İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİR REAKTİF BOYA HAMMADESİ OLAN 2-NAFTİLAMİN 3,6,8-TRİSÜLFONİK ASİT (K-ASİT)'İN OZONLAMA PROSESİ İLE OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülcan BAŞAR

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİR REAKTİF BOYA HAMMADESİ OLAN 2-NAFTİLAMİN 3,6,8-TRİSÜLFONİK ASİT (K-ASİT)'İN OZONLAMA PROSESİ İLE OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gülcan BAŞAR
(501091746)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. A. Nursen İPEKOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI (İTÜ)

HAZİRAN 2011

Bugünlere gelmemde emeği geçenlere,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimin her safhasında derin bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON'a saygı, sevgi ve teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim sürecinde bilgilerini aktaran değerli hocalarım Prof. Dr. Olcay Tünay'a ve Prof. Dr. Işık KABDAŞLI'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim sürecinde mühendislik vizyonu kazanmamda payı büyük olan Prof. Dr. İlhan TALINLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite eğitim-öğretim hayatıma adını altın harflerle kazımış olan, her daim yanımda duran canım hocam Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımdaki yardımlarından ötürü Yrd. Doç. Dr. Serdar DOĞRUEL'e, Ar. Gör. Edip AVŞAR'a, Ar. Gör. Dr. Gülsüm Emel ZENGİN BALCI'a, Çevre Yük. Müh. Zeynep Kartal'a çok teşekkür ederim.

Bu tezin oluşmasında az ya da çok katkısı olan tüm Çevre Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez yazım sürecinde anlayışlarını ve desteklerini esirgemeyen başta Tomris HARMANCI'ya ve EMBİL İLAÇ SAN. LTD. ŞTİ. Üst Yönetimi'ne teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tüm öğrenim hayatım için gerek duyduğum maddi, manevi imkânı anlayış ve desteği sağlayan canım aileme minnettarım.

Tez çalışmam boyunca desteğini ve sevgisini her zaman dile getirerek beni motive eden İnşaat Yük. Müh. Enis UYSALOL'a teşekkür ederim.

Bugünlere gelirken hayatıma neşe katan, hayatımı dolduran sevgili arkadaşlarıma kucak dolusu sevgilerimle, esen kalın.

Çalışmamın bu konuyla ilgilenen herkese yararlı olmasını temenni ederim.

Haziran 2011

Gülcan BAŞAR
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Amaç 3
1.2 Kapsam 3
2. LİTERATÜR BİLGİSİ **5**
2.1 Naftalen Sülfonatlar (NS) 5
2.1.1 NS'lerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri 5
2.1.2 NS'lerin arıtma tesislerinde ve doğal su ortamlarındaki çevresel davranışları 7
2.1.3 Naftalen sülfonatların arıtılabilirlikleri 9
2.1.3.1 Naftalen sülfonatların biyolojik arıtılabilirlikleri 9
2.1.3.2 Naftalen sülfonatların kimyasal ve fizikokimyasal arıtılabilirlikleri 11
Naftalen sülfonatların kimyasal arıtılabilirliği 11
2.2 Ozon 13
2.2.1 Ozonun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri 14
2.2.2 Ozon dekompozisyonu 16
2.2.3 Ozonun suda çözünürlüğü 19
2.2.4 Ozon kimyası 20
2.2.4.1 Ozonun suya difüzyonu 20
Çift Film Teorisi 20
Hatta Sayısı 22
2.2.5 Ozonun reaksiyonları 23
2.2.6 Ozonlama prosesinin avantajları ve dezavantajları 26
2.2.7 Bilimsel literatür 27

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER 35
3.1 K-Asit (2-Naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit) 35
3.2 Ozonlama Deneyi 35
3.2.1 Ozonlama deney düzeneği 35
3.2.2 Ozonlama deneylerinin yürütülüşü 36
3.3 Analitik Yöntemler 38
3.3.1 K-Asit 38
3.3.2 KOİ 40
3.3.3 TOK 40
3.3.4 Analitik sıvı faz ozon ölçümü 41
3.3.5 pH 41
3.3.6 Gaz kromotografi - kütle spektroskofisi (GC-MS) ölçümleri 41
3.3.6.1 Sıvı faz ekstraksiyonu 42
3.3.6.2 Katı faz ekstraksiyonu 43
3.3.7 HPLC ölçümleri 44
3.3.8 İyon kromotografisi (IC) ölçümleri 44
3.3.9 Akut toksisite ölçümleri 44
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 45
4.1 Proses İçin Kütle İletim Katsayısının Hesaplanması 45
4.2 İşletim Parametrelerinin Etkileri 47
4.2.1 Reaksiyon pH'sının etkisi 47
4.2.1.1 K- Asit giderimi 48
4.2.1.2 KOİ giderimi 49
4.2.1.3 TOK giderimi 51
4.2.1.4 pH etkisinin değerlendirilmesi 53
4.2.2 Ozon dozunun etkisi 54
4.2.2.1 K-Asit giderimi 54
4.2.2.2 KOİ giderimi 55
4.2.2.3 TOK giderimi 57
4.2.2.4 Ozon dozu etkisinin değerlendirilmesi 59
4.2.3 Giriş KA konsantrasyonunun etkisi 60
4.2.3.1 K-Asit giderimi 60
4.2.3.2 KOİ giderimi 62
4.2.3.3 TOK giderimi 64
4.2.3.4 Giriş K-Asit konsantrasyon etkisinin değerlendirilmesi 65
4.2.4 H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi 66
4.2.4.1 K-Asit giderimi 67

4.2.4.2 KOİ giderimi 68
4.2.4.3 TOK giderimi 71
4.2.4.4 H_2O_2 konsantrasyonunun etkisinin değerlendirilmesi 72
4.3 Ozonla K-Asidin 2. dereceden hız sabitinin belirlenmesi 73
4.3.1 Ozonla KA'nın kararlı hal koşulunda ikinci dereceden hız sabitinin bulunması 73
4.3.2 KA'nın kompetitif hız sabitinin bulunması 75
4.4 K-Asidin Ozonla Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi 78
4.4.1 Organik oksidasyon ürünlerinin analizi 79
4.4.1.1 GC-MS ölçüm sonuçları 79
4.4.1.2 HPLC ölçüm sonuçları 84
4.4.2 İnorganik oksidasyon ürünlerin analizi 85
4.4.2.1 Nitrat ölçümü 86
4.4.2.2 Sülfat ölçümü 87
4.4.3 Organik ve inorganik oksidasyon ürünlerinin analizi 87
4.5 KA'nın Ozonla Reaksiyonu Sonucunda Toksisite Analizi 89
5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER 93
5.1 Değerlendirme 93
5.2 Öneriler 96
KAYNAKLAR 97
EKLER 103
ÖZGEÇMİŞ 127

KISALTMALAR

BOİ : Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg O_2 L^{-1})
DAD : Diode-Array Detektör
HPLC : High Performance Liquid Chromatography
ISO : International Standard Organization
k : 1. Dereceden Reaksiyon Hız Sabiti ($dk.^{-1}$)
KA : K-asit
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg O_2 L^{-1})
KOİo : Giriş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg O_2 L^{-1})
NS : Naftalen Sülfonatlar
TOK : Toplam Organik Karbon (mg C L^{-1})
GC-MS : Gaz Kromotografi- Kütle Spektrokopisi
IC : Inorganik Karbon
İOP : İleri Oksidasyon Prosesleri
NTS : Naftalentrisülfonik Asit

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Dezenfektan olarak kullanılan oksidanlar ve oksidasyon potansiyelleri 14
Çizelge 2.2: Ozonun suda çözünürlüğü (Ullmann, 1991). 15
Çizelge 2.3: Ozonun fiziksel ve bazı kimyasal özellikleri (Ullmann, 1991). 16
Çizelge 2.4: Ozonun bozunma kinetic sabit tayini için yürütülen deneysel çalışmalar (Sotelo ve diğ., 1989). 18
Çizelge 2.5: Ozonun sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmış difüzyon katsayıları (Matrozov ve diğ., 1976). 20
Çizelge 2.6: Literatür çalışmalarından elde edilen naftalen sülfonik asidin oksidasyonu sonucunda açığa çıkan yan ürünler. 33
Çizelge 3.1: KA'nın bazı özellikleri. 35
Çizelge 3.2: GC/MS işletim koşulları. 42
Çizelge 4.1: $(k_{LA})_{O3}$ katsayısının bulunması için yürütülen deneylere ait veriler (S: doygunluk değeri). 46
Çizelge 4.2: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda değişen başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresince KOİ, TOK ve ana madde giderim verimleri. 53
Çizelge 4.3: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12 'de ozon dozunun reaksiyon süresince KA, KOİ ve TOK giderim verimleri 60
Çizelge 4.4: KA model kirleticisinin değişen giriş konsantrasyonlarında 950(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 12'de reaksiyon süresi boyunca KOİ, TOK ve ana madde giderim verimleri. 66
Çizelge 4.5: KA model kirleticisinin oksidasyonu için değişen giriş H_2O_2 konsantrasyonlarında 850(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de reaksiyon süresi boyunca KOİ, TOK ve ana madde giderim verimleri 72
Çizelge 4.6: Analiz çalışmaları için numunelerin elde edildiği deneysel koşullar. ... 78
Çizelge 4.7: GC-MS okuma sonuçlarında farklı reaksiyon koşullarında yürütülen KA'nın ozonlanması sırasında oluşan oksidasyon ara ürünlerin kalitatif analizi. 81
Çizelge EK 1: Değişen işletim parametrelerinin etkilerinden pH etkisi a: pH:3, b: pH:7, c: pH:12. 103
Çizelge EK 2: Değişen işletim parametrelerinin etkilerinden ozon dozunun etkisi a: 600 mg sa^{-1}, b: 754 mg sa^{-1}, c: 920 mg sa^{-1}. 106
Çizelge EK 3: Değişen işletim parametrelerinin etkilerinden giriş konsantrasyonunun etkisi a: 125 mg L^{-1}, b: 225 mg L^{-1}, c: 450 mg $L^{-1.}$ 109
Çizelge EK 4: Değişen işletim parametrelerinin etkilerinden giriş konsantrasyonunun etkisi; a: 2 mM, b: 1,0 mM, c: 0,5 mM, d: 0,0 mM. 112

Çizelge EK 5: Zamana karşı K-asit ve sıvı faz ozon konsantrasyonları; Deneysel koşullar: K-asit: 100 mg L^{-1}; pH:3 ; Uygulanan ozon dozu: 900 mg sa^{-1} 116
Çizelge EK 6: Zamana karşı K-asidin logaritmik azalma profili, Deneysel koşullar: K-asit: 100 mg L^{-1}; pH:3 ; Uygulanan ozon dozu: 900 mg sa^{-1}..... 117
Çizelge EK 7: Zamana karşı sıvı faz K-asitve ozon konsantrasyonları, Deneysel koşullar: K-asit: 100 mg L^{-1};Fenol: 24,5 mg L^{-1} pH:3 ; Uygulanan ozon dozu: 780 mg sa^{-1} 118
Çizelge EK 8: Zamana karşı K-asidin logaritmik azalma profili, Deneysel koşullar: K-asit: 100 mg L^{-1};Fenol: 24,5 mg L^{-1} pH:3 ; Uygulanan ozon dozu: 780 mg $sa^{-1.}$ 119
Çizelge EK 9: Zamana karşı oksalik asit konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:3; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}. 120
Çizelge EK 10: Zamana karşı oksalik asit konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}..... 120
Çizelge EK 11: Zamana karşı oksalik asit konantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; H_2O_2 : 1 mM; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}..... 121
Çizelge EK 12: Zamana karşı nitrat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:3; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}. 121
Çizelge EK 13: Zamana karşı nitrat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg $sa^{-1.}$ 122
Çizelge EK 14: Zamana karşı nitrat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; H_2O_2 : 1 mM; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg $sa^{-1.}$ 122
Çizelge EK 15: Zamana karşı sülfat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:3; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}. 123
Çizelge EK 16: Zamana karşı sülfat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}. 123
Çizelge EK 17: Zamana karşı sülfat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; H_2O_2 : 1 mM; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}..... 124
Çizelge EK 18: K-asitin ozonlanması sırasında elde edilen akut toksisite (inhibisyon) değerleri, Deneysel koşullar: pH:3; K-asit: 780 mg L-1; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}. 124
Çizelge EK 19: K-asitin ozonlanması sırasında elde edilen akut toksisite (inhibisyon) değerleri, Deneysel koşullar: pH:7; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu: 750 mg sa^{-1} 125
Çizelge EK 20: K-asitin ozonlanması sırasında elde edilen akut toksisite (inhibisyon) değerleri, Deneysel koşullar: pH:7; H_2O_2 : 1 mM; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}. 125

