Katkılı Katalizörlerin Karşılaştırılması

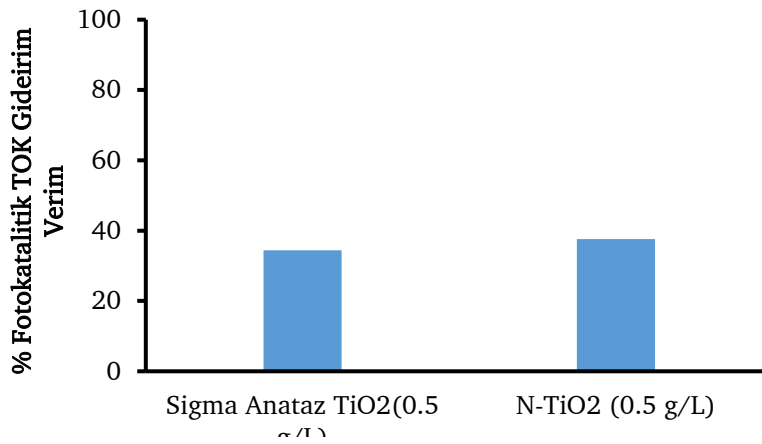
Fotokatalitik reaksiyonlarda saf ve katkılı fotokatalizörler yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlarda ana mekanizma, katalizördeki bant boşluğundan daha yüksek enerjili uygun ışık enerjisi vasıtasıyla elektron-boşluk çiftlerinin oluşmasıdır. Fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 'nin anataz (3.2 eV) ve rutil (3 eV) olmak üzere iki farklı kristal yapısı bulunur. Bu yapılar farklı yapısal

ve fonksiyonel özelliklere sahiptir. Anataz fazın organik kirlilikleri adsorplama kapasitesi ve fotokatalitik aktivitesinin rutil faza göre daha iyi olduğu farklı çalışmalarda ortaya konmuştur [126] [127] [128]. Bununla birlikte geniş yüzey alanı, küçük parçacık boyutu gibi fiziksel özellikler de fotokatalitik etkinliği arttıran özelliklerdir [129].

UV fotokatalitik deneylerde farklı katalizörlerle elde edilen mineralizasyon verimlerinin karşılaştırılması için aynı miktarda Sigma Anatase ve A/T:3 N-TiO₂ katalizörleri ile elde edilen verimler ele alınmıştır. 0.5 g/L Sigma Anatase ve N-TiO₂ katalizörleri kullanılarak sırasıyla % 34.35, % 37.58 TOK giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.33). Sigma Anatase ve P25 ticari katalizörleriyle (2 g/L katalizör miktarı) yapılan fotokatalitik organik giderim deneylerinde ise Sigma Anatase ile % 46.57, P25 ile % 29.83 TOK giderimine ulaşılmıştır. Bu sonuçlara göre ticari Sigma Anatase ve üretilen A/T:3 N-TiO₂ katalizörlerin fotokatalitik mineralizasyon etkinliklerinin birbirine yakın olduğu, ticari P25 TiO₂'nin etkinliğinin ise daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Sigma Anatase ve N katkılı katalizör yüksek miktarda anataz faz içermesi sebebiyle yapısında rutil faz da bulunan P25'ten daha iyi fotokatalitik etkinlik göstermiştir. Katalizörün yüzey alanı, kristallik yüzdesi, parçacık boyutu, anataz faz içeriği, bant boşluk enerjisi fotokatalitik etkinliği belirleyen değişkenlerdir. Sigma Anatase katalizör N katkılı katalizöre göre daha yüksek oranda anataz faz içerir (Bölüm 4.2.5 XRD sonuçları). Ayrıca XRD sonuçlarına göre kristallik yüzdesi Sigma Anatase için yaklaşık % 100, AT:3 N katkılı TiO₂ için % 81.55 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, N katkılı TiO₂'nin yüzey alanı(41.75 m²/g) ticari Sigma Anatase katalizörün yüzey alanından (15.16 m²/g) oldukça büyüktür. Bu bulgulara bakılarak anataz faz içeriği, kristallik yüzdesi ve yüzey alanı gibi fotokatalitik etkinlikte rolü olan faktörlerin iki katalizör için dengelendiği ve mineralizasyon etkinliklerinin benzer olmasına sebep olduğu sonucuna varılmıştır.

Ayrıca UV/fotokatalitik arıtım deneylerinde ulaşılan verimleri değerlendirmek amacıyla UV aydınlatma ve P25 ile PAS arıtımında elde edilen mineralizasyon verimi P25'in kullanıldığı başka bir fotokatalitik çalışmasıyla karşılaştırılmıştır. Bunun için süt endüstrisi atık suyunun güneş/fotokatalitik arıtımının araştırıldığı

bir çalışma seçilmiştir. Çalışmada arıtımı araştırılan süt endüstrisi atık suyunun giriş TOK miktarı 270 mg/L'dir ve katalizör olarak P25 TiO₂ kullanılmıştır. Fotokatalitik arıtım sonunda 6 saatte % 59 TOK verimine ulaşıldığı rapor edilmiştir [122]. Bu tez çalışmasında ise düşük enerjili UV ışık kaynağıyla (10 W, 260 mW/m²) ve P25 kullanılarak PAS'ta (1810 mg/L TOK) 3 saatte % 29.83 verime ulaşılmıştır. PAS ve süt endüstrisi atık suyunun benzer içeriklere sahip olduğu gözönüne alındığında ve giriş organik kirlilik yükleri karşılaştırıldığında bu tez çalışmasında P25 ile elde edilen verimin daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 33 UV fotokatalitik arıtmada Sigma Anatase ve A/T:3 N-TiO₂ katalizörlerinin TOK giderim verim karşılaştırması

4.5 Elektro-Fenton ve Güneş Simülasyon Lambası/Katkılı TiO₂

Fotokatalitik Yöntem ile PAS Arıtımı

Tez çalışmasının bu bölümünde GSL/katkılı katalizörlü fotokatalitik arıtım ile PAS organik içerik giderim deneylerine Fe ve N katkı miktarı, pH, katalizör miktarı ve H₂O₂ miktarı etkileri araştırılmıştır. Deneylere pH 2.0, 2 g/L katalizör miktarı ve 3.33 g/L H₂O₂ miktarı seçilerek başlanmıştır.

4.5.1 GSL/ Katkılı TiO₂ Fotokatalitik Arıtımına Fe/N Katkı Miktarını Etkisi

TiO₂, UV ışık ortamında çalışmaya uygun bir katalizördür ve 387.5 nm'den küçük dalga boyunda ışığı absorplayabilme özelliğine sahiptir[130]. Bunun yanında, katalizör yüzeyinde ışık etkisiyle oluşan elektron-boşluk çiftinin hızlı bir şekilde tekrar birleşme durumu söz konusudur ve bu fotokatalitik açıdan olumsuz bir

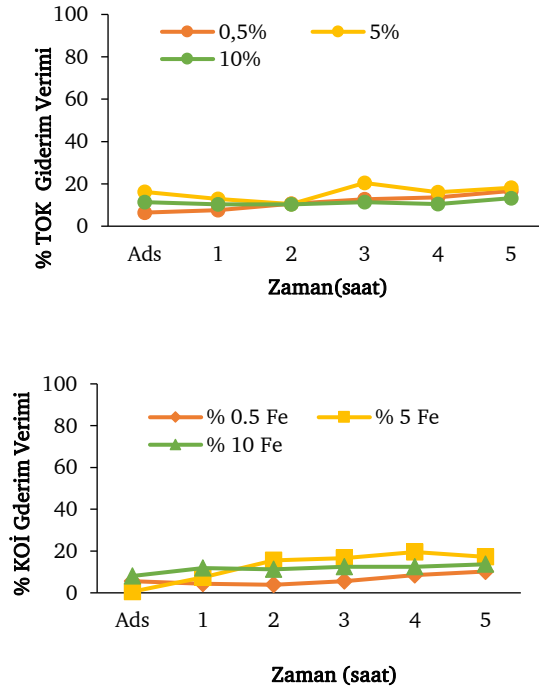
özelliğidir [95]. Bu sebeple, TiO_2 'nin güneş ışığı ve görünür ışıktaki kullanılabilir olması ve elektron-boşluk birleşmesinin engellenmesi için TiO_2 bazı metal ve ametallerle katkılandırılmaya başlanmıştır. Bu tez kapsamında TiO_2 Fe ve N elementleriyle katkılanarak GSL aydınlatma ile PAS'ın fotokatalitik arıtımı üzerine incelemeler yapılmıştır.

Fe katkılı fotokatalizörün güneş simülasyon lambalı fotokatalitik arıtıma etkisini incelemek için sol-jel yöntemiyle kütlece % 0.5, 5 ve 10 Fe katkılı TiO_2 katalizörleri üretilmiştir. Sonuçlara bakıldığında katalizöre ilave edilen Fe miktarı arttıkça verimin artış gösterdiği ancak katkı miktarı arttırılmaya devam edildiğinde katalizörün etkinliğinde azalma olduğu tespit edilmiştir. En iyi organik içerik giderim verimlerine % 5 Fe- TiO_2 ile ulaşılmıştır. Fe- TiO_2 ile yapılan fotokatalitik arıtmada sırasıyla TOK ve KOİ giderim verimleri % 18.18 ve % 17.24 iken toplam TOK ve KOİ verimleri ise % 58.18, % 55.24'tür (Şekil 4.34, Şekil 4.35). Literatürde katkılı katalizörlerin kullanıldığı fotokatalitik arıtıma katkı miktarı etkisinin incelendiği diğer çalışmalara bakıldığında da bu tez çalışmasında ulaşılan sonuçlara paralellik gösteren sonuçların elde edildiği görülmüştür [131][132][97]. Benzer sonuçlara ulaşılan bir çalışmada yapılan açıklamaya göre TiO_2 'ye metal katkılama yapıldığında, katalizörde bulunan elektronlar metal ile tutularak TiO_2 kristal yapısında bozulmalara sebep olmakta ve kristal yapı değişmektedir. Bu değişim sonucu elektronik yakalama tuzağı gibi davranan Ti-O-Fe bağı oluşarak hidroksil radikalının ömrünün uzadığı belirtilmektedir. Katkı miktarı belli bir değerin üzerine çıktığında ise oluşan yapının, dolaylı olarak elektron-boşluk birleşmesini arttırmış olabileceği ve katalizörün etkinliğini azalttığı söylenmektedir [137]. Ayrıca fazla miktarda katkı ilave edilmesi ile katkı maddesinin katalizör yüzeyini kapladığı ve fotokatalitik etkinliği olumsuz etkilediği bildirilmektedir [139].