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Ozon molekülünün yapısı. 15
Şekil 2.2: Film teorisine göre kütle transferi. 21
Şekil 2.3: Sulu çözeltide ozonun reaktifliği (Langlais ve diğ., 1991). 23
Şekil 2.4: Ozon oksidasyon mekanizması (Hoigné and Bader, 1976). 24
Şekil 2.5: Aromatik bileşiklerin ozonlanması (Langlais ve diğ., 1991). 25
Şekil 3.1: KA'nın molekül yapısı. 35
Şekil 3.2: Ozonlama deney düzeneği ve akış şeması. (1: Saf Oksijen Tüpü, 2: Ozon Jeneratörü; 3: Teflon Bağlantı Boruları; 4: Cam reaktör; 5: Difüzör; 6: Numune Musluğu, 7: %2'lik KI içeren yıkama çözeltisi). 36
Şekil 3.3: Deney düzeneğinin resmi. 37
Şekil 3.4: KA HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi. 39
Şekil 3.5: KA'ya ait standart çalışma çözeltileri HPLC kromatogramları. 39
Şekil 3.6: KA'nın KOİ kalibrasyon eğrisi. 40
Şekil 3.7: KA'nın TOK kalibrasyon eğrisi. 41
Şekil 3.8: Katı faz ekstraksiyon seti. 43
Şekil 3.9: Heidolph marka vortex cihazı. 43
Şekil 4.1: Origin 7.5 matematik programının kütle iletim katsayısı için verdiği grafikler 46
Şekil 4.2: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ değerinde 600 (±50) mg sa^{-1}ozon dozunda değişen başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresi (a) ve başlangıç KOİ değeri başına uygulanan ozon dozu boyunca (b) ana madde giderimi üzerine etkisi. 48
Şekil 4.3: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ, 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda değişen başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresi (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozu (b) KOİ giderim verimi üzerine etkisi. 50
Şekil 4.4: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ değerinde 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda değişen reaksiyon pH değerlerinde yürütülen deneysel çalışmalarda elde edilen hız sabitleri. 51
Şekil 4.5 : KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda değişen başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) TOK giderimi üzerine etkisi. 52
Şekil 4.6: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12'de ozon dozunun reaksiyon süresine (a) ve başlangıç KOİ değeri başına uygulanan ozon dozu boyunca (b) KA giderimi üzerine etkisi. 55
Şekil 4.7: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12 'de ozon giriş debisinin reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ değeri başına uygulanan ozon dozunun (b) KOİ giderimi üzerine etkisi. 56

Şekil 4.8: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12'de değişen ozon konsantrasyonlarının KOİ gideriminde esnasında hız sabitleri. 57
Şekil 4.9: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12'de ozon dozunun reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) TOK giderimi üzerine etkisi..... 58
Şekil 4.10: KA model kirleticisinin değişen KA konsantrasyonlarında 950(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 12'de reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) ana madde giderimi üzerine etkisi..... 61
Şekil 4.11: KA model kirleticisinin değişen giriş KA konsantrasyonlarında 950(±50) mg sa^{-1} dozunda pH 12'de reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) KOİ giderimi üzerine etkisi. 63
Şekil 4.12: KA model kirleticisinin değişen giriş KA konsantrasyonlarında 950 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 12'de reaksiyon süresince KOİ giderimi esnasında hız sabitleri..... 64
Şekil 4.13: KA model kirleticisinin değişen giriş KA konsantrasyonlarında 950(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 12'de reaksiyon süresine (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon doza bağlı olarak (b) TOK giderimleri. 65
Şekil 4.14: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 900(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de değişen başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) KA giderimi üzerine etkisi. 68
Şekil 4.15: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 900(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de değişen giriş H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) KOİ giderimi üzerine etkisi. 69
Şekil 4.16: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 900(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de değişen giriş H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon süresince KOİ giderimi esnasında reaksiyonun birinci dereceden hız sabitleri. 70
Şekil 4.17: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 900(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de değişen giriş H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) TOK giderimi üzerine etkisi. 71
Şekil 4.18: pH 3'de 100 mg L^{-1} KA konsantrasyonunda ve 960 mg sa^{-1} ozon uygulandığında reaksiyon süresi boyunca KA ve ozon konsantrasyonlarındaki değişim. 74
Şekil 4.19: pH 3'de 100 mg L^{-1} KA konsantrasyonunda ve 960 mg sa^{-1} ozon uygulandığında reaksiyon süresi boyunca KA konsantrasyonundaki değişimin linerizasyonu..... 74
Şekil 4.20: pH 3'de KA ve fenolün aynı konsantrasyonunda ve 850 mg sa^{-1} ozon uygulandığında reaksiyon süresi boyunca KA ve fenol konsantrasyonlarındaki değişim. 77
Şekil 4.21: KA ve fenolün linerize konsantrasyonlarının zamana karşı eğimleri. 77
Şekil 4.22: KA oksidasonu sonucunda zaman bağlı oluşan oksalik asit konsantrasyonu. 85

Şekil 4.23: KA oksidasyonu sonucu oluşan nitrat iyon konsantrasyonu. 86
Şekil 4.24: KA oksidasyonu sonucu oluşan sülfat iyon konsantrasyonu. 87
Şekil 4.25: Oksidasyon ara ürünlerin ölçümü için yürütülen deneysel çalışmalarda spesifik ozon dozuna karşı pH=3'te (a), pH=7'de (b) ve pH=7 +1 mM H_2O_2 (c)'de inhibisyon yüzdeleri. 90
Şekil 4.26: Oksidasyon ara ürünlerin ölçümü için yürütülen deneysel çalışmalarda oluşan oksalik asit konsantrasyonuna karşı pH=7'de (a) ve pH=7 + 1 mM H_2O_2 (b)'de inhibisyon yüzdeleri..... 91

BİR REAKTİF BOYA HAMMADESI OLAN 2-NAFTİL AMİN 3,6,8-TRİSÜLFONIK ASİT (K-ASİT)'İN OZONLAMA PROSESİ İLE OKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Naftalen sülfonatlar, biyolojik olarak çok zor ayrışan, polar ve hidrofilik yapılı, bu nedenle doğada taşınımı kolay olan, ticari önemi yüksek endüstriyel organik kirleticilerdir. Naftalen sülfonatlar gibi biyolojik olarak zor ayrışan, koagülasyon ve adsorpsiyon gibi kütle transferi yöntemleriyle arıtılamayan inert organik kirleticilerin sularda ve atıksularda birikim göstermesi, kimyasal oksidasyon proseslerinin kullanımını gerektirmektedir. Ozon ise, kimyasal oksidasyon uygulamalarında son yıllarda fazla rastlanan, aromatik yapı ve çift karbon bağlarına karşı oldukça seçici olan, kuvvetli bir oksidandır.

Bu deneysel çalışmada, reaktif boyar madde sentezinde kullanılan, ticari önemi yüksek bir naftalen sülfonat olması nedeniyle model kirletici olarak seçilen 2-naftil amin 3,6,8-trisülfonik asit (ticari ismi: K-asit; KA)'in sulu çözeltisinin ozonlama prosesi ile arıtımı değerlendirilmiştir. Yarı-kesikli bir ozonlama ünitesinde gerçekleştirilen deneylerde ozon için kütle iletim katsayısı (k_{La} değeri) $2{,}2 \times 10^{-2}$ s^{-1} olarak bulunmuştur. Çalışmanın birinci aşamasında, ozonlama prosesinin etkinliği (KA ile reaksiyon hızı ve KA giderim verimi), tamponla sabitleştirilmiş asidik, nötr ve bazik reaksiyon pH değerlerinde, farklı giriş K-asit konsantrasyonlarında (bununla beraber kimyasal oksijen ihtiyacı; KOİ, ve toplam organik karbon; TOK, değerlerinde), ozon dozlarında ve H_2O_2 konsantrasyonlarında incelenmiştir. Reaksiyon süresince alınan numunelerde KA, KOİ, TOK ölçümleri, hız sabiti ve spesifik ozon absorpsiyon verimi hesaplamaları yapılmıştır. En yüksek giderim kinetikleri ve verimleri, 450 mg L^{-1} giriş KOİ değeri için, 1 mM H_2O_2 konsantrasyonunda, pH 7'de ve 2,9 mg O_3 mg $KOİ_o^{-1}$ spesifik ozon dozunda yürütülen bir deneysel çalışmada, %100 KA (k: 0,1725 s^{-1}); %73 KOİ (k: 0,0397 s^{-1}) ve %53 TOK (k: 0,004 s^{-1}) olarak elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise K-asit ile ozon arasındaki bimoleküler (2. derece) hız sabiti, seçilen iki farklı yöntem ile bulunmuştur. Birincisinde, KA'in azalma gösterdiği, sızı faz ozon konsantrasyonunun ise kararlı (sabit) olmaya başladığı reaksiyon aralığında (seçilen deneysel koşullar: pH: 3; KA: 100 mg L^{-1} ve ozon dozu: 950 mg sa^{-1}) yürütülen deneyde 2. derece reaksiyon hız sabiti 20 $M^{-1}s^{-1}$ bulunmuştur. Moleküler ozonla 2. derece hız sabiti belli olan eş molar konsantrasyon değerlerinde Fenol'ün ve KA'in ozon ile kompetitif kinetik meydana getirilmesi sonucunda ise aynı deneysel koşullar için KA'in oznla 2. dereceden reaksiyon hız sabiti 76 $M^{-1}s^{-1}$ bulunmuştur. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise ön arıtılabilirlik deneyleri arasından seçilen üç farklı ozonlama prosesi için reaksiyon ara ve son ürünleri analitik olarak tayin edilmiştir. KA'in ozonla oksidasyonu sırasında meydana gelen reaksiyon ürünlerinin tayininde HPLC, GC-MS ve IC cihazları kullanılmıştır. Sadece kalitatif olarak HPLC ve GC-MS ölçümleri ile tespit edilen organik oksidasyon ürünleri arasından en fazla fenole, methoksi- fenil- oksime, benzoik asit metil estere, benzaldehide ve oksalik aside rastlanmıştır. IC kullanılarak gerçekleştirilen kantitatif ölçümlerden KA'in ozonlanması sırasında yapısından ayrılan ve okside olan amino ve sülfonat gruplarından sırası ile nitrat ve sülfat iyonlarının reksiyonun başlangıcından itibaren meydana geldiği anlaşılmıştır. Seçilen üç farklı ozonlama prosesi için organik ve inorganik oksidayon ürünlerin çeşitliliği reaksiyon süresi ilerledikçe artmıştır ve mineralizasyon ürünlerine doğru bir eğilim olduğu gözlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise seçilen üç farklı ozonlama prosesi süresince akut toksisite değişimi *Vibrio fischeri* fotobakterileriyle tayin edilmiştir. İnhibisyon değeri KA kirleticisi için ozonlama öncesi %15 iken, çalışılan tüm ozonlama prosesleri için %30 değerini aşmamakla birlikte başlangıç inhibisyon değerinin altında salınım yapmaktadır. Yapılan incelemede inhibisyon değerlerindeki salınım ile ölçümler ile tespit edilen organik ve inorganik ürünler ile bir bağlantı bulunamamıştır. Fakat seçilen ozonlama proseslerinde toksisite %30 inhibisyon değerini aşmadığından ve giderim verimleri göz önüne alındığında ozonlama arıtma alternatifi olarak önerilebilmektedir.