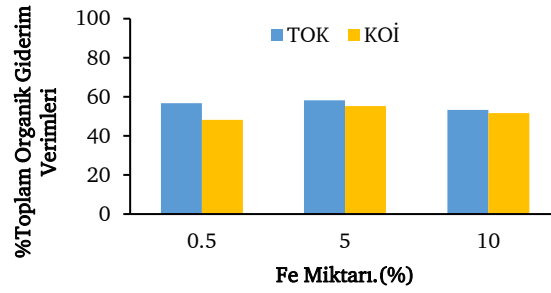
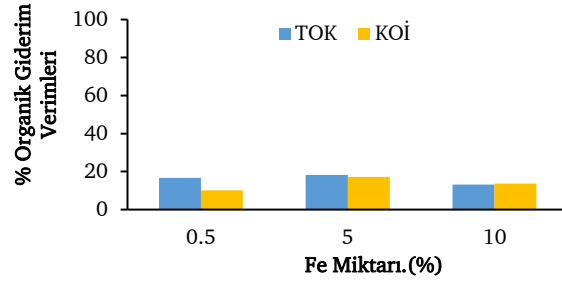
Farklı miktarda Fe katkılı katalizör ile elde edilen verimler karşılaştırıldığında % 10 Fe katkılı katalizörle % 5 Fe katkılı katalizöre göre daha az fotokatalitik verim elde edilmiştir. XRD sonuçlarına göre % 5 Fe katkılı katalizörün başlıca anataz faz pik şiddeti % 10 Fe katkılı katalizöre göre daha yüksektir. Anataz faz fotokatalitik

etkinliği olumlu yönde etkileyen bir parametre olması sebebiyle, % 10 Fe ihtiva eden TiO_2 ile elde edilen fotokatalitik verimin azaldığı düşünülmüştür.

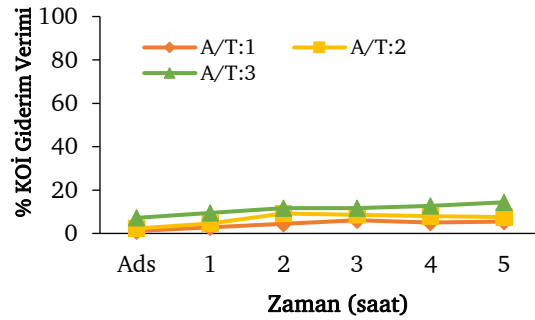
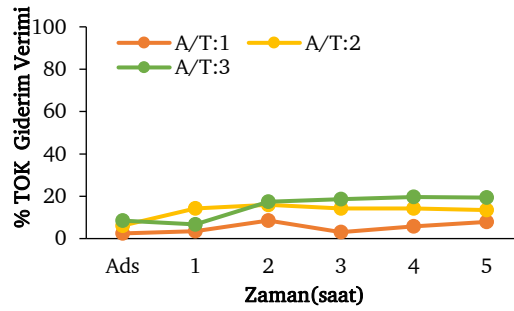
N katkılı katalizörlerin GSL/fotokatalitik arıtıma etkisini incelemek içinse A/T oranı 1,2,3 olan katalizörler sentezlenmiştir. Fotokatalitik arıtım ile elde edilen verimlerin, N katkılı katalizörler için de düşük seviyelerde kaldığı grlmştir. N katkılı katalizör ile yapılan deneylerde de katkı miktarı arttıkça fotokatalitik mineralizasyon veriminin arttığı tespit edilmiştir. En iyi verimlere A/T oranı 3 olan katalizör ile ulaşılmış olup, fotokatalitik arıtım deneylerinde % 19.35 TOK, % 14.36 KOİ; ardışık arıtım deneyleriyle % 59.35 toplam TOK % 52.36 toplam KOİ mineralizasyonları elde edilmiştir (şekil 4.36-37).



şekil 4. 34 GSL/Fe Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine Fe miktarı etkisi

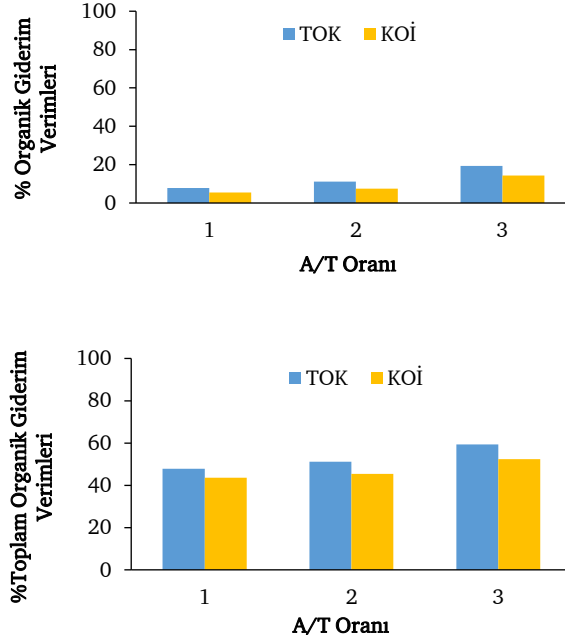


Şekil 4. 35 GSL/Fe Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine Fe miktarı etkisi



Şekil 4. 36 GSL/N Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine N miktarı etkisi

N katkıli katalizörlerin XRD ölçümlerinde en belirgin anataz pikindeki şiddetler karşılaştırıldığında, en iyi verim elde edilen A/T:3 N katkıli katalizörün pik şiddetinin diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmüştür. XRD ile ulaşılan bu veri fotokatalitik arıtım verim sonuçlarını destekler niteliktedir.

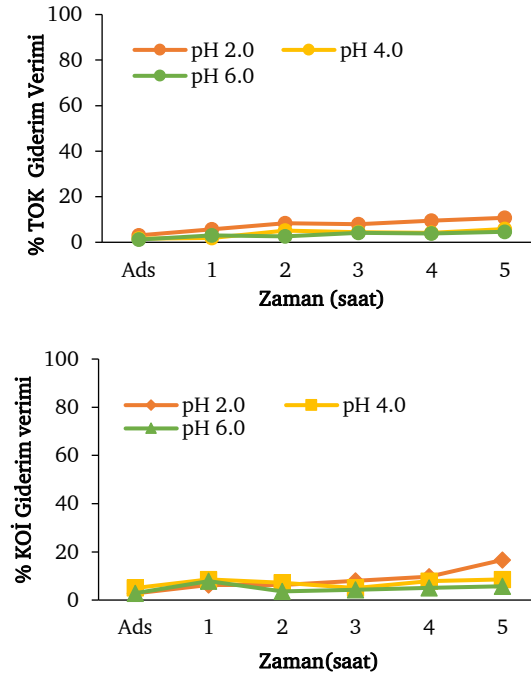


Şekil 4. 37 GSL/N Katkıli TiO₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine N miktarı etkisi

4.5.2 GSL/ Katkıli TiO₂ Fotokatalitik Arıtımına pH Etkisi

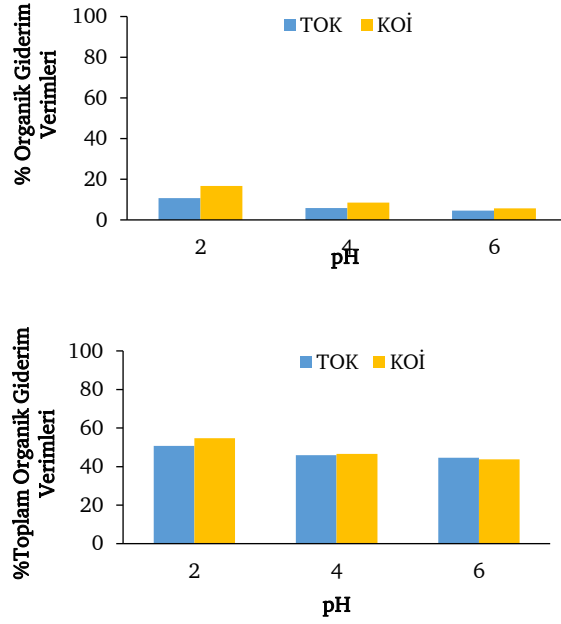
pH kirleticilerin adsorpsiyon desorpsiyon kapasitesini, katalizör yüzeyindeki yük dağılımını ve değerlik bandının oksidasyon potansiyelini etkileyen önemli bir etkindir [133]. Tez çalışması kapsamında güneş simülasyon lambası ve katkıli katalizörler ile yürütülen arıtım deneylerine pH etkisini incelemek için pH 2.0, 4.0 ve 6.0 değerlerinde denemeler yapılmıştır. Daha önceki UV/Sigma Anatase deneylerinde en iyi verimin elde edildiği pH taraması asidik, nötr ve bazik şartlarda yapıldığı ve TiO₂'nin Pzc özelliği bilindiği için (pH 5.5-6.4) nötr ve bazik koşullarda deneyler yapılmamıştır. Araştırma sonuçlarına bakıldığında Fe ve N katkıli katalizörler için pH 2.0'de pH 4.0 ve 6.0'ya göre daha iyi verimler elde edildiği görülmektedir ancak pH tarama deneylerinde de organik giderim verimlerinde belirgin bir artış gözlenmemiştir.

Fe katkılı TiO_2 ile yürütülen fotokatalitik mineralizasyon sonuçlarına bakıldığında % 10.75 TOK, % 16.66 KOİ; ardışık organik giderim arıtımında ise % 50.75 toplam TOK ve % 54.66 toplam KOİ giderimlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.38-39). N katkılı fotokatalizör kullanıldığında fotokatalitik organik giderimlerin % 19.39 TOK, % 25.82 KOİ; ardışık arıtım verimlerinin de % 59.39 toplam TOK, % 63.82 toplam KOİ olduğu görülmüştür (Şekil 4.40-41).



Şekil 4. 38 GSL/Fe Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine pH etkisi

Boyalar, şeker fabrikası atık suyu gibi diğer atık sularla yapılan bazı çalışmalarda da asidik şartlarda daha iyi fotokatalitik giderimin sağlandığı rapor edilmiştir [104][112][45]. Asidik koşullarda H^+ iyonları artmakta ve bu iyonlar elektron yakalayıcı olarak görev almaktadır. Böylelikle elektron-boşluk birleşmesinin önüne geçilmiş olur ve fotokatalitik arıtım verimleri artar [119]. Ortam pH değerinin fotokatalitik arıtımı ne şekilde etkilediği ayrıca Bölüm 4.1.1’de ayrıntılı şekilde tartışılmıştır.

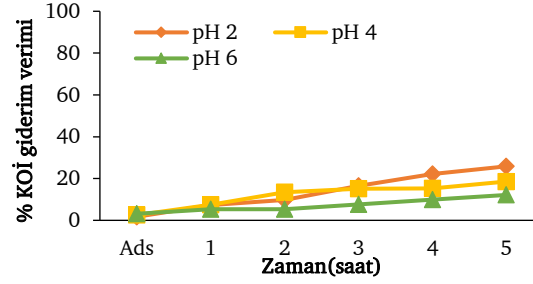
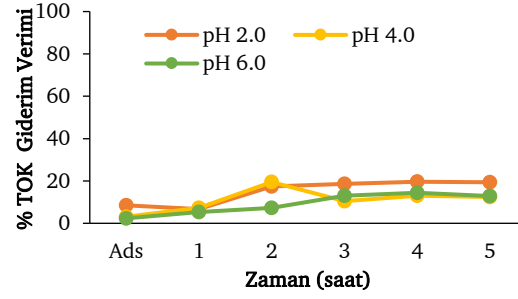


Şekil 4. 39 GSL/Fe Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine pH etkisi

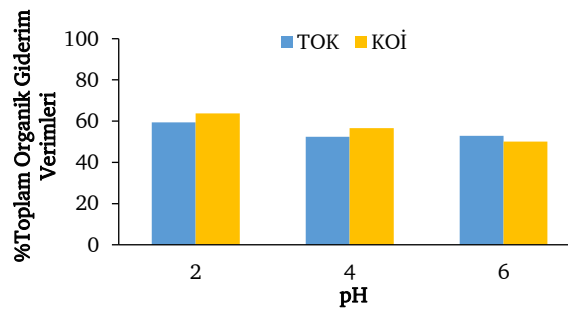
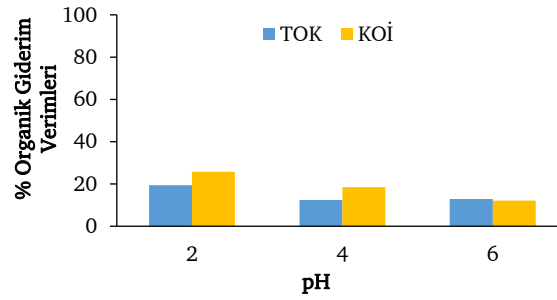
Sigma Anataz TiO_2 ile yapılan arıtım deneyleriyle bir karşılaştırma yapılacaktır. UV/Sigma Anatase fotokatalitik arıtımında en iyi verimler pH 4.0'te elde edilirken, GSL/katkılı TiO_2 deneylerinde pH 2.0'de elde edilmiştir. Bu sonucun katalizörlerin P_{zc} özelliği ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Katkılı TiO_2 'lerin P_{zc} değeri ticari Sigma Anatase TiO_2 'den daha düşüktür (Tablo 4.4) ve dolayısıyla daha düşük pH değerinde daha iyi verim elde edilebilmiştir.

Tablo 4. 4 P_{zc} değer tablosu

Katalizör	P_{zc}
Sigma Anatase	6.9
Fe- TiO_2	4.37
N- TiO_2	4.0-5.0 [134]



Şekil 4. 40 GSL/N Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine pH etkisi

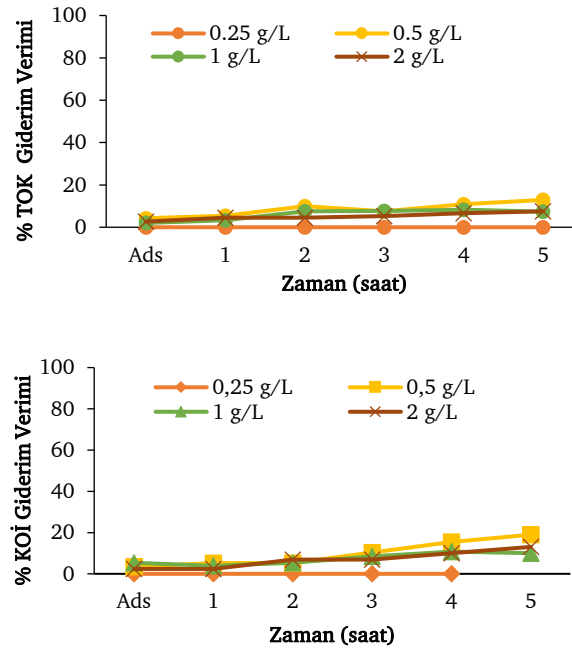


Şekil 4. 41 GSL/N Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine pH etkisi

4.5.3 GSL/ Katkılı TiO_2 Fotokatalitik Arıtımına Katalizör Miktarı Etkisi

Katalizör miktarının fotokatalitik arıtım için önemi Bölüm 4.1.3'te ayrıntılı şekilde ifade edilmişti. Tez araştırmasının bu bölümünde katkılı katalizörler ve GSL ile

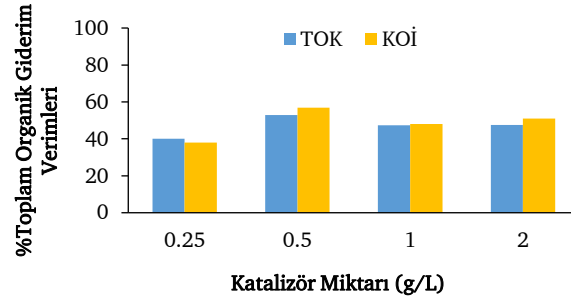
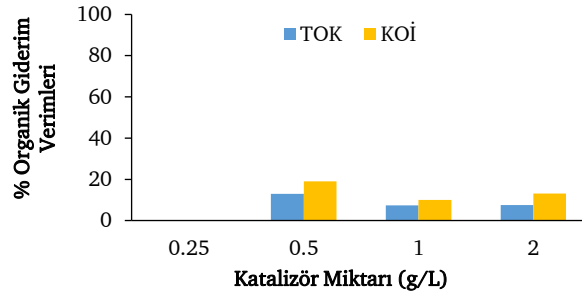
yürütülen fotokatalitik arıtıma katalizör miktarı etkisini araştırmak için 0.25, 0.5, 1.0 ve 2.0 g/L Fe ve N katkılı TiO_2 'ler kullanılmıştır. 0.5 g/L fotokatalizör miktarına kadar ilave edilen katalizör miktarı arttıkça mineralizasyon verimleri artmış ancak kullanılan katkılı TiO_2 arttırılmaya devam edildikçe verimlerde düşüş meydana gelmiştir (Şekil 4.42-43). 0.5 g/L Fe- TiO_2 ile ulaşılan fotokatalitik arıtım verim yüzdeleri % 12.91 TOK, % 18.96 KOİ; toplam mineralizasyon verim yüzdeleri %52.91 toplam TOK, % 56.97 KOİ'dir.



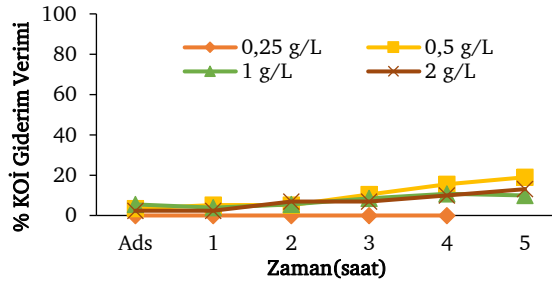
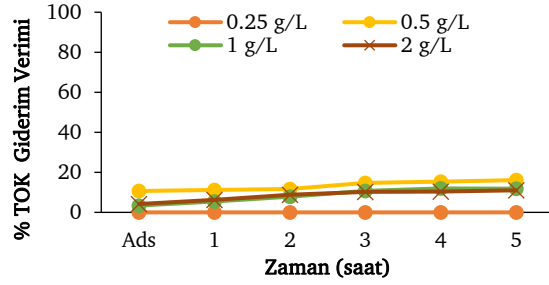
Şekil 4. 42 GSL/Fe Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine katalizör miktarı etkisi

0.5 g/L N- TiO_2 kullanıldığında elde edilen fotokatalitik organik giderimleri % 16.12 TOK, % 23.07 KOİ; ardışık arıtım toplam mineralizasyon yüzdeleri % 56.12 TOK ve % 61.07 KOİ'dir (Şekil 4.44-45).

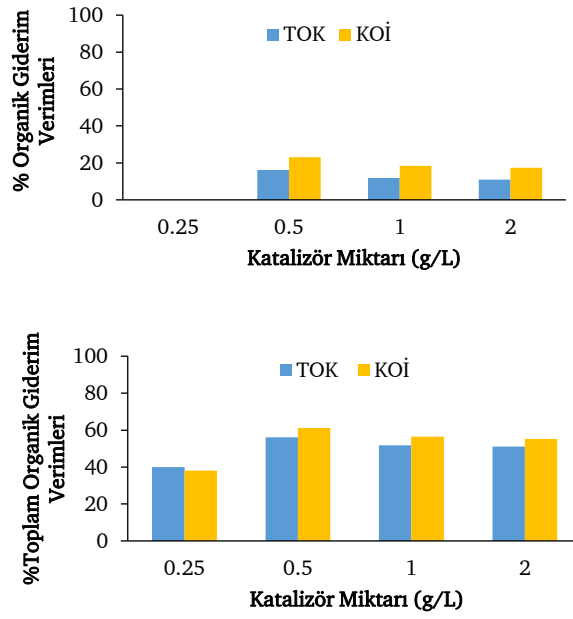
Katalizör miktarının arttırılmasının fotokatalitik arıtıma etkisi ve ticari Sigma Anatase ve katkılı TiO_2 'ler ile en iyi verimlerin elde edildiği optimum katalizör miktarlarındaki farklılık ile ilgili görüşler ve literatür karşılaştırması Bölüm 4.1.3 ve Bölüm 4.3.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 43 GSL/Fe Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi



Şekil 4. 44 GSL/N Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine katalizör miktarı etkisi



Şekil 4. 45 GSL/N Katkılı TiO_2 fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine katalizör miktarı etkisi

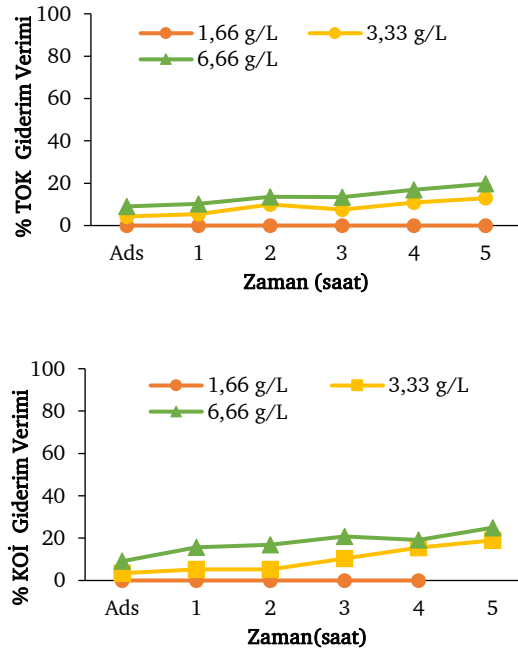
4.5.4 GSL/ Katkılı TiO_2 Fotokatalitik Arıtıma H_2O_2 Miktarı Etkisi

H_2O_2 miktarının fotokatalitik arıtım verimine etkisi oldukça fazladır ve bu etkiye Bölüm 4.1.2’de ayrıntılı şekilde değinilmiştir. GSL/katkılı katalizörler ile yürütülen fotokatalitik mineralizasyona hidrojen peroksit miktarı etkisini incelemek için 1.66, 3.33, 6.66 g/L H_2O_2 ilavesi ile deneyler yapılmış ve H_2O_2 miktarı arttıkça organik içerik arıtım veriminin arttığı görülmüştür. En iyi giderim veriminin elde edildiği 6.66 g/L H_2O_2 ilavesiyle Fe katkılı TiO_2 için fotokatalitik ve ardışık toplam arıtım verim yüzdeleri Şekil 4.46-47’de görüldüğü gibi % 19.71 TOK ve % 24.94 KOİ; % 59.71 toplam TOK ve % 62.94 toplam KOİ’dir. N katkılı TiO_2 ile elde edilen fotokatalitik organik mineralizasyon ve ardışık mineralizasyon verimleri ise Şekil 4.48-49’da verilmiş olup % 24.95 TOK, % 30.59 KOİ ve % 64.95 toplam TOK, % 68.59 toplam KOİ’dir.