EVALUATION OF THE OXIDATION OF THE REACTIVE DYE INTERMEDIATE 2-NAPHTHYLAMINE 3,6,8-TRISULPHONIC ACID (K-ACID) BY THE OZONATION PROCESS

SUMMARY

Naphthalene sulfonates are biologically-difficult-to-degrade, polar and very mobile industrial organic pollutants that cannot be treated effectively by employing conventional physical, chemical and/or biological treatment processes. Increasing the amount and number of resistant organics present in water and wastewaters and the increasing demand for advanced treatment have resulted in the increasing use of chemical treatment processes. Chemical oxidation is the most effective process for the removal of organic pollutants present in water. Ozone is a selective, but at the same time powerful oxidizing agent, which is able to participate in numerous reactions with organic and inorganic compounds.

In the present study, the degradation of the recalcitrant and commerically important reactive dye intermediate and model pollutant 2-naphthylamine 3,6,8-trısulphonic acid (brandname: K-acid; abbreviated as KA) in aqueous solution by ozone in a semi-batch reactor (average mass transfer coefficient k_{La} determined as $2{,}2 \times 10^{-2}$ s^{-1}) was studied under different operational conditions (applied ozone dose, initial KA concentration and pH). Ozonation performance was examined by following KA, COD and TOC removals as well as specific ozone absorption rates. The effect of H_2O_2 addition at varying concentrations was also investigated. The experimental results of the study indicated that ozonation most effectively removed KA (100%; abatement rate coefficient: 0,1725 s^{-1}), COD (73%; abatement rate coefficient: 0,0397) and TOC (53%; abatement rate coefficient: 0.004) at a specific ozone dose of 2,9 mg O_3/ mg COD_o and pH 7 in the presence of 1 mM H_2O_2. Keeping all other operational parameters constant, the rate of KA degradation increased with increasing pH and decreased with increasing KA concentration. The obtained findings revealed that KA degradation with ozone was a kinetically (chemically)-

controlled reaction. In the second part of this work, at pH 3, where the direct molecular ozone reaction is dominant, the second-order rate constants for the reaction between KA and molecular ozone (experimental conditions: KA: 100 mg L^{-1}; Ozone dose: 950 mg h^{-1} were determined as 20 M^{-1} s^{-1} by applying steady-state aqueous ozone condition. For the same purpose, competition kinetics were employed for the reaction of phenol, of which the 2^{nd} order reaction rate constant with molecular ozone is known, and KA with ozone under the aforementioned experinmental conditions. With this approach, the second-order reaction rate constant was found as 76 M^{-1} s^{-1}. In the third part of the study, reaction products formed during ozonation of aqueous KA at three different selected process conditions were identified via qualitative HPLC, GC-MS and quantitative IC analysis. The common and major organic ozonation intermediates were obtained as methoxy phenyl oxime, benzaldehyde, phenol, benzene and oxalic acid under all studied ozonation conditions. Continuous nitrate and sulfate evolution was observed as a consequence of the abrupt release and subsequent oxidation of amino-and sulphonate functional groups present in the KA structure. The number and amount of reaction products was most intensive for ozonation at pH 7; 450 mg L^{-1} COD at an ozone dose of 750 mg h^{-1} and in the presence of 1 mM H_2O_2. In the last part of this study, acute toxicity changes during oxidation of aqeuous KA with different ozonation processes was examined with the marine photobacteria *Vibrio fischeri*. During ozonation of the originally slightly inhibitory KA and increase in luminescence inhibition to around 15% was observed for all studied ozonation processes. Organic and inorganic intermediates concentration and variation were increased during reaction period for each selected ozonation processes. However the observations were not related between inhibition and intermediates for each other.

1. GİRİŞ

Naftalen sülfonatlar (NS), pek çok endüstriyel kimyasalın (ıslatıcıların, yumuşatıcıların, asit donörlerin, iyon tutucuların, reçinelerin) yapısında bulunan ve söz konusu kimyasala suda çözünürlük özelliği kazandıran aromatik yapılı polar bileşiklerdir (Lange ve diğ., 1998; Tan ve diğ., 2005). NS, tekstil endüstrisinde çok yoğun olarak elyaflara uygulanan azo boyar maddelerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadırlar. NS'a suda yüksek çözünürlük ve polar yapı kazandıran elektron çekici sülfonat fonksiyonel grubu (SO_3H^-), aynı zamanda söz konusu bileşiklerin oksidasyon (elektrofilik) reaksiyonlarına karşı fazla direnç göstermelerine neden olmaktadır (Arslan-Alaton ve diğ., 2009a). Bundan dolayı, NS'lardan bazıları gerek biyolojik olarak zor ayrışan gerekse kimyasal olarak zor oksitlenebilen tamamen inert yapıya sahip organik maddeler olarak bilinmektedirler (Zerbinati ve diğ., 1997; Alonso ve diğ., 2005). Hidrofilik yapıları nedeniyle, faz transferine dayanan adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon gibi konvansiyonel arıtma yöntemleri NS'ın arıtımında yeterli bir giderim sağlayamamaktadır (Lange ve diğ., 1998; Tan ve diğ., 2005). NS etkin bir şekilde giderilememeleri nedeniyle atıksu arıtma sistemlerinden genellikle önemli yapısal bir değişikliğe uğramadan çıkarlar ve doğal alıcı ortamda birikirler. Öte yandan amino fonksiyonel grubu içeren NS, anoksik koşullarda potansiyel kanserojen özellik taşıyan aromatik aminlere dönüşebilmektedirler (Işık ve Sponza, 2004). Sıralanan b nedenlerden dolayı NS'ın etkin arıtımı için alternatif ileri arıtma tekniklerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır.

Dünya genelinde geçerli olan yasal düzenlemeler ve kısıtlamalar çerçevesinde yapıları gereği toksik ve/veya inert özellik gösteren NS gibi organik kirleticilerin alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce etkin arıtımlarının gerçekleştirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir (COM, 2001).

Avrupa'daki akarsu ve yüzey sularında naftalen sülfonatların ng L^{-1}-µg L^{-1} gibi saptanabilir seviyelerde olduğu anlaşılmıştır. Ancak endüstriyel atıksu arıtma tesislerindeki gerçek konsantrasyonları µg L^{-1}-mg L^{-1} gibi oldukça yüksek aralıktadır (Tan ve diğ., 2005).

Çevre şartlarında bozunmadan kalabilen toksik organik maddelerin bir takım işlemlerden geçirilerek zararlı atık şekline dönüştürülmesi ekolojik döngü ve denge açısından zararlıdır. İleri oksidasyon işlemleri (İOP) suda mevcut kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan ve prensip olarak hidroksil radikali üretimine dayalı olan yükseltgeme yöntemlerinin genel adıdır. Hidroksil radikalleri oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine, kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasına, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasına sağlamaktadırlar (Legrini ve ark., 1993). Aromatik halka içeren boya moleküllerine kimyasal oksidasyon işlemleri uygulanması sonucu bu aromatik halkalar kırılır. Bu yolla atık sulardaki parçalanmaya uğramayan boyarmaddelerin giderimi sağlanmış olur. En çok bilinen ve en etkili ileri oksidasyon prosesleri ozonlama, ozon-UV ya da ozon-H_2O_2 kombinasyonu, Fenton, Foto-Fenton prosesi ve TiO_2 fotokatalizi gibi heterojen ileri oksidasyon prosesleri olup her birinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları vardır (Legrini ve diğ., 1993; Perez ve diğ., 2002). Kimyasal oksidasyon yöntemlerinden ozon ile oksidasyon zehirlilik ve birikicilik özelliğine sahip istenmeyen bileşiklerin giderilmesi amacıyla tercih edilmektedir. Ancak kimyasal oksidan olarak kullanılan klor (Cl_2), klordioksit (ClO_2), ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve permanganatın (MnO_4) uygulanması esnasında oluşacak yan ürünler ve oksidasyon kapasiteleri uygulama esnasında sınırlayıcı bir etki yapmaktadırlar. Klor gazından 1,52 kat daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ozon gazının oksidasyon potansiyeli 2,07 eV'tur. Bu nedenle organik bileşiklerin çoğunu parçalayabilmekte ve ozon molekülü ile sulu çözeltide oluşan OH radikalleri boya moleküllerinin yapısını oluşturan aromatik halkaları açabilmektedir (Muthukumar ve Selvakumar, 2004). Ozonlama prosesi sonucunda CO_2 ve H_2O gibi oksidasyon son ürünlerinin oluşması tam olarak gerçekleşememekte ve kısmi oksidasyon prosesi sonucunda ise, organik asitler, aldehitler ve ketonlar oluşmaktadır (Gerald, 1994). Teorik olarak, ozon gazı organik ve inorganik maddeleri en üst oksidasyon kademesine okside edebilmesine rağmen moleküler secicilik ve bozunma hızları önem taşımaktadır. Ozon oksidasyonu sonucunda açığa çıkan ürünler oksitlenen maddeye göre farklılık gösternektedir. Ozonun seçici reaksiyonu, özellikle biyolojik ayrışmayı güçleştiren molekül yapılarını parçalamaktadır. Meydana gelen reaksiyon ürünleri, ozonla daha fazla okside olmaktadır. Buna karşın çoğu

oksidasyon ürünü, başlangıca oranla biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilir hale dönüşmektedir (Ölmez ve diğ., 2006).

Ozonlama prosesi; su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon, renk ve koku oluşturma, istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi ve daha sonraki arıtma işlemleri için uygun hale getirilmesi amacıyla da uygulanmaktadır. Kimyasal oksidasyonun su ve atıksu arıtımında baslıca uygulamaları arasında demirin, manganın, organik bileşiklerin, mikroorganizmaların, rengin, tat ve kokunun, siyanürün, sülfürün ve amonyağın giderilmesi sayılabilmektedir (Muthukumar ve Selvakumar, 2004; Alaton ve diğ., 2002; Sevimli ve Sarıkaya, 2002, Lin ve Liu, 2003, Konsowa, 2003, Hsu ve diğ., 2001, Zhang ve diğ., 2004).

1.1 Amaç

Bu çalışmada amaç, tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan, ticari önemi büyük ve üç sülfonat grubuna sahip olması nedeni ile polaritesi yüksek ve oksidatif reaksiyonlara en fazla direnç gösteren naftalen sülfonatlardan K-Asidin ozonlama prosesi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi böylelikle prosese etki eden reaksiyon pH değeri ve giriş KOİ değerinin, uygulanan farklı ozon dozlarının ve başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının proses giderim verimi üzerine etkilerinin belirlenmesidir. İkinci adım olarak, yürütülen deneysel çalışmaların birinci dereceden hız sabitlerinin bulunması ve değerlendirilmesinin yapılmasıdır. Bir diğer yürütülen kinetik çalışma ise KA ile ozon arasındaki ikinci dereceden hız sabitinin bulunmasıdır. Deneysel çalışmanın son adımında ise amaç seçilen ozonlama deneylerinde K-Asidin ozon ile oksidasyonu sırasında ve sonrasında oluşan ürünlerin GC-MS, HPLC ve IC cihazlarında tespit edilmesi ve arıtılmış/arıtılmamış K-Asit çözeltilerinde toksisite çalışmalarının yürütülmesidir.