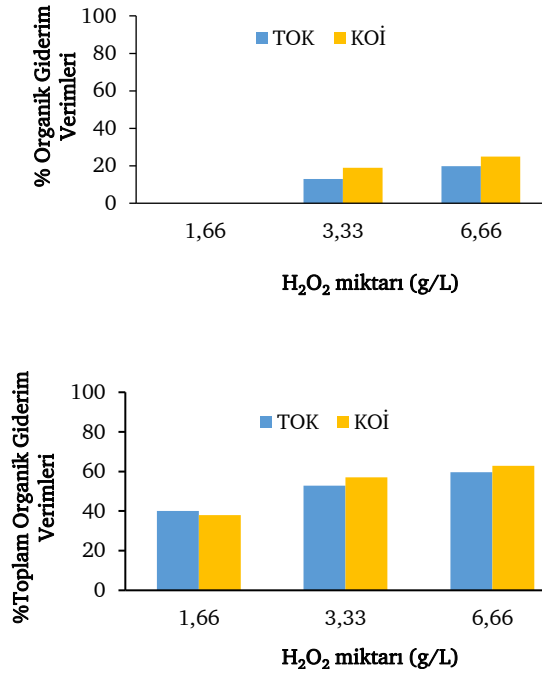
Katkılı katalizörler ile PAS fotokatalitik arıtım deneyleri farklı parametreler değiştirilerek denenmiş olmasına rağmen düşük değerlerde kalmıştır. Elde edilen bu verimlerin değerlendirilmesi için, literatürde PAS’ın fotokatalitik arıtım çalışması olmaması sebebiyle benzer atık su içeriğine sahip süt endüstrisi atık

suyunun fotokatalitik arıtımı ile ilgili yapılan bazı araştırmalar incelenmiştir. Süt endüstrisi atık suyunun (giriş KOİ miktarı 1212 mg/L) güneş ışığı fotokatalitik arıtımının araştırıldığı bir çalışma incelendiğinde, 6 saat sonunda % 29.5 gibi düşük bir KOİ giderim verimi elde edildiği rapor edilmiştir [135]. Bu çalışmada ise PAS'ın giriş KOİ değeri (3200 mg/L) çok daha yüksek olmasına karşın 5 saatte GSL/fotokatalitik arıtımıyla % 30.59 KOİ giderimine ulaşılmıştır.

Diğer yandan anaerobik arıtım ve güneş aydınlatmalı fotokatalitik arıtımın birlikte uygulandığı süt endüstrisi atık suyunda (giriş KOİ 5000 mg/L) 6 saatlik güneş aydınlatmalı fotokatalitik arıtım sonunda % 62, toplamda % 95 KOİ giderimi elde edilebilmiştir [122]. Literatürdeki sonuç gözönünde bulundurulduğunda bu tez çalışmasında kullanılan 1/10 oranında seyreltilmiş PAS'ın (5000-6000 mg/L KOİ) etkin bir ön işleme tabi tutularak KOİ ve TOK değerleri azaltıldığında fotokatalitik arıtım ile daha iyi mineralizasyon verimleri elde edilebileceği düşünülmektedir. Ancak daha iyi bir ardışık sistemle arıtım sözkonusu olsa dahi PAS'ın belli oranda seyreltilmesi gerekmektedir.



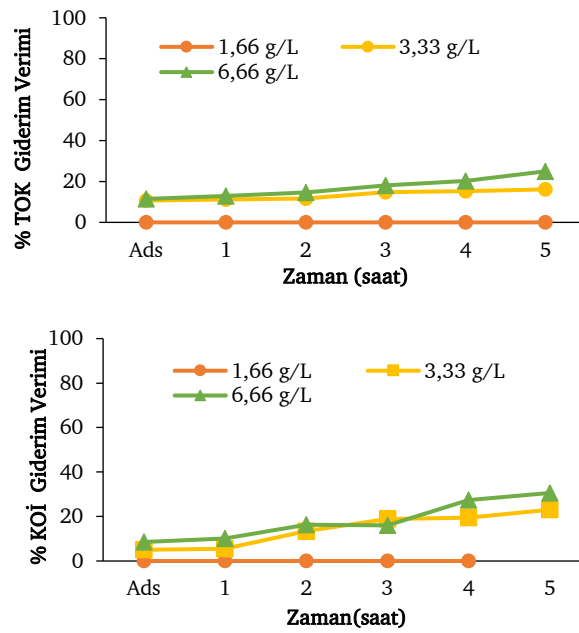
Şekil 4. 46 GSL/Fe Katkılı TiO₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine H₂O₂ miktarı etkisi



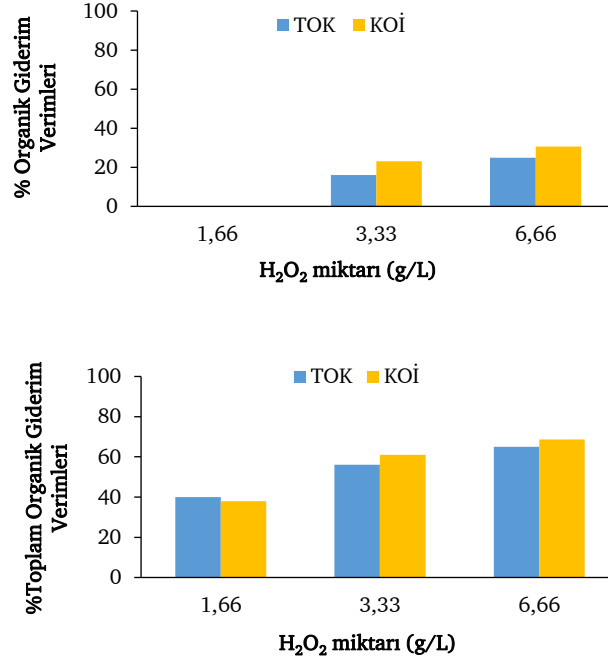
Şekil 4. 47 GSL/Fe Katkılı TiO₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine H₂O₂ miktarı etkisi

Süt endüstrisi atık suyunun fotokatalitik arıtımının yapıldığı diğer çalışmalarda elde edilen bazı sonuçlara göre konuya farklı bir yaklaşımda bulunulması mümkündür. Örneğin Alafif ve diğerlerinin araştırmasında 267 mg/L olan başlangıç çözünmüş KOİ değerinin güneş ışığının kullanıldığı, S-rGO/ZnS katalizörlü fotokatalitik arıtım sonunda artarak 570 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin, atık sudaki bazı görünür ışığa duyarlı organik maddelerin parçalanması olduğu belirtilmiştir. Fotokatalitik reaksiyon sırasında oluşan OH• radikallerinin süt endüstrisi atık suyundaki trigliseridleri (yağlar) okside ederek suda çözünen yağ asitleri ve gliserole dönüştürdüğü, bu nedenle KOİ değerinin arttığı ifade edilmiştir. Ayrıca S-rGO/ZnS katalizörünün antimikrobiyal etkisi de incelenmiş ve 6 saat katalizörlü fotokatalitik reaksiyon sonunda bakteri miktarında belirgin bir düşüş olduğu, ancak katalizör eklenmediğinde atık suda bakteri miktarının arttığı belirtilmiştir [135]. Bu sonuca göre fotokatalitik arıtım sırasında meydana gelen KOİ artışı, süt endüstrisi atık suyunun uzun süreli güneş ışığına maruz kalmasından kaynaklanmamaktadır. Murcia ve arkadaşları da süt endüstrisi atık suyunun KOİ giderimine ışık şiddetinin etkisini incelemişler ve ışık şiddeti arttıkça ölçülen KOİ miktarının arttığını saptamışlardır. Işık şiddeti arttıkça

KOİ miktarındaki artışın, fotokatalitik reaksiyon sırasında oluşan yeni organik bileşiklerden kaynaklandığını öne sürmüşlerdir. Ayrıca yüksek ışık şiddetinde oluşan bu yeni organik maddelerin miktarı da artış göstermektedir [142] [143][144] [145]. Murcia ve arkadaşlarının çalışmasında aynı zamanda arıtım sırasında bakteri oluşumları da takip edilmiş ve Alafif ve arkadaşlarının elde ettiği sonuca benzer şekilde, yüksek ışık şiddetinde mikrobiyal popülasyonda azalma olduğu ifade edilmiştir. Yüksek ışık şiddetine maruz kalan süt endüstrisi atık suyunda organik içerik miktarı artışının bakterilerden kaynaklanmadığı ölçülen bakteri populasyon değerleriyle ortaya konmuştur. Elde edilen bilgiler ışığında PAS ve benzeri süt endüstrisi atık suyunun fotokatalitik arıtımı sırasında bazı ara ürün organik maddeler oluşmakta ve toplam KOİ belli oranda artmaktadır. Bu artış kullanılan ışık kaynağı şiddeti arttıkça daha fazla olmakta ve organik kirlilik giderim verimleri düşmektedir. Bu tez kapsamında düşük ışık şiddetine sahip UV lamba ve katkılı katalizörlerle PAS fotokatalitik arıtımında belli oranda giderim verimine ulaşılması ancak yüksek ışık şiddetine sahip GSL aydınlatmalı ve katkılı katalizörlerle yürütülen fotokatalitik arıtımda bu verimlerin azalmış olması, ışık şiddetindeki artış ile bazı ara ürünler oluşmasına ve bu sebeple KOİ ve TOK'un artmasına bağlanmıştır.



Şekil 4. 48 GSL/N Katkılı TiO₂ fotokatalitik arıtımda zamanla % TOK ve % KOİ giderim verimlerine H₂O₂ miktarı etkisi



Şekil 4. 49 GSL/N Katkılı TiO₂ fotokatalitik arıtımda 5. saat % TOK, KOİ ve % toplam TOK, KOİ giderimlerine H₂O₂ miktarı etkisi

4.6 Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Katkılı ve Katkısız TiO₂'lerin

Karşılaştırılması

PAS'ın UV/N katkı ve GSL/N katkı katalizör ile fotokatalitik arıtımlarında elde edilen organik giderim verimleri, UV/katkısız ve GSL/katkısız katalizörle ulaşılan fotokatalitik giderim verimleri ile karşılaştırılmıştır. Her iki ışık kaynağı ile yapılan deneylerde N katkıli fotokatalizör ile belli oranda organik içerik giderimi sağlanırken, katkısız TiO₂ kullandığında TOK giderim veriminin ölçülebilir limit değerlerinin altında olduğu görülmüştür (Tablo 4.5). Katkısız katalizör ile ölçülebilir bir verimin elde edilememesi, N-TiO₂ ile ulaşılan TOK giderim verimlerinin yüksek olmamasından (GSL ve UV için % 24.95, % 37.58) kaynaklandığı düşünülmüştür. TiO₂'nin bir metal veya ametalle katkılılandırıldığında fotokatalitik giderim veriminin arttığını gösteren pek çok çalışma bulunmaktadır [107][145][146][147][148]. N ile katkılama yapıldığında TiO₂'nin değerlik ve iletken bandı arasında orta boşluk bandı oluşmaktadır. Bu sayede bant boşluk genişliği katkısız katalizöre göre daralarak, görünür ışık ile aydınlatıldığında orta boşluk bandında bulunan elektronlar iletken banda hareket

Tablo 4. 5 PAS'ın UV ve GSL fotokatalitik arıtımında TOK giderimine katkılı/katkısız TiO₂'lerin etkisi

Fotokatalitik Sistem	N-TiO ₂ katalizörlü PAS/GSL fotokatalitik arıtım	N-TiO ₂ katalizörlü PAS/UV fotokatalitik arıtım	Katkısız TiO ₂ katalizörlü PAS/GSL fotokatalitik arıtım	Katkısız TiO ₂ katalizörlü PAS/UV fotokatalitik arıtım
% Fotokatalitik TOK Giderim Verimi	24.95	37.58	*	*

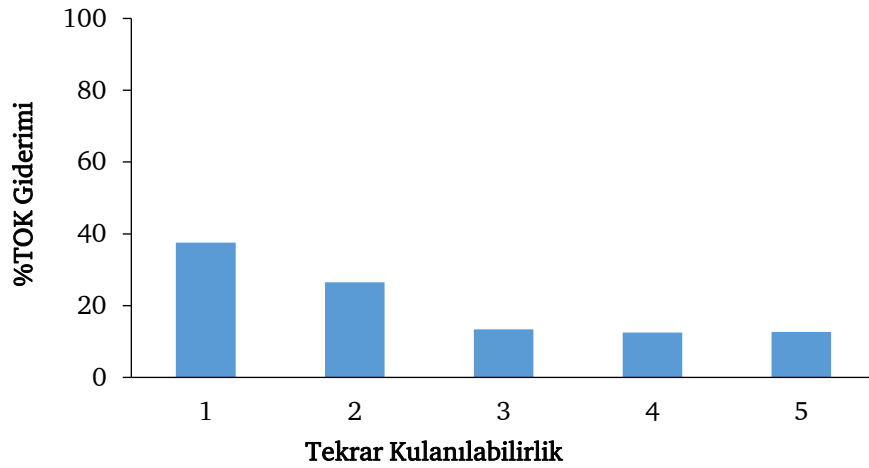
*Ölçülebilir limitin altındadır.

etmekte ve fotokatalitik aktiviteyi başlatmaktadır [136][137]. Ayrıca katkılama yapılan katalizör UV ışıkla aydınlatıldığında hem değerlik bandı hem de orta boşluk bandındaki elektronlar iletken banda hareket ederken, görünür ışık ile aydınlatma yapıldığında sadece orta boşluk bandındaki elektronlar iletken banda göç eder [138]. Bu nedenle UV aydınlatmalı N-TiO₂ deneylerinde elde edilen TOK giderim verimi, güneş ışığı kullanılan fotokatalitik arıtım deneylerinden daha fazladır.

4.7 Katkılı TiO₂'nin Tekrar Kullanılabilirliği

Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği fotokatalitik etkinlik ve arıtım maliyeti açısından önemli bir parametredir. Sol-jel yöntemiyle üretilen katkılı fotokatalizörün tekrar kullanılabilirliğinin tespiti için katkılı katalizör ile elde edilen en iyi PAS organik arıtım deney koşullarında (UV lamba kullanılarak A/T:3 N katkılı katalizör ile yürütülen fotokatalitik deney) 5 tekrar deneyi yapılmıştır. Her deney sonunda katalizör sentrifüjlenerek arıtım ortamından ayrılıp % 10 aseton çözeltisiyle yıkanmıştır. Ardından 105 °C etüvde kurutularak tekrar kullanılmıştır. Başlangıçta katalizör ile % 37.58 TOK giderimi elde edilirken 2. kullanımdan itibaren katalizörün etkinliğinde düşüş meydana gelmiş ve 5. kullanımda N katkılı katalizörle elde edilen TOK giderim verimi % 12.63 'e düşmüştür (Şekil 4.50).

Katalizör kararlılığında fotokatalitik arıtımı araştırılan atık suyun da önemli bir payı bulunmaktadır. N katkılı TiO_2 ve ticari P25'in tekrar kullanılabilirliğinin incelendiği bazı çalışmalarda kirletici olarak Rhodamin B ve ftalik asit kullanılmıştır. Bu çalışmalarda boyar maddenin gideriminde kullanılan N katkılı TiO_2 etkinliğinin daha az oranda azaldığı ancak ftalik asit gideriminde kullanılan P25'in 2. kullanımdan itibaren fotokatalitik giderim etkinliğinin oldukça düştüğü belirtilmiştir[139][140][141][142]. Bu tez çalışmasında, katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneyleri PAS gibi organik içeriği yüksek olan gerçek atık su ile yapılması ve katalizör kararlılığının çalışılan atık suya bağlı olması sebebiyle katalizör kararlılığında daha hızlı bir düşüş meydana geldiği düşünülmüştür.



Şekil 4. 50 PAS'ın UV fotokatalitik arıtımında TOK giderimine katkılı/ katkısız TiO_2 'lerin etkisi

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, PAS'ın organik içeriğinin ardışık elektro-Fenton ve fotokatalitik arıtım yöntemleri kullanılarak giderilmesi araştırılmıştır. Fotokatalitik arıtım aşaması UV lamba ve GSL olmak üzere iki farklı ışık kaynağı kullanılarak yürütülmüştür. Katalizör olarak Sigma Anatase, sol-jel yöntemiyle üretilen Fe ve N katkılı TiO_2 'ler ve karşılaştırma amaçlı Degussa P25 kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Öncelikle, organik içeriği çok yüksek bir atık su olması sebebiyle elektro-Fenton arıtım öncesi PAS 1/10 oranında seyreltilmiştir. Elektro-Fenton arıtım sonunda ortalama % 37.66 TOK ve % 41.64 KOİ giderimi elde edilmiştir.
- UV lamba ile yürütülen deneylerde ilk olarak Sigma Anatase kullanılarak arıtım denenmiştir. En iyi arıtım koşullarını tespit etmek amacıyla farklı pH, H_2O_2 miktarı ve katalizör miktarlarında arıtmalar yürütülmüştür. Farklı pH değerlerinde (2.0, 4.0, 7.0, 9.0, 11.00) deneyler yapılmış ve en iyi TOK ve KOİ giderim verimine pH 4.0'te ulaşılmıştır. Bu sebeple sonraki UV/Sigma Anatase fotokatalitik arıtım deneylerinde başlangıç pH değeri 4.0 olarak seçilmiştir.

H_2O_2 miktarının UV/Sigma Anatase fotokatalitik arıtım deneylerine etkisini incelemek için 1.66, 3.33, 4.99, 6.66, 8.32 g/L hidrojen peroksit miktarlarında deneyler yürütülmüştür. En iyi TOK ve KOİ organik giderim verimine sırasıyla 3.33 g/L ve 4.99 g/L hidrojen peroksit miktarında ulaşılmıştır. Elde edilen arıtım verimleri birbirine yakın değerler olduğu için deneylere 3.33 g/L hidrojen peroksit kullanılarak devam edilmiştir. Son olarak farklı miktarlarda TiO_2 'nin (0.25, 0.5, 1.00, 2.00 ve 4.00 g/L) mineralizsyona etkisi araştırılmış ve en iyi giderim verimine 2 g/L Sigma Anatase ile ulaşılmıştır. Bu deneyler sonunda pH 4.0, 3.33 g/L H_2O_2 miktarı ve 2 g/L Sigma Anatase ile fotokatalitik arıtım basamağında % 46.57 TOK, % 32.86 KOİ; elektro-Fenton ve fotokatalitik ardışık arıtmada

ise % 81.57 toplam TOK, % 70.79 toplam KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

- Diğer aşamada laboratuvarında sol-jel yöntemiyle kütlece % 0.5, 5.0 ve 10 Fe katkılı TiO_2 ; A/T mol oranı 1,2,3 N katkılı TiO_2 ve katkısız TiO_2 üretilmiştir. Ardından deneylerde kullanılan diğer katalizörler de (SigmaAnatase, Degussa P25) dahil olmak üzere karakterizasyon analizleri (BET, SEM, FTIR, Raman ve XRD) yapılmıştır.
- Daha sonra Fe ve N katkılı fotokatalizörler kullanılarak PAS'ın UV fotokatalitik arıtımı incelenmiştir. Ulaşılabilecek en iyi verimin saptanması için 0.25, 0.5, 1.0 g/L katalizör miktarı ve 1.66, 3.33, 6.66 g/L H_2O_2 miktarları ile deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde, literatür taramaları sonunda elde edilen bilgiler doğrultusunda % 5 Fe katkılı ve A/T:3 N katkılı TiO_2 'ler kullanılmış ve arıtım deneyleri pH 2.0'de yapılmıştır. En iyi mineralizasyon verimlerinin elde edildiği şartlar 0.5 g/L katalizör miktarı ve 6.66 g/L H_2O_2 olarak bulunmuş olup bu miktarların her iki katkılı TiO_2 için aynı olduğu görülmüştür. Katkılı katalizörler kullanılarak UV ışık kaynağıyla ulaşılan organik mineralizasyon verimlerinin birbirine yakın olduğu, ancak A/T:3 N katkılı katalizörle elde edilen verimlerin bir miktar daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu aşamada A/T:3 N katkılı TiO_2 ile saptanan en yüksek fotokatalitik arıtım verimlerinin % 37.58 TOK, % 46.0 KOİ; toplam verimlerin ise % 77.58 TOK, % 84 KOİ olduğu tespit edilmiştir.
- UV ışık kullanılan fotokatalitik mineralizasyon basamağında son olarak A/T:3 N katkılı katalizör, Sigma Anatase ve Degussa P25 ile elde edilen verimler karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonunda A/T:3 N katkılı TiO_2 ve Sigma Anatase'in fotokatalitik mineralizasyon verimlerinin birbirine yakın olduğu, Degussa P25 etkinliğinin ise daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- UV lamba ile yürütülen fotokatalitik arıtım deneylerinin ardından, aydınlatmada GSL'nin kullanıldığı fotokatalitik arıtım basamağına geçilmiştir. GSL lambasıyla gerçekleştirilen fotokatalitik arıtım

deneylerinde Fe ve N katkılı fotokatalizörler kullanılmıştır. Bu deney setlerinde Fe (% 0.5, % 5, % 10) ve N (A/T:1,2,3) katkı miktarı, pH (2.0, 4.0, 6.0), katalizör miktarı (0.25, 0.5, 1.0, 2 g/L) ve H₂O₂ miktarının (1.66, 3.33, 6.66 g/L) PAS arıtımına etkisi araştırılmıştır. Kütlece % 5 Fe, A/T mol oranı 3 N katkı miktarı; pH 2.0, 0.5 g/L katalizör miktarı ve 3.33 g/L hidrojen peroksit ile en iyi mineralizasyon verim sonuçlarına ulaşılmıştır. UV/katkılı katalizör deney sonuçlarına benzer şekilde N katkılı TiO₂ kullanıldığında daha iyi arıtım gerçekleştiği görülmüştür ve fotokatalitik arıtımda % 24.95 TOK, % 30.59 KOİ; ardışık arıtımda % 64.95 toplam TOK, % 68.59 toplam KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

- Sol-jel yöntemiyle üretilen N katkılı ve katkısız TiO₂'lerin PAS fotokatalitik arıtımına etkisini incelemek için GSL ve UV lamba ile fotokatalitik deneyler yapılmıştır. Katkısız TiO₂ ile UV ve GSL fotokatalitik arıtım deneylerinde ölçülebilir bir verime ulaşamamıştır.
- Son olarak üretilen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğini tespit etmek için, UV lamba kullanılarak N katkılı TiO₂ ile yapılan deney koşullarında 5 tekrarlı deney yapılmıştır. Katalizörün ilk kullanımında elde edilen % 37.58 TOK giderim veriminin katalizörün 5. kullanımında % 12.63 TOK giderim verimine gerilediği saptanmıştır.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde sol-jel yöntemiyle üretilen katalizörler ile yürütülen GSL fotokatalitik arıtımının PAS organik içerik arıtımı için geliştirilmesi gereken bir uygulama olduğu, UV ışık kaynaklı fotokatalitik yöntemin ise iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. PAS arıtım oranının arttırılması için elektro-Fenton basamağında bazı parametreler denenerek bu arıtım basamağındaki organik giderim verimi arttırılıp, toplam giderim veriminin arttırılabileceği düşünülmüştür. Bu sayede PAS KOİ değerinin alıcı ortama deşarj limitlerine uygun hale getirilebileceği öngörülmüştür.