1.2 Kapsam

Bu çalışma kapsamında, tekstil azo boyar maddesi üretiminde sıklıkla ham madde olarak kullanılan ticari naftalen sülfonatlardan K-Asit'in sulu çözeltisinin ozonlama prosesi ile arıtılabilirliğidir. K-Asidin model kirletici olarak seçilmesinin nedeni bu bileşiğin kimyasal ve biyokimyasal oksidasyonunun ve ayrışmasının zor olmasıdır. Ozonlama prosesi ile arıtılabilirlik çalışmaları, K-Asidin ilgili atıksularda rastlanabilecek konsantrasyonları (birkaç yüz mg L^{-1} mertebelerinde) göz önünde

tutularak hazırlanan numuneler üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. K-Asidin arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla seçilen ozonlama prosesi ile yürütülen deneysel çalışmalarda; asidik, nötr ve bazik olmak üzere seçilen sabit reaksiyon pH değerlerinde (3, 7, 12), K-Asidin ilgili atıksularda rastlanabilecek konsantrasyonları göz önünde tutularak seçilen giriş kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonlarında (125, 225, 450 mg L^{-1}) ve farklı ozon dozajlarında (600, 750, 1000 mg O_3 sa^{-1}) yürütülmüştür. İncelenen proses parametrelerinin arıtma verimi üzerine etkilerinin değerlendirilmesi K-Asit, KOİ ve toplam organik karbon (TOK) parametrelerinde giderim yüzdeleri hesaplanarak yapılmıştır. Ön arıtılabilirlik ozonlama çalışmalarında yürütülen deneylerde birinci dereceden hız sabitlerinin belirlenmesi için hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca KA-ozon biyomoleküler hız sabitinin tespiti için 100 mg L^{-1} KA konsantrasyonda ve 950 mg O_3 sa^{-1} ozon dozunda pH 3'te deney yürütülmüş ve biyomoleküler hız sabiti hesaplanmıştır. Fenol referans maddesi kullanılarak KA'nın ozon ile kompetitif hız sabitinin bulunması için çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen birinci ve ikinci dereceden hız sabitleri ile kinetik değerlendirme yapılmış, hız sınırlayıcı adımlar belirlenmiştir. K-Asidin ozon oksidasyonu sırasında ve sonrasında oluşan ara ve son ürünlerin tespiti için seçilen belirli proses uygulama koşullarında; reaksiyon pH değeri 3 ve 7; giriş KOİ konsantrasyonu 450 mg L^{-1}, ozon dozu 750 mg O_3 sa^{-1} ve H_2O_2 konsantrasyonu 1 mM olarak seçilmiştir. Oksidasyon ara ve/veya son organik ürünlerinin tespitinde Gaz Kromotografisi/ Kütle Spektroskopisi (GC/MS) ve High-Performance Liquid Chromatography (HPLC); inorganik ürünlerin tespitinde ise İyon Kromotografisi (IC) kullanılmıştır. Analizler için numune ön hazırlama işlemleri çerçevesinde çeşitli ektraksiyon çalışmaları (sıvı-sıvı, katı faz) yürütülmüş ve ekstraksiyon için en uygun solventin seçiminde farklı solventler kullanılarak en yüksek ekstraksiyon veriminin sağlanması yönünde araştırmalar yapılmıştır. Tespit edilen ara/son ürünlerde fotobakteriler ile toksisite çalışmaları yürütülmüş, oluşan ürünler ile inhibisyon arasında bir ilişki kurgulanmaya çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1 Naftalen Sülfonatlar (NS)

2.1.1 NS'lerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri

NS, sülfonlanmış azo boyarmaddeler, optik ağartıcı, ıslatıcı, pestisit, iyon değiştirici reçine, ilaç vb. kimyasal maddelerin üretiminde hammadde olarak çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Redin ve diğ., 1999; Tan ve diğ., 2005). Özellikle tekstil endüstrisi azo boya üretiminde ekonomik açıdan önemleri çok büyüktür. Hindistan ve Çin azo boya hammaddelerinin en büyük sağlayıcılarıdır (URL-1) ve küresel boya endüstrisi bu iki ülkedeki naftalen sülfonat üretimi hızına bağlıdır (CPP, 2002; URL-2; URL-3). Son yıllarda KA gibi önemli NS'ın üretimine, çevresel problemlere neden olduğu için bu ülkelerde sınırlama getirilmiştir (URL-4). Bu gelişme azo boya hammaddesi fiyatlarında önemli bir artışla sonuçlanmıştır. Sülfonlanmış aromatik aminlerin en önemli kirletici kaynaklarını sülfonlanmış azo boyar madde üreten ve tekstil terbiye işlemleri gerçekleştiren fabrikaların kanalizasyona veya alıcı ortama deşarj ettikleri atıksular oluşturmaktadır. Boyar madde içeren atıksuların deşarjı olumsuz estetik kirliliğe neden olmakla kalmayıp, parçalanmalarıyla oluşan sülfonlanmış aromatik aminler de toksik ve hatta kanserojenik olma potansiyeline sahip ürünlerin oluşumuna sebebiyet vermektedir. Aynı zamanda, sülfonlu aromatik aminler düşük lipofilik özellikleri nedeniyle sülfonlanmamış analoglarına kıyasla daha az tehlikelidirler (Jandera ve diğ., 2001; Alonso ve diğ., 2005). NS'ın ve bunların ayrışma ürünlerinin sucul ekosistemdeki ve biyolojik arıtma ünitelerindeki davranışları halen araştırmaya açık bir alandır, çünkü mühendislik sistemleri ve doğal ortamda bulunma ve parçalanma özelliklerine günümüze kadar yeterli ilgi gösterilmemiştir (Jandera ve diğ., 2001). Bu bileşiklerin en az bir sülfonlanmış grubun varlığı ile suda yüksek çözünürlük ve taşınabilirlik kazandıkları bilinmektedir (Jandera ve diğ., 2004; Tan ve diğ., 2005). Bundan dolayı farklı endüstriyel proseslerde üretim ve kullanımlarının ardından NS sucul çevreye kolayca deşarj edilirler ve biyoçamur veya sedimentlerde önemli miktarlarda tutulmazlar (Zerbinati ve diğ., 1997). Avrupa'daki nehirler ve yüzey sularında konsantrasyonları 20-100 ng

L^{-1} değerlerindedir (Tan ve diğ., 2005). Ancak endüstriyel atıksu arıtma tesisleri ve bu kimyasallarla beslenen endüstriyel atıksuları içeren arıtma sistemlerindeki gerçek konsantrasyonları mg L^{-1}- μg L^{-1} mertebelerine ulaşmaktadır (Tan ve diğ., 2005). Geleneksel yöntemle arıtılmış çıkış sularında 3-30 mg L^{-1} naftalen sülfonat ölçülmüştür (Altenbach ve Giger, 1995; Song ve diğ., 2003).

NS'ın kamuya ait kanalizasyonlara karışan ana kaynağı tekstil üretim tesislerindeki tekstil yıkama faaliyetlerinde kullanılan yüksek konsantrasyonlardır. Örneğin, polyester boyama prosesinde dispersiyon maddesi olarak kullanılan naftalen sülfonat konsantrasyonu 500-1.500 mg L^{-1} aralığındadır ki bu değer toplam tekstil (boyahane) endüstrisi atıksuyuna 50-50 mg L^{-1} aralığında yansımaktadır. NS'ın farklı kumaş hazırlama aşamalarında ıslatıcı olarak kullanıldığı da göz önünde bulundurulursa, biyolojik olarak parçalanamayan ve/veya yavaş parçalanan naftalen sülfonat konsantrasyonları 500-1.000 mg L^{-1} mertebelerine çıkmaktadır. Öte yandan, sülfonlanmış fonksiyonel gruplara sahip kalıntı boyaların konsantrasyonları ise 10-50 mg L^{-1} mertebelerini aşmamaktadır. Bu nedenle NS'ın ana kaynakları azo boya öncüleri (azo boya sentezi atıksuları) ve yardımcı boya kimyasalları (tekstil endüstrisi atıksuları)dır. Azo boyar maddeler Türkiye'de atıksu deşarj limitlerinde yer almasa da 20.03.2011 tarih ve 27880 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan 'Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik' ile azo renklendiriciler/ azoboyalar, fitalatlar, tris (2,3 dibromopropil) fosfat ve tris(aziridinil) fosfinoksit kullanımına veya piyasaya arzına kısıtlama getirilmiş olup, kısıtlama koşulları yönetmelikte yayımlanmıştır. Yönetmeliğe göre eşyalarda ya da bunların boyanmış kısımlarında 30 mg kg^{-1} (% 0,003 ağırlıkça) değerinin üzerinde serbest bırakabilen azoboyalar, insan cildi ve oral yolla doğrudan ve uzun süreli temas edebilecek tekstil ve deri eşyalarında kullanılamayacağı belirtilmiştir.

z

2.1.2 NS'lerin arıtma tesislerinde ve doğal su ortamlarındaki çevresel davranışları

Naftalen sülfonatlarda en az bir sülfonlanmış (SO_3H^-) grubun bulunması, suda oldukça fazla çözünmelerine neden olur ve doğada dolaşımlarını kolaylaştırır. Bundan dolayı, farklı endüstriyel işlemlerde kullanılması ve üretilmesinden sonra, naftalen sülfonatlar kolaylıkla suya geçebilmektedir fakat biyolojik çamur ya da sedimentlere önemli derecede sorblanmamaktadır (Zerbinati ve diğ. , 1997). Yapılan araştırmalar sonucunda boyama proseslerinde kullanılan sülfonlu reaktif boyaların %50-90'nın harcandığı, %5-10'unun atıksuya karıştığı tahmin edilmektedir (O'Neill ve diğ., 1999). Son zamanlarda yapılmış birkaç araştırmada, naftalen sülfonatların anaerobik koşullarda ayrışmadıkları, aerobik ortamda ise sadece söz konusu bileşiklere aklime olmuş aşı kullanıldığında bazı sülfonat türlerinin ayrışabildikleri bulunmuştur. Örneğin, atıksularını ikincil (biyolojik) arıtmadan sonra Ren gibi oldukça kirlenmiş nehirlere deşarj eden evsel nitelikli atıksu arıtma tesislerinden elde edilen arıtma çamurları ile inoküle edilen biyolojik arıtma sistemlerinde etkin mikrobiyal aktivite sağlanmış ve sülfonlanmış benzen sülfonik asit türevleri arıtılabilmiştir (Tan ve diğ., 2005). Aynı başarı, naftalen sülfonatlarda elde edilememiştir. Aerobik şartlarda yapılan testler bu bileşiklerin yalnızca bazı spesifik türler tarafından karbon kaynağı olarak kullanılabildiğini göstermiştir. Ancak bu spesifik türler söz konusu bileşiklerin sadece bazılarını substrat kaynağı olarak kullanabilmiştir (Tan ve diğ., 2005). Söz konusu çalışmalarda reaktörde bekleme süreleri ve biyokütle konsantrasyonu yüksek tutulmuştur. Kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabildiği bilinen lineer alkil benzen sülfonatların aksine, uzun alkil zincirlerine sahip olmayan diğer aromatik sülfonatların dirençli olduğu rapor edilmiştir (Alonso ve diğ., 2005).