Diğer yandan PAS organik içerik gideriminde anaerobik arıtım ile iyi sonuçlar elde edildiği bilinmektedir. Ancak buna rağmen anaerobik arıtım tek başına kullanıldığında alıcı ortama deşarj limitlerine ulaşamamaktadır. Bu bilgiler ışığında anaerobik arıtım sonrası UV fotokatalitik arıtım uygulanarak alıcı ortama

deşarj limitlerine ulaşılabilen bir arıtım sistemi tasarlanabileceği düşünülmektedir.

Literatür çalışmalarına bakıldığında giriş KOİ değeri düşük bir gıda sektörü atık suyunda güneş ışığı kullanılarak Ag katkılı TiO_2 ile % 90 üzerinde KOİ giderim verimi elde edildiği görülmektedir. PAS'ın yüksek organik içeriğe sahip olması nedeniyle anaerobik arıtım veya verimi arttırılmış elektro-Fenton ön arıtımı sonrası, Ag katkılı TiO_2 katalizörlü güneş ışığı fotokatalitik arıtımıyla daha yüksek giderim verimlerine ulaşılabilceği düşünülmektedir.

GSL fotokatalitik arıtım basamağında da daha yüksek verimlere ulaşılması için yukarıda bahsedilen ön arıtım iyileştirme veya farklı bir ön arıtım uygulaması sonrası PAS KOİ değeri daha fazla düşürölerek, GSL fotokatalitik arıtıma daha düşük organik içerikli atıksu verilip, yüksek ışık şiddeti sebebiyle PAS arıtımı sırasında oluşacak ara ürün miktarının azaltılabileceği sonucuna varılmıştır.

- [1] J. Rivas, A. R. Prazeres, and F. Carvalho, "Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, pp. 2511–2517, 2011, doi: 10.1021/jf104252w.
- [2] J. Rivas, A. R. Prazeres, and F. Carvalho, "Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 6, pp. 2511–2517, Mar. 2011, doi: 10.1021/jf104252w.
- [3] J. Rivas, A. R. Prazeres, F. Carvalho, and F. Beltra'nbeltra'beltra'n, "Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, pp. 7871–7877, 2010, doi: 10.1021/jf100602j.
- [4] A. R. Prazeres, F. Carvalho, and J. Rivas, "Fenton-like application to pretreated cheese whey wastewater," *J. Environ. Manage.*, vol. 129, pp. 199–205, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.07.016.
- [5] E. Deliktaş, "Kağıt ENdüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Prosesi ile Arıtılması," Selçuk Üniversitesi, 2011.
- [6] R. Davarnejad, K. Zangene, A. R. Fazlali, and R. Behfar, "Ibuprofen Removal from a Pharmaceutical Wastewater using Electro-Fenton Process: An Efficient Technique," *Int. J. Eng.*, vol. 30, no. 11, Nov. 2017, doi: 10.5829/ije.2017.30.11b.03.
- [7] E. Guivarch, S. Trevin, C. Lahitte, and M. A. Oturan, "Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process," *Env. Chem Lett*, vol. 1, pp. 38–44, 2003, doi: 10.1007/s10311-002-0017-0.
- [8] H. Zhang, C. Fei, D. Zhang, and F. Tang, "Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method," *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 227–232, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.016.
- [9] E. Atmaca, "Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method," *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, no. 1, pp. 109–114, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.067.
- [10] M. Y. Ghaly, T. S. Jamil, I. E. El-Seesy, E. R. Souaya, and R. A. Nasr, "Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 1, pp. 446–454, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.028.
- [11] C. McCullagh, N. Skillen, M. Adams, and P. K. J. Robertson, "Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, no. 8, pp. 1002–1017, Aug. 2011, doi: 10.1002/jctb.2650.
- [12] K. Davididou, E. Hale, N. Lane, E. Chatzisyneon, A. Pichavant, and J. F. Hocheped, "Photocatalytic treatment of saccharin and bisphenol-A in the

- presence of TiO₂ nanocomposites tuned by Sn(IV),” *Catal. Today*, vol. 287, pp. 3–9, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.038.
- [13] C. Jia, Y. Wang, C. Zhang, and Q. Qin, “UV-TiO₂ photocatalytic degradation of landfill leachate,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 217, no. 1–4, pp. 375–385, May 2011, doi: 10.1007/s11270-010-0594-7.
- [14] D. Kanakaraju and S. P. Wong, “Photocatalytic Efficiency of TiO₂ -Biomass Loaded Mixture for Wastewater Treatment ,” *J. Chem.*, vol. 2018, pp. 1–14, 2018, doi: 10.1155/2018/4314969.
- [15] J. Saien and F. Shahrezaei, “Organic pollutants removal from petroleum refinery wastewater with nanotitania photocatalyst and UV light emission,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/703074.
- [16] M. Sanchez, M. . Rivero, and I. Ortiz, “Photocatalytic oxidation of grey water over titanium dioxide suspensions | Elsevier Enhanced Reader,” *Desalination*, vol. 262, pp. 141–146, 2010, doi: doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.060.
- [17] M. P. Ryan and G. Walsh, “The biotechnological potential of whey,” *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, vol. 15, no. 3. Springer Netherlands, pp. 479–498, Sep. 01, 2016, doi: 10.1007/s11157-016-9402-1.
- [18] Y. Şahbaz, “Peynir altı suyundan yenilebilir ambalaj ürettirler,” *Anadolu Ajansı*, 2020. <https://www.aa.com.tr/tr/bilim-teknoloji/peynir-alti-suyundan-yenilebilir-ambalaj-urettirler-/1710058>.
- [19] A. Kurt and S. Gülümser, “Peynir Suyu ve Kullanım İmkanları,” no. 1, pp. 133–141.
- [20] M. Yüksel, A. Kavaz Yüksel, and H. Ürüşan, “Peynir Altı Suyunun Çeşitli Özellikleri Ve Kullanım Olanakları,” *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg.*, vol. 22, no. 3, pp. 114–125, Sep. 2019, doi: 10.17780/ksujes.565372.
- [21] M. I. González Siso, “The biotechnological utilization of cheese whey: A review,” *Bioresource Technology*, vol. 57, no. 1. Elsevier Science Ltd, pp. 1–11, Jul. 01, 1996, doi: 10.1016/0960-8524(96)00036-3.
- [22] A. Kandemir, “Peynir altı suyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımı,” Anadolu Üniversitesi, 2011.
- [23] S. Ötleş, “Gıda Endüstrisinde Atıkların Değerlendirilmesi,” İzmir, 2011. [Online]. Available: <http://eng.ege.edu.tr/otles/foodwaste-milk.tripod.com/default.htm>.
- [24] K. S. S., “Peyniraltı Suyundan Üretilen Geleneksel Peynirlerimiz,” in *II. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu*, 2009, pp. 739–742.
- [25] S. Andiç, Ö. Zorba, and Y. Tunçtürk, “Effect of Whey Powder, Skim Milk Powder and their Combination on Yield and Textural Properties of Meat Patties,” *Int. J. Agric. Biol.*, vol. 12, pp. 871–876, 2010, Accessed: May 17,

2021. [Online]. Available: <http://www.fspublishers.org>.
- [26] İ. Bakırcı and A. Kavaz, "Peyniraltı Suyunun Değerlendirilme Olanakları," no. 11, pp. 77–80, 2006.
- [27] A. Konar, "Sütçülük Artıklarının Değerlendirilmesi," in *Türkiye 4.Sütçülük Kongresi*, 1981, pp. 1–23.
- [28] F. V. Kosikowski, "Whey and Whey Foods," in *In Cheese and Fermented Milk Foods*, Brooktondale: Edwards Brothers Inc., 1982, pp. 446–469.
- [29] J. B. Królczyk, T. Dawidziuk, and B. Janiszewska-Turak, E. Sołowiej, "Use of Whey and Whey Preparations in the Food Industry-A Review," *Polish J. Food Nutr. Sci.*, vol. 66, no. 3, pp. 157–165, 2016.
- [30] O. Zorba, S. Özdemir, and H. Y. Gokalp, "Stability of model emulsions prepared using whey and muscle proteins," *Food/Nahrung*, vol. 42, no. 01, pp. 16–18, 1998.
- [31] G. Prabhu, "U.S. Whey Proteins In Processed Meats," *U.S. Dairy Export Council*, pp. 1–12, 2006, [Online]. Available: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.544.1984&rep=rep1&type=pdf>.
- [32] A. H. Dinçoğlu and M. Ardiç, "Peynir Altı Suyunun Beslenmemizdeki Önemi ve Kullanım Olanakları," Jan. 2012. Accessed: Jan. 03, 2021. [Online]. Available: <https://dergipark.org.tr/en/pub/huvfd/317259>.
- [33] A. Türkdai, "Peynir altı suyunun değerlendirilmesi," Avrasya Üniversitesi, 2017.
- [34] T. H. Ergüder, U. Tezel, E. Güven, and G. N. Demirer, "Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors," *Waste Manag.*, vol. 21, no. 7, pp. 643–650, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0956-053X(00)00114-8.
- [35] G. Mockaitis, S. M. Ratusznei, J. A. D. Rodrigues, M. Zaiat, and E. Foresti, "Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): Effects of organic loading and supplemented alkalinity," *J. Environ. Manage.*, vol. 79, no. 2, pp. 198–206, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.jenvman.2005.07.001.
- [36] H. Gannoun, E. Khelifi, H. Bouallagui, Y. Touhami, and M. Hamdi, "Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 14, pp. 6105–6111, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.12.037.
- [37] "What Is Biological Wastewater Treatment? | Fluence." <https://www.fluencecorp.com/what-is-biological-wastewater-treatment/> (accessed Jul. 06, 2021).
- [38] S. Sayed, J. van der Zanden, R. Wijffels, and G. Lettinga, "Anaerobic degradation of the various fractions of slaughterhouse wastewater," *Biol. Wastes*, vol. 23, no. 2, pp. 117–142, Jan. 1988, doi: 10.1016/0269-

- [39] J. L. R. Gutiérrez, P. A. G. Encina, and F. Fdz-Polanco, "Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 37, no. 3, pp. 271–276, Jan. 1991, doi: 10.1016/0960-8524(91)90194-O.
- [40] F. R. Hawkes, T. Donnelly, and G. K. Anderson, "Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice-cream wastewater," *Water Res.*, vol. 29, no. 2, pp. 525–533, Feb. 1995, doi: 10.1016/0043-1354(94)00163-2.
- [41] H. N. Gavala, H. Kopsinis, I. V. Skiadas, K. Stamatelatou, and G. Lyberatos, "Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor," *J. Agric. Eng. Res.*, vol. 73, no. 1, pp. 59–63, May 1999, doi: 10.1006/jaer.1998.0391.
- [42] S. V. Kalyuzhnyi, E. Perez Martinez, and J. Rodriguez Martinez, "Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors," *Bioresour. Technol.*, vol. 60, no. 1, pp. 59–65, Apr. 1997, doi: 10.1016/S0960-8524(96)00176-9.
- [43] W. Janczukowicz, M. Zieliński, and M. Debowski, "Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 10, pp. 4199–4205, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.08.077.
- [44] C. Yan, K. F. Chen, C. H. Lai, S. W. Lai, Q. Chang, and Y. P. Peng, "Photocatalytic degradation of Rhodamine B by microwave-assisted hydrothermal synthesized N-doped titanate nanotubes," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 26, no. 7, pp. 1505–1512, 2014, doi: 10.1016/j.jes.2014.05.017.
- [45] M. Rodgers, X.-M. Zhan, and B. Dolan, "Mixing Characteristics and Whey Wastewater Treatment of a Novel Moving Anaerobic Biofilm Reactor," *J. Environ. Sci. Heal. Part A*, vol. 39, no. 8, pp. 2183–2193, Dec. 2004, doi: 10.1081/ESE-120039383.
- [46] K. Yang, Y. Yu, and S. Hwang, "Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation," *Water Res.*, vol. 37, no. 10, pp. 2467–2477, May 2003, doi: 10.1016/S0043-1354(03)00006-X.
- [47] H. H. P. Fang, "Treatment of Wastewater from a Whey Processing Plant Using Activated Sludge and Anaerobic Processes," *J. Dairy Sci.*, vol. 74, no. 6, pp. 2015–2019, Jun. 1991, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(91)78371-9.
- [48] J. C. Frigon, J. Breton, T. Bruneau, R. Moletta, and S. R. Guiot, "The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 18, pp. 4156–4163, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.03.077.
- [49] A. Ebrahimi, G. Najafpour, M. Mohammadi, and B. Hashemiyeh, "Biological treatment of whey in an UASFF bioreactor followed a three-stage RBC,"

- Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 16, no. 2, pp. 175–182, 2010, doi: 10.2298/CICEQ100315025E.
- [50] M. Petruccioli, J. Cardoso Duarte, A. Eusebio, and F. Federici, “Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor,” *Process Biochem.*, vol. 37, no. 8, pp. 821–829, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0032-9592(01)00280-1.
- [51] A. Vogelpohl, “Wastewater treatment by the HCR-process,” *Acta Biotechnol.*, vol. 20, no. 2, pp. 119–128, Jan. 2000, doi: 10.1002/ABIO.370200206.
- [52] F. B. Dilek, G. K. Anderson, and J. Bloor, “Investigation into the microbiology of a high rate jet-loop activated sludge reactor treating brewery wastewater,” in *Water Science and Technology*, Jan. 1996, vol. 34, no. 5-6-6 pt 3, pp. 107–112, doi: 10.1016/0273-1223(96)00635-X.
- [53] “Coagulation and Flocculation Process Fundamentals 1 Coagulation and Flocculation.” https://www.mrwa.com/WaterWorksMnl/Chapter_12_Coagulation.pdf (accessed Jul. 06, 2021).
- [54] J. Rivas, A. R. Prazeres, F. Carvalho, and F. Beltrán, “Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation–Flocculation and Aerobic Biodegradation,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, no. 13, pp. 7871–7877, Jul. 2010, doi: 10.1021/jf100602j.
- [55] W. H. Glaze, “Drinking-water treatment with ozone Ozone is a powerful disinfectant and oxidant, but its chemical byproducts need to be better understood,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, pp. 224–230, 1987, Accessed: Jul. 06, 2021. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [56] W. H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, “The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation,” *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, Sep. 1987, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [57] C. P. Huang, C. Dong, and Z. Tang, “Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment,” *Waste Manag.*, vol. 13, no. 5–7, pp. 361–377, Jan. 1993, doi: 10.1016/0956-053X(93)90070-D.
- [58] R. C. Martins and R. M. Quinta-Ferreira, “Final Remediation of Post-Biological Treated Milk Whey Wastewater by Ozone,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 8, no. 1, Sep. 2010, doi: 10.2202/1542-6580.2310.
- [59] A. Farnet, P. Prudent, M. Cigna, and R. Gros, “Soil microbial activities in a constructed soil reed-bed under cheese-dairy farm effluents,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 14, pp. 6198–6206, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.12.026.
- [60] A. Büyükdere, “Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojileri İle Arıtılması ve Geri Kazanılması,” İstanbul Teknik Üniversitesi, 2008.

- [61] F. Lipnizki and A. Dupuy, "Food Industry Applications," in *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 1–23.
- [62] R. C. Chandan and A. Kilara, *Dairy Ingredients for Food Processing*. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2011.
- [63] E. Suárez, A. Lobo, S. Alvarez, F. A. Riera, and R. Álvarez, "Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration," *Desalination*, vol. 241, no. 1–3, pp. 272–280, May 2009, doi: 10.1016/j.desal.2007.11.087.
- [64] K. Pan, Q. Song, L. Wang, and B. Cao, "A study of demineralization of whey by nanofiltration membrane," *Desalination*, vol. 267, no. 2–3, pp. 217–221, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.09.029.
- [65] M. L. Kremer, "Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 15, pp. 3595–3605, Aug. 1999, doi: 10.1039/a903915e.
- [66] N. Borràs, C. Arias, R. Oliver, and E. Brillas, "Mineralization of desmetryne by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode," *Chemosphere*, vol. 85, no. 7, pp. 1167–1175, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.008.
- [67] A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU," *Environment International*, vol. 75, Elsevier Ltd, pp. 33–51, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.envint.2014.10.027.
- [68] O. García, E. Isarain-Chávez, S. Garcia-Segura, E. Brillas, and J. M. Peralta-Hernández, "Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Electro-oxidation and Electro-Fenton/BDD Processes Using a Pre-pilot Plant," *Electrocatalysis*, vol. 4, no. 4, pp. 224–234, Dec. 2013, doi: 10.1007/s12678-013-0135-4.
- [69] J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 36, no. 1. Taylor & Francis Group , pp. 1–84, Jan. 2006, doi: 10.1080/10643380500326564.
- [70] I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, and M. Panizza, "Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 14, pp. 8336–8367, Apr. 2014, doi: 10.1007/s11356-014-2783-1.
- [71] Y. Sun and J. J. Plgnatello, "Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV," 1993. Accessed: May 30, 2021. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

- [72] Z. Qiang, J.-H. Chang, and C.-P. Huang, "Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes," *Water Res.*, vol. 37, no. 6, pp. 1308–1319, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00461-X.
- [73] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [74] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 536–551, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [75] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, Jun. 2000, doi: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
- [76] L. V. Bora and R. K. Mewada, "Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, pp. 1393–1421, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2017.01.130.
- [77] S. N. Işık, "Fotokatalizör Özellik Gösteren Yeni Ftalosiyanin Titanyumdioksit Nanokompozitler," Yıldız Teknik Üniversitesi, 2019.
- [78] M. Lazar, S. Varghese, and S. Nair, "Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates," *Catalysts*, vol. 2, no. 4, pp. 572–601, Dec. 2012, doi: 10.3390/catal2040572.
- [79] E. Diler, "Sulu Ortamda Bulunan Azo Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi ile Parçalanması ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi," Çukurova Üniversitesi, 2010.
- [80] A. Acar, "Su ortamındaki bazı organik bileşiklerin Fotokatalitik yöntemle giderimi," Muğla Üniversitesi, 2011.
- [81] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, no. 1–2. Elsevier Ltd, pp. 33–177, Jan. 01, 2004, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [82] A. Beltrán, L. Gracia, and J. Andrés, "Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 46, pp. 23417–23423, Nov. 2006, doi: 10.1021/jp0643000.
- [83] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 4. Springer, pp. 855–874, Feb. 08, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [84] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, no. 5–8. Elsevier, pp. 53–229, Jan. 01, 2003, doi: 10.1016/s0167-5729(02)00100-0.

- [85] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 735–758, 1995, Accessed: Feb. 13, 2021. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [86] A. Yürüm, "The Synthesis of Titanium Dioxide Photocatalysts by Sol-Gel Method: The Effect of Hydrothermal Treatment Conditions and Use of Carbon Nanotube Template," Ortadoğu Teknik Üniversitesi, 2009.
- [87] J. Rawat, S. Rana, R. Srivastava, and R. D. K. Misra, "Antimicrobial activity of composite nanoparticles consisting of titania photocatalytic shell and nickel ferrite magnetic core," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 3, pp. 540–545, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.05.021.
- [88] C. Kyriaki, E. Karakitsou, and X. E. Verykios, "Effects of Altrivalent Cation Doping of TiO₂ on Its Performance as a Photocatalyst for Water," 1993. Accessed: Feb. 13, 2021. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [89] M. S. P. Francisco and V. R. Mastelaro, "Inhibition of the anatase-rutile phase transformation with addition of CeO₂ to CuO-TiO₂ system: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and textural studies," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 2514–2518, 2002, doi: 10.1021/cm011520b.
- [90] J. Zhu *et al.*, "Nanocrystalline anatase TiO₂ photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl₄ and benzyl alcohol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 76, no. 1–2, pp. 82–91, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.05.017.
- [91] C. Su, C. M. Tseng, L. F. Chen, B. H. You, B. C. Hsu, and S. S. Chen, "Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide," in *Thin Solid Films*, Mar. 2006, vol. 498, no. 1–2, pp. 259–265, doi: 10.1016/j.tsf.2005.07.123.
- [92] J. Yu, G. Wang, B. Cheng, and M. Zhou, "Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 69, no. 3–4, pp. 171–180, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.06.022.
- [93] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Harcourt Brace Jovanovich, 1990.
- [94] *,† Mingmei Wu *et al.*, "Sol-Hydrothermal Synthesis and Hydrothermally Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 5, pp. 1974–1980, 2002, doi: 10.1021/CM0102739.
- [95] B. Babić *et al.*, "Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped titanium dioxide nanopowders," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 635–640, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.07.053.
- [96] N. T. Nolan, D. W. Synnott, M. K. Seery, S. J. Hinder, A. Van Wassenhoven, and S. C. Pillai, "Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂," *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 88–94, 2012, doi:

10.1016/j.jhazmat.2011.08.074.