Naftalen sülfonatlardan özellikle polar olanlarının biyolojik olarak parçalanabildiği ve parçalanmanın yapıda bulunan sülfonat gruplarının miktarı ile bağlantılı olduğu raporlanmıştır. Mikrobiyal parçalanmaya karşı çoğunun dirençli olmasına rağmen, bu bileşiklerden polar ve asidik olanlarının bazıları mikroorganizmalar tarafından modifiye edilebilmektedir. Tek sülfonlu aromatik bileşikler ya da ilave metil grubu içeren bileşikler, kolaylıkla parçalanabilir. Fakat, nitro, hidroksil amino ya da ilave sülfonat gruplarının varlığı, aromatik sülfonatların parçalanmasını güçleştirmektedir.

Dahası, bazı çalışmalar naftalen sülfonatların akarsularda 60 μg L^{-1}'ye ulaştığını ve biyolojik arıtma ve aktif karbon adsorpsiyonu ile yüksek polaritelerinden dolayı tamamen giderilemediklerini göstermektedir (Alonso ve diğ., 2005).

Yakın zamanda yapılan çalışmalar, atıksularda ve alıcı su ortamlarında hiçbir yapısal değişikliğe uğramadan kalan, aktif çamur arıtımı, bazen de kimyasal çöktürme ya da koagülasyon/flokülasyon gibi geleneksel arıtma yöntemleri ile geliştirilen arıtım kombinasyonun, çok sülfonlanmış forma sahip olan bu bileşiklerin giderilmesinde yetersiz olduklarını kanıtlamışlardır (Lange ve diğ., 1998). Bazı durumlarda bu bileşiklerin indirgenmiş formları, orijinal formlarından daha ciddi çevre sorunlarına sebep olmaktadır. Sülfonlanmış aromatik aminler, anaerobik koşullar altında azo boyar maddelerden ve naftalen sülfonatlardan oluşmaktadır (Tan ve diğ., 2005). Bu sülfonlanmış aromatik aminlerin birçoğunun toksik, mutajenik ve/veya kanserojenik olduğu düşünülürse; sülfonlanmış azo boyarmaddelerin, naftalen sülfonatların ve bunların anaerobik parçalanma ürünlerinin alıcı ortamlara deşarjının ciddi ekotoksikolojik sonuçları vardır (Tan ve diğ., 1999).

Naftalen sülfonatlar düşük akut biyolojik toksisite gösterse de ne mutajenik ne de kanserojenik etkiye sahiptir. Bu bileşiklerin çevredeki dirençlerini ve hareketliliklerini sudaki yüksek çözünürlük ve düşük oktanol-su dağılım katsayısı gibi fizikokimyasal özelliklerine bağlamak mümkündür (Lange ve diğ., 1998; Li ve diğ., 2006). Sülfonlanmış fonksiyonel grupların aktif olmayan doğasına bağlı olarak, alkil sülfonatlar, mikrobiyal parçalanmayı içeren elektrofilik reaksiyonlara karşı oldukça düşük bir tepkiye sahiptir. Alonso ve diğerleri (2005), evsel nitelikli atıksu arıtma tesisinin ön arıtma (fiziksel) ve biyolojik arıtma ünitelerinden gelen akımlardan naftalen sülfonatların (NS) ve benzen sülfonatların (BS) izlenmesi ve toksitelerinin karşılaştırılması başlıklı çalışmalarında bu bileşiklerin Vibrio fisheri (Photobacterium phosphoreum) üzerindeki biyoluminesans (biyoparlaklık) inhibisyon etkisini araştırmışlardır. Seçilen kirleticilerin karışım ve saf çözeltileri test edilmiştir. Aromatik sülfonik asitlerin pek çoğunun sadece ön arıtma ile giderilemediği, bazı naftalen sülfonatlarınsa biyolojik arıtma aşamasında giderildiği kaydedilmiştir. Ancak bu bileşiklerin pek çoğunun ön arıtmayı müteakip biyolojik arıtma ile de arıtılamadığı kaydedilmiştir. Ön arıtmaya tabi tutulan atıksu toksisitesinde iyileşme gözlenmezken biyolojik arıtmadan gelen atıksuyun inhibisyon etkisinin azaldığı kaydedilmiştir.

BS ve NS bu bakteri üzerindeki inhibisyon etkileri mg L^{-1} seviyelerinde ve konsantrasyon değişimiyle doğru orantılı olarak belirlenmiştir. Naftalen sülfonatlara kıyasla benzen sülfonatların daha düşük konsantrasyonları için inhibisyon etkisi görüldüğü kaydedilmiştir. Bu bileşikler arasında sinerjistik ya da antagonistik bir etkinin olup olmadığını anlamak amacıyla karışım çözeltilerde yapılan testlerde bu tür etkiler görülmediği belirtilmiştir. Sülfonlanmış aromatik bileşiklerin aerobik şartlardaki ayrışabilirliklerine ilişkin literatürde yer alan bilgiler oldukça kısıtlıdır (Stolz, 2001). Bu bileşiklerin su ortamındaki akıbetleri hakkında genel bilgiler de henüz yeterli değildir ve bu durum konuyu araştırmaya açık kılmaktadır (Reemtsma, 1996). Naftalen sülfonatlar zayıf akut toksisitelerine ve kanıtlanmış mutajenik ya da kanserojen etkilerinin olmamasına rağmen fiziksel ve kimyasal (yüksek hidrofilik yapı, düşük oktanol-su dağılım katsayısı) özellikleri dolayısıyla ayrışmaya dirençli ve çevrede taşınma potansiyeli yüksek maddelerdir. Bu nedenle arıtılabilirliklerine yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemlerinde kısmen ayrışabilen bileşiklerin dirençli yapıları nedeniyle dönüşümlerinin oldukça yavaş gerçekleştiği ve reaktördeki bekleme sürelerinin uzun tutulması gerektiği bilinmektedir. Membran biyoreaktörlerde ve biyofilm reaktörlerinde yüksek biyokütle konsantrasyonunda ve yüksek çamur yaşlarında nispeten hızlı ayrışma sağlandığı da belirlenmiştir. Atıksularda biyolojik ayrışmaya dirençli veya yavaş ayrışan sülfonlanmış bileşiklerin arıtımını amaçlayan hava biyofilm-hava köprüsü süspansiyon prosesi (biofilm airlift suspension-BAS) ile yüksek giderim verimi sağlandığı kaydedilmiştir. Ancak bu sistemlerde önemli miktarlarda çamur oluşumu göz ardı edilemeyecek bir dezavantajdır (Fitch ve diğ., 1998).

2.1.3 Naftalen sülfonatların arıtılabilirlikleri

2.1.3.1 Naftalen sülfonatların biyolojik arıtılabilirlikleri

Atıksular, hammadde olarak kullanılan ya da üretilen bazı kimyasal maddelerin üretimi sonucunda benzen, naftalen sülfonatlar gibi organik sülfonatları içerebilmektedir.

Bu zenobiyotik bileşiklerin birçok durumda nadiren biyolojik olarak arıtılabilmesine rağmen, atıksu arıtımında biyolojik olarak parçalanmaya dirençli olmalarından bu bileşikler genellikle kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemler kullanılarak uzaklaştırılabilmektedir. Altenbach, B. 2006'da tekstil son işlemlerini içeren evsel atıksulardaki bazı benzen ve naftalen sülfonatların davranışlarını ve akıbetlerini incelerken, evsel atıksu arıtma sistemlerinin bazı zenobiyotik endüstriyel sülfonatları parçalayabilecek kapasiteye sahip olduğunu belirtmiştir (Nicolellea ve diğ., 2007).

Sülfonlanmış aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanabilirliği konusunda bu bileşiklerin çoğunun biyolojik olarak kolay kolay parçalanmadığı ve sadece kısmen parçalanmanın gerçekleştiğini belirten literatür bilgileri sınırlıdır (Rieger ve diğ., 2002; Razo-Flores ve diğ. 1996).

Kölbener ve diğerleri (1994) yaptıkları çalışmada, 3-nitrobenzensülfonat (3-NBS) ve 3-aminobenzensülfonat (3-ABS) bileşiklerinin damlatmalı filtre ile biyolojik olarak arıtılabilirliğini incelemişlerdir. 4 evsel atıksu arıtma tesisinden elde edilen aktif çamur numunelerinden hiçbiri 3-NBS ya da 3-ABS'yi parçalayamamıştır. Buna karşın tekstil endüstrisi atıksularını arıtan iki atıksu arıtma tesisinden elde edilen çamur numunelerinin 3-NBS ve 3-ABS'yi biyolojik olarak tamamen arıtabildiği bulunmuştur. Çamur yaşının ve biyoreaktör içindeki biyokütle konsantrasyonunun artırılmasıyla biyolojik proseslerin parçalama performansında iyileşme sağlanabilir. Yüksek biyokütle konsantrasyonu ve uzun biyokütle alıkoyma süresiyle membran biyoreaktör (MBR) ve biyofilm reaktörler ile geleneksel aktif çamur ünitelerinden çok daha fazla verim elde edilebildiği bulunmuştur. Örneğin, MBR kullanılarak laboratuvar koşullarında deneysel olarak elde edilen veriler, bu arıtım tipinin 1,6- ve 2,7-naftalen-2-sülfonat ve benzothiazole-2-sülfonat bileşiklerinin gideriminde yüksek verimler elde edildiğini göstermiştir (De Wever ve diğ., 2007).

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında aerobik ve anaerobik arıtım yöntemleri ya birlikte ya da ayrı ayrı kullanılmaktadır. Azo boyarmaddelerin ortalama %10 maksimum olarak ta %30'u aerobik biyokütle üzerine adsorblanabilmektedir. Aerobik arıtım, azo boyarmadde içeren tekstil atıksularından renk gideriminde etkili değildir. Tek başına anaerobik arıtım, tekstil endüstrisi atıksularından KOİ uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir ve aerobik arıtmayla kıyaslandığında, düşük çamur oluşumu ve düşük enerji ihtiyacı bakımından daha avantajlıdır.

Co-metabolizma ya da özel olmayan enzimlerle anaerobik solunum için elektron alıcısı olarak davranıldığında, azo boyarmaddeleri içeren atıksulardan anaerobik olarak renk giderimi, aromatik aminleri oluşturarak giderilmektedir. Bu nedenle, değişken bir karbon kaynağı gerekmektedir. Oluşan aminler, anaerobik olarak parçalanmaya dirençli olabilirler fakat aerobik olarak parçalanabilirler. Anaerobik arıtım % 97 renk giderimi ve % 60 KOİ giderimi sağlarken, aerobik arıtım aromatik aminleri uzaklaştırdığı da düşünülerek % 30 daha fazla KOİ giderimi sağlamaktadır (O'Neill ve diğ., 1999).

Yapılan bir çalışmada topraktan izole edilen bazı bakteri ve mantar suşlarının sülfonlanmış aromatik bileşiklerin varlığındaki aktiviteleri gözlenmiş ve ortamda başka kükürtlü bileşik yoksa söz konusu bileşikleri kükürt kaynağı olarak kullandıkları tespit edilmiştir (Steinitz, 1981).

Aerobik koşullar altında, bazı aril sülfonatlar parçalanabilmekte ve karbon ve/veye enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir. Ancak bu bakteri izolatları oldukça dar substrat aralığına sahiptirler, bundan dolayı farklı sülfonat bileşiklerinin sınırlı sayıda parçalanabildiği bulunmuştur (Stolz, 1999; Stolz ve diğ., 2001).

2.1.3.2 Naftalen sülfonatların kimyasal ve fizikokimyasal arıtılabilirlikleri

Naftalen sülfonatların kimyasal arıtılabilirliği

- **Fenton ve elektro-Fenton prosesleri**

Swaminathan ve diğerleri (2003) yaptıkları çalışmada H-Asit (HA) ve iki ticari boyanın (Red M 5B and Blue MR) Fenton prosesiyle mineralizasyonlarını incelemişlerdir. Maksimum ayrışma için optimum koşullar pH=3, Fe^{2+} = 10–25 mg L^{-1} ve H_2O_2= 400-500 mg L^{-1} olarak bulunmuştur. 250 mg L^{-1} H-Asit konsantrasyonunda tam KOİ giderimi için temas süresinin 120 dakikaya çıkarılması gerektiğini saptamışlardır.

Sánchez-Polo ve diğerleri (2001) temsili naftalen sülfonat olarak 1,3,6-naftalentrisülfonik asit (NTS) seçerek bir ozonlama çalışması yürütmüşlerdir. Bu çalışmada belli giriş NTS konsantrasyonları ($5{,}75\ 10^{-5}$ – $1{,}73\ 10^{-4}$ M), pH (2–9) ve sıcaklıklarda (15–35°C) ozonlama kinetiği incelenmiştir ve giriş NTS konsantrasyonundaki artışın tam oksidasyon için gereken sürenin artmasına neden olmadığı belirtilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı ve pH'sıdaki artış NTS oksidasyon hızını artırmıştır. Yazarlar pH'daki artışın çözeltideki hidroksil radikali konsantrasyonunun, buna bağlı olarak da oksidasyon hızının arttığı sonucuna varmışlardır. Aynı zamanda pH 7 ve 9'da verilen pK_a değerlerinin pH 2'deki pK_a değerinden daha reaktif olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek pH'larda protondan arındırılmış formların daha yüksek elektronik yoğunluğu, buna bağlı olarak da daha fazla ozon ilgisi olduğu görülmüştür. $OH^{\bullet}$ tutucu olarak 25 °C, pH 2'de 0,01 M tert-bütil alkol varlığında NTS ve moleküler ozon arasındaki reaksiyon hızı 6,72 M^{-1} s^{-1} olarak hesaplanmıştır. Yazarlar ayrıca direkt ozon reaksiyon stokiyometrisi olarak bir mol NTS için bir mol ozon kullanıldığını rapor etmişlerdir. NTS ile serbest radikal reaksiyonu hız sabiti pH 2'de $3,7 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Ticari olarak büyük öneme sahip bir naftalen sülfonat olan HA (1-amino-8-naftol-3,6-disülfonik asit) oksidasyonunu amaçlayan bir çalışmada (Swaminathan ve diğ., 2005), HA parçalanması ve renk giderimi üzerinde pH ve ozon dozunun etkisi araştırılmıştır. Etkin renk ve KOİ giderimi için ozonlama pH 11'de yürütülmüştür. 20 g sa^{-1} kapasitede ozon jeneratörü ile ozon dozu 4,33 mg L^{-1} sağlanarak 30 dakika ozonlama reaksiyonu sonunda % 98 renk , % 87 KOİ giderimi elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda HA bağlı sülfat gruplarının asetat ve oksalat ara ürünlerini oluşturduğu belirtilmiştir.

Bir diğer çalışmada (Chen ve diğ., 2002) pH = 5,2 ve TOK = 104 mg L^{-1} başlangıç koşullarında 2-naftalensülfonatın (2-NS) sulu çözeltide UV-C ışıma ile ozonlama prosesiyle ayrışması incelenmiştir. 2-NS'nin ayrışma hızının ozon konsantrasyonuyla arttığı gözlenirken, UV-C'deki değişikliklerden önemli ölçüde etkilenmediği görülmüştür. Bununla beraber, 2-NS ayrışması tamamlandığında TOK giderim veriminin ise sadece % 13-16 civarı olduğu belirtilmiştir.

- **UV-C prosesi (UV-C fotoliz)**

  Sánchez-Polo ve Rivera-Utrilla (2006) 1-naftalensülfonik (NS) ve 1,3,6-naftalentrisülfonik (NTS)'in düşük ve orta basınçlı cıva lambaları altında ışıma sonucu parçalanmalarını araştırmışlardır.

Fotoliz deneyleri pH 7'de, 25,0 ± 0,2 °C'de ve 25 μM NS, NDS ve NTS konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Çalışma sonucu elde edilen sonuçlar göstermektedir ki naftalensülfonik asitlerin 254 nm'de UV-C ışıması ile foto ayrışabilirlikleri etkin değildir. Kuantum verimleri (Φ) sıfıra yakındır ve orta basınçlı UV lamba kullanılan deneylerde aromatik halkalarda sülfonik grup sayısının artışıyla foto ayrışabilirlik hızları da düşmekte, NS, NDS ve NTS Φ değerleri sırasıyla 0,019, 0,008 ve 0,002 bulunmaktadır.

- **H_2O_2/UV-C prosesi**

Arslan-Alaton ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada H_2O_2/UV-C prosesi ile dört ticari AS (H-asit, K-Asit, J-asit, Parabaz) sulu çözeltisinin arıtımını incelemişlerdir. Fotoayrışabilirlik kinetiği yüksek performans sıvı kromatografi ile yapılan ölçümlerle gözlenen ana madde konsantrasyonundaki değişim ve kolektif çevresel parametreler olan KOİ ve TOK değişimleri incelenerek takip edilmiştir.

H_2O_2/UV-C arıtım verimi kütlesel spektrometriyle tayin edilen ara ürünlerin oluşumu H_2O_2 tüketim hızına bağlı olarak da değerlendirilebilmektedir. Deneysel çalışmalarda özellikle KA'nın fotokimyasal ayrışmaya eğilim gösterdiği anlaşılmaktadır. En yüksek arıtma verimleri ve reaksiyon kinetikleri Parabaz maddesinde gözlenmiştir. Kütlesel spektrometrik analizlere göre H_2O_2/UV-C'nin OH ilavesini takip eden erken aşamalarında hidroksillenmiş fotoayrışma ürünleri tanımlanmıştır.

- **Heterojen fotokataliz (TiO_2/UV-A)**

Sun ve diğerleri (2008) çalışmalarında birleşik fotokataliz ve ozonlama prosesinde H-Asit giderim verimini artırmayı hedeflemişlerdir. TiO_2/UV-A and O_3 kombinasyonu bir sistem kullanıldığında sinerjistik etkiyle KOİ gideriminin %73'e yükseldiği görülmüştür. KOİ giderim hızının artan ozon dozuyla arttığı, pH'dan ise daha az etkilendiği gözlemlenmiştir.

2.2 Ozon

Kararsız bir gaz olan ozon, oksijen molekülünün oksijen atomlarına ayrıldıktan sonra başka bir oksijen molekülü ile birleşmesi (Denklem 2.1) sonucu meydana gelir. Ozon, elektrolizle, fotokimyasal ve radyokimyasal reaksiyonlarla veya oksijenin bulunduğu gaz ortamına elektrik deşarj edilmesiyle elde edilebilir. Sıvı veya gaz ortamında bulunan ozon oksijene dönüşme eğilimindedir (Ertaş ve Talınlı, 1998).

Nem, gümüş, platin, mangan dioksit, sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat, brom, klor vb maddeler dekompozisyon reaksiyonunda katalizör etkisi yapmaktadırlar. Ozon ayrıca fotokimyasal reaksiyonlarla da dekompoze olabilmektedir (Sevimli, 2000). Ozon havaya veya oksijene verilen yüksek voltajla yapay olarak da üretilmektedir.

3 Hacim oksijenden 2 hacim ozon üretilir. Ozonun oluşması endotermik bir reaksiyondur. Net denklemi aşağıdaki gibidir;

$3\ O_2 \longrightarrow 2\ O_3$ (1 atm) $\Delta H = 284{,}5$ kj mol **(2.1)**

Ozon termodinamik olarak kararsızdır ve hemen oksijene dönüşür, güçlü bir elektrofilik bir madde olmasının yanında aynı zamanda güçlü bir oksidandır ($E°=2{,}07$ V). Ozon ilk defa 1893'de Hollanda da içme suyu için kullanılmıştır. Avrupada ve Amerikada da suyun dezenfeksiyonu ve oksidasyonu için kullanılırken aynı zamanda renk ve koku giderimi gibi dezenfeksiyon olmayan amaçlar için de kullanılmıştır (Yurteri ve Gürol, 1987). Çizelge 2.1'de ozon ve diğer oksidanların redoks potansiyelleri gösterilmiştir. Buna göre ozon, gaz halindeki flordan (F_2) ve serbest hidroksil radikalinden ($HO^{\bullet}$) sonra en güçlü oksidandır (Horvath ve diğ. 1985; Tünay, 1996). Ozon organik maddelerde karbon bağlarını kolayca parçalar hatta aromatik halkayı kırar. Bazı organik maddeleri ise kısmen oksitleyebilir ve oksitlenen ara ürünler ozonla daha fazla okside olamazlar.

Çizelge 2. 1: Dezenfektan olarak kullanılan oksidanlar ve oksidasyon potansiyelleri.

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor	3,06
Hidroksil Radikali	2,80
Oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen Peroksit	1,77
Klordioksit	1,57
Klor Gazı	1,36

2.2.1 Ozonun fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri

Ozon havadan ağır, çok reaktif, kararsız ve tahriş edici soluk mavi bir gazdır. Depo edilemez ve taşınamaz, bu yüzden çalışılan yerde üretilir. Düşük konsantrasyonlarda bile patlayıcı ve toksiktir. Stratosfer de doğal olarak oluşur (5 ve 10 ppm), 290–320 nm dalga boyundaki ultraviyole ışını absorplaması nedeniyle gezegenleri ve canlıları

korumaktadır (Ullmann, 1991). Elektronik yapısının analiz edilmesiyle molekülün Şekil 2.1'deki rezonans yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2. 1: Ozon molekülünün yapısı.

Ozon çoğu maddede çözünebilir, kararlı ya da orta kararlı çözelti oluşturabilir. Ozonun yoğunluğu oksijenin 1,5 katıdır ve şartlara göre suda ozon oksijenden 14 kez daha fazla çözünür ancak orta kararlı çözelti oluşturur. Kararlılığı ağır metal katyonları ve metal oksitlerinin varlığından etkilenir. Aşağıdaki eşitlikte Henry kanuna göre sulu fazda ozonun çözünürlüğü Denklem 2.2'de gösterilmiştir.

$$C_{sıvı}=C_{gaz} \times \beta_{(sıcaklık)} \times P_{gaz} \quad \textbf{(2.2)}$$

$C_{sıvı}$= Ozonun sıvı içerisinde çözünmüş konsantrasyonu

C_{gaz}= Ozon gazının konsantrasyonu

$\beta_{(sıcaklık)}$= Bunsen katsayısı (çözünürlük,sıcaklığa bağlı)

P_{gaz}= Gaz basıncı

Sıvı fazında ozonun çözünürlüğü sıcaklığın azalması ve /veya basıncın artmasıyla artar. Çizelge 2.2'de saf suda 0-60 ºC arasındaki ozonun çözünürlüğü ve Çizelge 2.3' te ozonun diğer fizikselve bazı kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2. 2: Ozonun suda çözünürlüğü (Ullmann, 1991).

Sıcaklık (^{o}C)	**Çözünürlük (kg m^{-3})**
0	1,09
10	0,78
30	0,40
40	0,27
50	0,19
60	0,14

Çizelge 2. 3: Ozonun fiziksel ve bazı kimyasal özellikleri (Ullmann, 1991).