- [97] L. D. Than *et al.*, “Highly Visible Light Activity of Nitrogen Doped TiO₂ Prepared by Sol–Gel Approach,” *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 1, pp. 158–166, 2017, doi: 10.1007/s11664-016-4894-6.
- [98] F. M, P. A, R. B, and J. S, “Enhancing Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂ for Degradation of 4-Chlorophenol under Solar Light Irradiation,” *Iran. J. Chem. Eng.*, vol. 15, no. 5, 2018, Accessed: May 18, 2021. [Online]. Available: http://www.ijche.com/article_76690.html.
- [99] S. Velázquez-Martínez *et al.*, “Modified sol-gel/hydrothermal method for the synthesis of micro-sized TiO₂ and iron-doped TiO₂, its characterization and solar photocatalytic activity for an azo dye degradation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 359, pp. 93–101, 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.04.002.
- [100] D. Wojcieszak, M. Mazur, D. Kaczmarek, and J. Domaradzki, “Influence of doping with Co, Cu, Ce and Fe on structure and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles,” *Mater. Sci. Pol.*, vol. 35, no. 4, pp. 725–732, Dec. 2017, doi: 10.1515/msp-2017-0117.
- [101] S. Saran, G. Kamalraj, P. Arunkumar, and S. P. Devipriya, “Pilot scale thin film plate reactors for the photocatalytic treatment of sugar refinery wastewater,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 17, pp. 17730–17741, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-6964-y.
- [102] R. Li, T. Li, and Q. Zhou, “Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review,” *Catal. 2020, Vol. 10, Page 804*, vol. 10, no. 7, p. 804, Jul. 2020, doi: 10.3390/CATAL10070804.
- [103] V. Caratto *et al.*, “Different sol–gel preparations of iron-doped TiO₂ nanoparticles: characterization, photocatalytic activity and cytotoxicity,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 80, no. 1, pp. 152–159, 2016, doi: 10.1007/s10971-016-4057-5.
- [104] Y. T. Lin, C. H. Weng, H. J. Hsu, Y. H. Lin, and C. C. Shiesh, “The synergistic effect of nitrogen dopant and calcination temperature on the visible-light-induced photoactivity of N-doped TiO₂,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/268723.
- [105] K. Joseph, A. Raj, and B. Viswanathan, “Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile,” 2009.
- [106] H. He and Z. Zhou, “Electro-Fenton process for water and wastewater treatment,” <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1405673>, vol. 47, no. 21, pp. 2100–2131, Dec. 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1405673.
- [107] B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó, and S. Esplugas, “Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models,” in *Catalysis Today*, Apr. 2005, vol. 101, no. 3-4 SPEC. ISS., pp. 227–236, doi: 10.1016/j.cattod.2005.03.019.

- [108] K. Chiang, T. M. Lim, L. Tsen, and C. C. Lee, "Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 261, no. 2, pp. 225–237, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2003.11.004.
- [109] A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, and V. Singh, "Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor," *Dye. Pigment.*, vol. 68, no. 1, pp. 53–60, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.dyepig.2004.12.009.
- [110] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, and J. Wu, "Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite," *Dye. Pigment.*, vol. 77, no. 2, pp. 327–334, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2007.01.026.
- [111] F. Shahrezaei, A. Akhbari, and A. Rostami, "INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY AND ENVIRONMENT Photodegradation and removal of phenol and phenolic derivatives from petroleum refinery wastewater using nanoparticles of TiO₂," *J. homepage www.IJEE.IEEFoundation.org ISSN*, vol. 3, no. 2, pp. 2076–2909, 2012, Accessed: Jul. 10, 2021. [Online]. Available: www.IJEE.IEEFoundation.org.
- [112] D. Lu, M. Yang, P. Fang, C. Li, and L. Jiang, "Enhanced photocatalytic degradation of aqueous phenol and Cr(VI) over visible-light-driven TbxOy loaded TiO₂-oriented nanosheets," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 399, pp. 167–184, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.12.077.
- [113] C. Yuan, C.-H. Hung, H.-W. Li, and W.-H. Chang, "Photodegradation of ibuprofen by TiO₂ co-doping with urea and functionalized CNT irradiated with visible light – Effect of doping content and pH," *Chemosphere*, vol. 155, pp. 471–478, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.055.
- [114] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, and M. Bouchy, "Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process," *Dye. Pigment.*, vol. 49, no. 2, pp. 117–125, May 2001, doi: 10.1016/S0143-7208(01)00014-6.
- [115] I. Poullos and I. Tsachpinis, "Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 4, pp. 349–357, Apr. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199904)74:4<349::AID-JCTB5>3.0.CO;2-7.
- [116] G. Pedroza-Herrera, I. E. Medina-Ramírez, J. A. Lozano-Álvarez, and S. E. Rodil, "Evaluation of the Photocatalytic Activity of Copper Doped TiO₂ nanoparticles for the Purification and/or Disinfection of Industrial Effluents," *Catal. Today*, vol. 341, no. January 2018, pp. 37–48, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.09.017.
- [117] Inamuddin, "Xanthan gum/titanium dioxide nanocomposite for photocatalytic degradation of methyl orange dye," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 121, pp. 1046–1053, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.064.
- [118] N. Daneshvar, D. Salari, and A. R. Khataee, "Photocatalytic degradation of

- azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 317–322, Mar. 2004, doi: 10.1016/S1010-6030(03)00378-2.
- [119] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, and V. Murugesan, “Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4,” *Chemosphere*, vol. 46, no. 8, pp. 1173–1181, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0045-6535(01)00284-3.
- [120] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 49, no. 1. Elsevier, pp. 1–14, Apr. 20, 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- [121] A. Kaur and S. K. Kansal, “Bi₂WO₆ nanocuboids: An efficient visible light active photocatalyst for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase,” *Chem. Eng. J.*, vol. 302, pp. 194–203, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.05.010.
- [122] J. Rajesh Banu, S. Anandan, S. Kaliappan, and I. T. Yeom, “Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods,” *Sol. Energy*, vol. 82, no. 9, pp. 812–819, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.solener.2008.02.015.
- [123] M. A. Mohamed, W. N. Wan Salleh, J. Jaafar, and N. Yusof, “Preparation and photocatalytic activity of mixed phase anatase/rutile TiO₂ nanoparticles for phenol degradation,” *J. Teknol. (Sciences Eng.*, vol. 70, no. 2, pp. 65–70, Sep. 2014, doi: 10.11113/jt.v70.3437.
- [124] M. Jami, R. Dillert, Y. Suo, D. W. Bahnemann, and M. Wark, “Photoactivity of Titanium Dioxide Foams,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2018, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1155/2018/5057814.
- [125] M. Arami, N. Y. Limaee, N. M. Mahmoodi, and N. S. Tabrizi, “Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 135, no. 1–3, pp. 171–179, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.044.
- [126] S. Khameneh Asl, S. Khatib Sadrnezhaad, and M. Keyanpour Rad, “Comparative photodecolorization of red dye by anatase, rutile (TiO₂), and wurtzite (ZnO) using response surface methodology,” *Turkish J. Chem.*, vol. 36, no. 1, pp. 121–135, Jan. 2012, doi: 10.3906/kim-1104-31.
- [127] K. Y. Jung and S. Bin Park, “Anatase-phase titania: Preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 127, no. 1–3, pp. 117–122, Oct. 1999, doi: 10.1016/S1010-6030(99)00132-X.
- [128] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, “Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 19, pp. 4545–4549, May 2003, doi: 10.1021/jp0273934.

- [129] T. Suwannaruang, P. Kidkhunthod, N. Chanlek, S. Soontaranon, and K. Wantala, "High anatase purity of nitrogen-doped TiO₂ nanorice particles for the photocatalytic treatment activity of pharmaceutical wastewater," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 478, pp. 1–14, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.01.158.
- [130] A. Bendavid, P. J. Martin, Å. Jamting, and H. Takikawa, "Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition," *Thin Solid Films*, vol. 355, pp. 6–11, Nov. 1999, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00436-8.
- [131] J. Liang, X. Gao, K. Ye, Z. Fu, and K. Yu, "Preparation and Photocatalytic Property of Fe-Doped Titanium Dioxide Nanotubes," *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 931–935, 2016, doi: 10.1080/15533174.2014.989617.
- [132] A. A. Murashkina, P. D. Murzin, A. V. Rudakova, V. K. Ryabchuk, A. V. Emeline, and D. W. Bahnemann, "Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped TiO₂," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 44, pp. 24695–24703, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06252.
- [133] G. H. Safari, • M Hoseini, • M Seyedsalehi, • H Kamani, • J Jaafari, and • A H Mahvi, "Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution," doi: 10.1007/s13762-014-0706-9.
- [134] M. Miyauchi, A. Ikezawa, H. Tobimatsu, H. Irie, and K. Hashimoto, "Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ thin films," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 4, pp. 865–870, Feb. 2004, doi: 10.1039/b314692h.
- [135] Z. O. Alafif *et al.*, "Synthesis and characterization of S-doped-rGO/ZnS nanocomposite for the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol and disinfection of real dairy wastewater," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 377, pp. 190–197, May 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.04.004.
- [136] H. Xu, S. Ouyang, L. Liu, P. Reunchan, N. Umezawa, and J. Ye, "Recent advances in TiO₂-based photocatalysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 32, pp. 12642–12661, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4TA00941J.
- [137] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, and M. H. Cho, "Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 4. Royal Society of Chemistry, pp. 3000–3009, Apr. 01, 2016, doi: 10.1039/c5nj03478g.
- [138] A. Zaleska, "Doped-TiO₂: A Review," *Recent Patents Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 157–164, Nov. 2008, doi: 10.2174/187221208786306289.
- [139] Y. Shao *et al.*, "Investigation of nitrogen doped and carbon species decorated TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity by using chitosan," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 344–351, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.05.023.
- [140] S. A. Bakar and C. Ribeiro, "Low temperature synthesis of N-doped TiO₂

- [141] D. Li, F. Chen, D. Jiang, W. Shi, and W. Zheng, "Enhanced photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 390, pp. 689–695, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.149.
- [142] V. G. Gandhi, M. K. Mishra, and P. A. Joshi, "A study on deactivation and regeneration of titanium dioxide during photocatalytic degradation of phthalic acid," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 6, pp. 1902–1907, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.JIEC.2012.05.001.
- [143] J. J. Murcia, M. Hernández-Laverde, H. Rojas, E. Muñoz, J. A. Navío, and M. C. Hidalgo, "Study of the effectiveness of the flocculation-photocatalysis in the treatment of wastewater coming from dairy industries," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 358, pp. 256–264, May 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.03.034.
- [144] T. P. Yoon, M. A. Ischay, and J. Du, "Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 7, pp. 527–532, Jul. 2010, doi: 10.1038/nchem.687.
- [145] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, and A. Albini, "Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 7, pp. 1999–2011, Jun. 2009, doi: 10.1039/b714786b.
- [146] A. Jodat and A. Jodat, "Photocatalytic degradation of chloramphenicol and tartrazine using Ag/TiO₂ nanoparticles," *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 13–15, pp. 2668–2677, Apr. 2014, doi: 10.1080/19443994.2013.794115.
- [147] A. Khanna and V. Shetty K, "Solar light-driven photocatalytic degradation of Anthraquinone dye-contaminated water by engineered Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles," *Desalin. Water Treat.*, vol. 54, no. 3, pp. 744–757, Apr. 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.888681.
- [148] E. A. Mackey, P. R. Becker, R. Demiralp, R. R. Greenberg, B. J. Koster, and S. A. Wise, "Bioaccumulation of vanadium and other trace metals in livers of Alaskan cetaceans and pinnipeds," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 30, no. 4, pp. 503–512, 1996, doi: 10.1007/BF00213402.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. H.M. Moğol, M. Akgün, "Fotokatalitik İleri Arıtım ile Peynir Altı Atık Suyu Arıtımı", III. Uluslararası Şehir, Çevre ve Sağlık Kongresi, yayınlanmamış.