Fiziksel Özellikler	**Değer**
Molekül ağırlığı (g mol^{-1})	48,0
Kaynama noktası (101 kPa) (°C)	-111,9
Erime noktası (°C)	-192,7
Kritik sıcaklık (°C)	-12,1
Kritik basınç (MPa)	5,53
Yoğunluk, gaz (0ºC, 101 kPa) (kg m^{-3})	2,144
Yoğunluk, sıvı (-112ºC) (kg m^{-3})	1358
Yüzey gerilimi (-183ºC) (N mm^{-1})	3,84 x 10^{-2}
Viskozite (-183ºC) (Pa,s)	1,57 x 10^{-3}
Isı kapasitesi, sıvı (–183 ile 145ºC) (J kg^{-1} K^{-1})	1884
Isı kapasitesi, gaz (25ºC) (J kg^{-1} K^{-1})	818
Buharlaşma ısısı (kJ mol^{-1})	15,2

2.2.2 Ozon dekompozisyonu

Çözünmüş ozonun stabilitesi, pH, ultraviyole ışık (UV) ve su ortamında bulunan OH radikali süpürücüleri (scavenger)'den çok kolay etkilenmektedir (Ku ve diğ., 1996; Stahelin ve Hogine, 1982). Ortamda aşırı miktarda radikal süpürücülerin varlığı durumunda dekompozisyon hız ifadesi aşağıdaki şekilde pseudo birinci derece kinetik eşitliği Denklem 2.3 ve 2.4'deki gibi yazılabilir.

$$-\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{pH} = k' \ [O_3]^m \qquad \textbf{(2.3)}$$

$$-\left(\ln\frac{[O_3]}{[O_3]_0}\right)_{pH} = k' \ t \qquad \textbf{(2.4)}$$

k' : Verilen pH derecesi için pseudo 1. dereceden hız sabiti

Gaz halindeki ozon ise kalıcı olmayan ve yavaş bir şekilde oksijene dönüşen bir yapıdadır. Bu dönüşüm oda sıcaklığında ve düşük ozon gazı konsantrasyonunda yavaş bir şekilde seyrederken, sıcaklığın artmasıyla büyük ivme kazanarak hızlanır (Gürol ve Singer, 1992; Gürol ve Singer, 1993). Gaz halindeki ozonun sıcaklığa bağlı olarak bozunmasının reaksiyonu Denklem 2.5 ve 2.6'de gösterilmiştir.

$$^{\bullet}O + O_3 \longrightarrow 2O_2 \qquad \Delta H = +\ 93 \text{ kcal} \qquad \textbf{(2.5)}$$

$$M + O_3 \longleftrightarrow O_2 + O + M \qquad \Delta H = -\ 24{,}6 \text{ kcal} \tag{2.6}$$

M gaz fazda mevcut olan ozon dahil bütün maddeleri göstermektedir. Bu maddeler O_2, N_2, CO_2 veya ozon içinde mevcut olan diğer yabancı maddeler olabilir. Bu gazların her birisi ozonun aktivasyonu veya deaktivasyonunda farklı kinetik etkilere sahiptir. Ozonun oksijen içindeki seyretilmiş çözeltisinde, ozonun çözünme hız denklemi Denklem (2.7) gibi yazılabilir.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1.k_3(O_3)^2}{(O_2)k_2} \tag{2.7}$$

Eşitlikten görüleceği gibi daha fazla seyreltilmiş olan ozon daha yavaş olarak çözülecektir.

Benbelkacem ve diğ., 2003) deneysel çalışmalar ile ozonun deiyonize suda bozunma hızını tayin etmişdirler. Ozona doygun hale gelen deiyonize suda denge haline gelen düzenekte gaz ve sıvı fazlar için kütle dengesi kurulmuştur, Denklem 2.8, 2.9' da gösterilmiştir.

$$\frac{Q_g}{V_{liq}}\left([O_{3,gas}]_{in} - [O_{3,gas}]_{out} \right) = k_L a\left([O_{3,liq}]^* - [O_{3,liq}]^\infty \right) \tag{2.8}$$

$$k_L a\left([O_{3,S}]^* - [O_{3,S}]^\infty \right) = k[O_{3,S}]^\infty \tag{2.9}$$

$$k = \frac{Q_g\left(\lfloor O_{3,gaz} \rfloor_{in} - \lfloor O_{3,gaz} \rfloor_{out} \right)}{V_S [O_{3,s}]^\infty} \tag{2.10}$$

İşletme koşullarında (T=20°C, pH=7.0) ozonlama deneylerinde k 7.10^{-4} L s^{-1} olarak bulunmuştur.

Verilen pH'da, Sotelo ve diğerlerinin (1989) yürüttüğü çalışmada ozon bozunma kinetik hız sabiti iyonik güce de bağlı çıkmıştır.

$$k = k_0 I^a \exp(-b/T) \quad [Rt] \tag{2.11}$$

Denklem 2.11'da k_0, a ve b sabit sayıları I, T ve [Rt] ise sırasıyla iyonik gücü sıcaklığı ve hidroksil radikal tutucusu konsantrasyonunun temsil etmektedir. k'nın alabildiği değerler Çizelge 2.4'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.4: Ozonun bozunma kinetik sabitinin tayini için yürütülen deneysel çalışmalar (Sotelo ve diğ., 1989).

Tuz cinsi		**k [mol dk^{-1}]**	**R^2**
Sodyum Fosfat	pH = 2	$k=4{,}157\times10^{7}$ $\exp(4900/T)I^{1{,}269}/[Rt]$	0,997
	pH =7	$k=7{,}120\times10^{10}$ $\exp(6858/T)I^{1{,}030}/[Rt]$	0,988
	pH = 8,5	$k=4{,}77\times10^{12}$ $\exp(8211/T)I^{0{,}794}/[Rt]$	
Sodyum Fosfat ve Sodyum Karbonat	pH =7	$k=3{,}713\times10^{16}$ $\exp(10754/T)I^{0{,}929}/[Rt]$	0,997
Sodyum Sülfat	pH =6, 20°C	$k=1{,}0114\ I^{1{,}22}/[Rt]$	0,999
Sodyum Klorür	pH =6, 20°C	$k=7{,}47\times10^{-2}\ I^{1{,}01}/[Rt]$	0,999
Sodyum Klorür ve Sodyum Fosfat	pH =7, 20°C	$k=0{,}315\ I^{0{,}59}/[Rt]$	0,999

Ozonun bozunması aşağıda gösterilen denklem zincir reaksiyondan oluşmaktadır. Çalışmalarda iki önemli model baz alınmıştır (Staehelin ve diğ., 1984; Tomiyasu ve diğ., 1985). Aşağıda Denklem 2.11'de zincir gösterilmektedir.

$$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_1} HO_2^{\bullet} + O_2^{-\bullet} \qquad k_1 = 70M^{-1}s^{-1} \qquad \textbf{(2.12)}$$

$$HO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_2} O_2^{-\bullet} + H^+ \qquad k_2 = 10^{-4.8}1/s \qquad \textbf{(2.13)}$$

$$O_3 + O_2^{-\bullet} \xrightarrow{k_3} O_3^{-\bullet} + O_2 \qquad k_3 = 1.6\ \ 10^{9}\ \ (Ms)^{-1} \qquad \textbf{(2.14)}$$

$$O_3 + H^+ \xleftrightarrow{k_4} HO_3^\bullet \qquad k_4 = 5.2 \;\; 10^{10} \;\; (Ms)^{-1} \;\; pK_a = 6.2 \tag{2.15}$$

$$HO_3^\bullet \xrightarrow{k_5} OH^\bullet + O_2 \qquad k_5 = 1.1 \;\; 10^5 \;\; s^{-1} \tag{2.16}$$

$$O_3 + OH^\bullet \xrightarrow{k_6} HO_4^\bullet \qquad k_6 = 2.0 \;\; 10^9 \;\; (Ms)^{-1} \tag{2.17}$$

$$HO_4^\bullet \xrightarrow{k_7} HO_2^\bullet + O_2 \qquad k_7 = 2.8 \;\; 10^4 \;\; s^{-1} \tag{2.18}$$

$$HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + 2O_3 \tag{2.19}$$

$$HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_3 + O_2 \tag{2.20}$$

$$OH^\bullet + CO_3^{2-} \xrightarrow{k_8} OH^- + CO_3^{\bullet -} \qquad k_8 = 4.2 \;\; 10^8 \;\; (Ms)^{-1} \tag{2.21}$$

$$O_3 + CO_3^{\bullet -} \longrightarrow \text{ürünler} \quad (CO_2 + O_2^{\bullet -} + O_2) \tag{2.22}$$

$$OH^\bullet + HCO_3^- \xrightarrow{k_9} OH^- + HCO_3^\bullet \qquad k_9 = 1.5 \;\; 10^7 \;\; (Ms)^{-1} \tag{2.23}$$

2.2.3 Ozonun suda çözünürlüğü

Suda çözünmüş ozon miktarı, ozonla oksidasyonun performasını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ozonun suda çözünürlüğü, Henry kanununa göre kısmi basınca bağlı olduğundan, teorik olarak 20 ^oC 'de, 1 litrede 570 mg ozon çözdürmek mümkündür. Ancak ozon pratikte suda az çözünen bir maddedir. Ozonun su içerisindeki çözünürlüğünün, sıcaklık, pH, karıştırma ve ozon dozu gibi parametrelerin değiştirilmesi ile arttırılması mümkündür. Çözünürlüğün, ozon dozu ve karıştırma hızının arttırılması ile arttığı, sıcaklık ve pH'ın artması ile azaldığı görülmüştür.

2.2.4 Ozon kimyası

2.2.4.1 Ozonun suya difüzyonu

Ozon taşınımı, sıvı faza oranla gaz fazda daha hızlı olduğundan, ozonun suya transfer hızı, sıvı faz tarafından belirlenmektedir. Gaz transfer hızı, genellikle gazın sudaki denge konsantrasyonu ile mevcut konsantrasyonu arasındaki farkla orantılı olarak değişmektedir (Sevimli, 2000).

Ozonun suya difüzyonunda diğer gazlarda olduğu gibi sıcaklığın da etkisi söz konusu olmakta ve sıcaklığın artması ile birlikte difüzyon katsayısı da artmaktadır. Farklı sıcaklıklarda ozon için hesaplanmış difüzyon katsayıları Çizelge 2.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5: Ozonun sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmış difüzyon katsayıları (Matrozov ve diğ., 1976).

Sıcaklık	Ozonun Difüzyon Katsayısı ($m^2\ sec^{-1}$)
18,5 ^oC	$1{,}19 \times 10^{-9}$
20,5 ^oC	$1{,}26 \times 10^{-9}$
25,2 ^oC	$1{,}47 \times 10^{-9}$
30,4 ^oC	$1{,}64 \times 10^{-9}$

Çift Film Teorisi

Çift film teorisi, gazların sıvı içerisindeki adsorpsiyonu açıklamak için yaygın olarak kullanılan basit bir teoridir. Bu teoride, gazla bitişik halde olan sıvı yüzeyinde, δ_L kalınlığında durağan bir film tabakasının olduğunu ve bu tabakanın altındaki sıvının bileşiminin değişmediği kabul edilmektedir. Çözünmüş haldeki gaz sadece moleküler difüzyon yoluyla yayılmaktadır. Film tabakasındaki gaz konsantrasyonu, ara yüzeydeki, C^*_A konsantrasyonundan film tabakasının iç yüzeyinde yani sıvı kütlesinde (liquid bulk) C_{Ao} konsantrasyonuna düşer (Şekil 2.2). Çift film teorisine göre, gaz fazda kütle transferine karşı herhangi bir rezistans yoktur ve absorpsiyona karşı rezistans gaz-sıvı ara kesit yüzeyinde gerçekleşmektedir. Hızlı bir kinetik rejime sahip olan reaksiyonlar için reaksiyonun tamamı gaz-sıvı arakesit yüzeyinde meydana gelir ve sıvı fazda çözünmüş ozona genellikle rastlanmaz. Yavaş kinetik rejime sahip reaksiyonlarda ise reaksiyonun çoğu sıvı fazda ve çözünmüş ozon ile

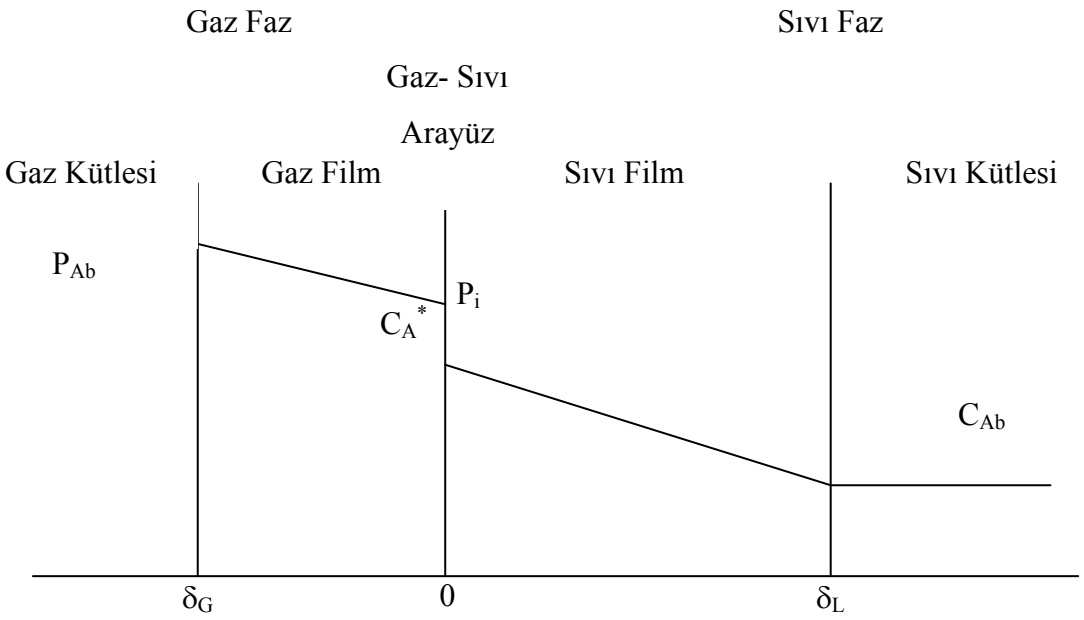
meydana gelir (Beltran ve diğ., 1998; Evans, 1972; Charpentier, 1981; Sevimli, 2000; Sotelo ve diğ., 1989).

Genel durumda gaz baloncuk halinde sıvı faza geçmektedir. Gaz bileşeninin konsantrasyon profili Şekil 2.2'de görüldüğü gibidir. Birçok gaz-sıvı sistemde görüldüğü gibi film teorisi arayüzünün yüzeyinin, kalınlığının baloncuğun çapından çok daha küçük olduğu sanılmaktadır (Beltran, 2004).

Bu modelde birim alan başına ortalama gaz transfer hızı;

$$r = (D_A / \delta_L) (C^*_A - C_{Ao}) \quad \textbf{(2.24)}$$

olarak bulunabilir.



Şekil 2. 2: Film teorisine göre kütle transferi.

$$k_L = D_A / \delta_L \quad \textbf{(2.25)}$$

Burada;

r : Birim alan başına ortalama gaz transfer hızı

D_A : Sıvı içerisinde çözünmüş gazın difüzyon katsayısı

δ_L : Sıvı film tabakasının kalınlığı

k_L : Sıvı faz kütle transfer katsayısı

C^*_A : Ara yüzeydeki gaz konsantrasyonu

C_{Ao} : Sıvı kütlesindeki gaz konsantrasyonu

Hatta Sayısı

Hatta sayısı (Ha), film teorisine göre reaksiyonların kinetik rejimi hakkında bilgi veren boyutsuz bir sayıdır. Ha^2, film tabakası üzerindeki kimyasal reaksiyonun maksimum dönüşüm hızı ile film tabakası içerisinde difüzyon yoluyla meydana gelen maksimum fiziksel absorpsiyon hızı arasındaki oranı ifade eder (Benitez ve diğ., 1991; Benitez ve diğ., 1995). Birinci dereceden geri dönüşü olmayan bir reaksiyon Denklem 2.13'de gösterilebilmektedir.

$$Ha = (D_{O3} \times k \times C_A)^{1/2} / k_L \qquad \textbf{(2.26)}$$

D_{O3} : Ozon için difüzyon katsayısı, $m^2 \ s^{-1}$

k : Reaksiyon hız sabiti, s^{-1}

C_B : Reaksiyona giren A maddesinin konsantrasyonu

k_L : Sıvı faz kütle transfer katsayısı, $m \ s^{-1}$

Film teorisine göre, 0,3'ten düşük Ha değerleri reaksiyonun sıvı kütlesi içinde gerçekleştiğini (yavaş kinetik rejim), 0,3 – 3 arasındaki değerler reaksiyonun difüzyon filmi ile sıvı kütlesi arasında geçtiğinin (orta derece hızlı rejim), 3'ten büyük değerler de reaksiyonun tamamen sıvı film tabakasında geçtiğini (hızlı kinetik rejim) göstermektedir. Hatta sayısının 0,3 'ten küçük olduğu durumlar için ozon absorpsiyon hızı Denklem 2.14'de gösterilebilmektedir.

$$N = k_L a \times (C^*_{O3} - C_{O3}) \qquad \textbf{(2.27)}$$

C^*_{O3} : Suda çözünebilen ozon konsantrasyonu

C_{O3} : Suda çözünmüş ozon konsantrasyonu

Bu durumda ozon absorpsiyon hızı, suda çözünen ozonun birikme hızı ve kimyasal reaksiyonla beraber Denklem 2.14 ile ifade edilebilir.

$$N = r + (dC_{O3} / dt) \qquad \textbf{(2.28)}$$

Eğer $Ha \geq 3$ ise, reaksiyon hızlıdır ve ozon absorbsiyon hızı bu durumda Denklem 2.15'teki gibi olmaktadır.

$$N = k_L \times A \times [O_3^*] \times E \qquad \textbf{(2.29)}$$

E : maksimum fiziksel absorpsiyonu arttıran kimyasal reaksiyon faktörü

E faktörü, kimyasal reaksiyonlarla oluşan absorpsiyon hızının maksimum fiziksel absorpsiyona bölünmesiyle elde edilir.

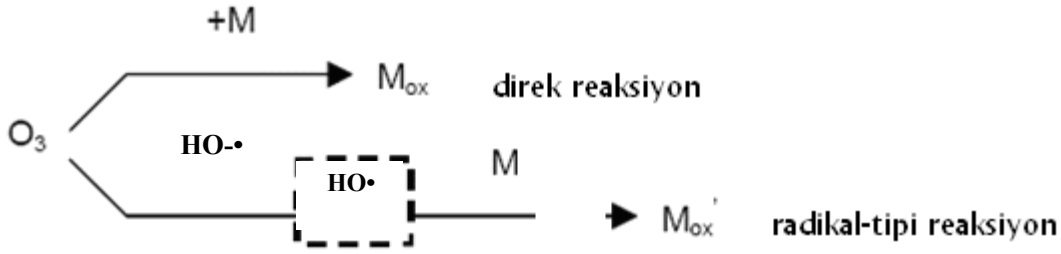
2.2.5 Ozonun reaksiyonları

Ozon elektrokimyasal potansiyeli çok yüksek olan (2.07) kuvvetli bir oksidandır ve çözünmüş organik madde ile 2 türlü reaksiyonu vardır.

- Düşük pH derecelerinde gerçekleşen yüksek oranda seçicilik gösteren moleküler ozonla gerçekleşen reaksiyonlar
- Ozonun bozunmasıyla ortaya çıkan ve seçicilik özelliği olmayan serbest radikallerle gerçekleşen reaksiyonlar

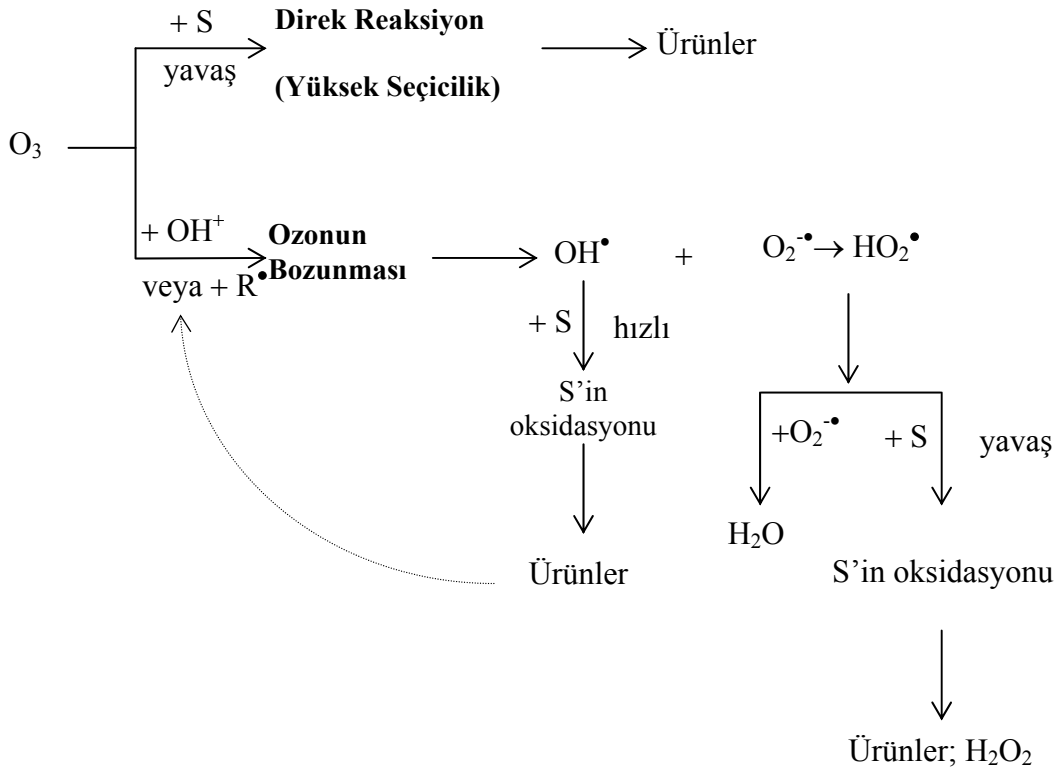
Bu tip reaksiyonlarla pH ayarlamaları ile ilave serbest radikaller üretilebilmekte veya ozon diğer oksidanlar (H_2O_2 gibi) veya yüksek basınçlı civalı lambalar ile beraber kullanılabilmektedir.

Ozonun sulu çözeltide bileşikler (M) üzerine etki mekanizması Şekil 2.3 ve 2.4'de göründüğü gibi iki türlüdür (Hoigné ve Bader, 1977a, 1977b, 1978):



Şekil 2. 3: Sulu çözeltide ozonun reaktifliği (Langlais ve diğ., 1991).

Direk reaksiyonlarda, ozonun molekülü genel olarak daha seçici davranmakta ve moleküler ozonun oksidasyon gücü daha düşük olmaktadır. Buna karşın OH radikali ile gerçekleşen indirek reaksiyonlarda, reaksiyon hızı çok yüksek, seçicilik ise çok düşük seviyede olmaktadır (Hoigne ve Bader, 1983a, Hoigne ve Bader, 1985).

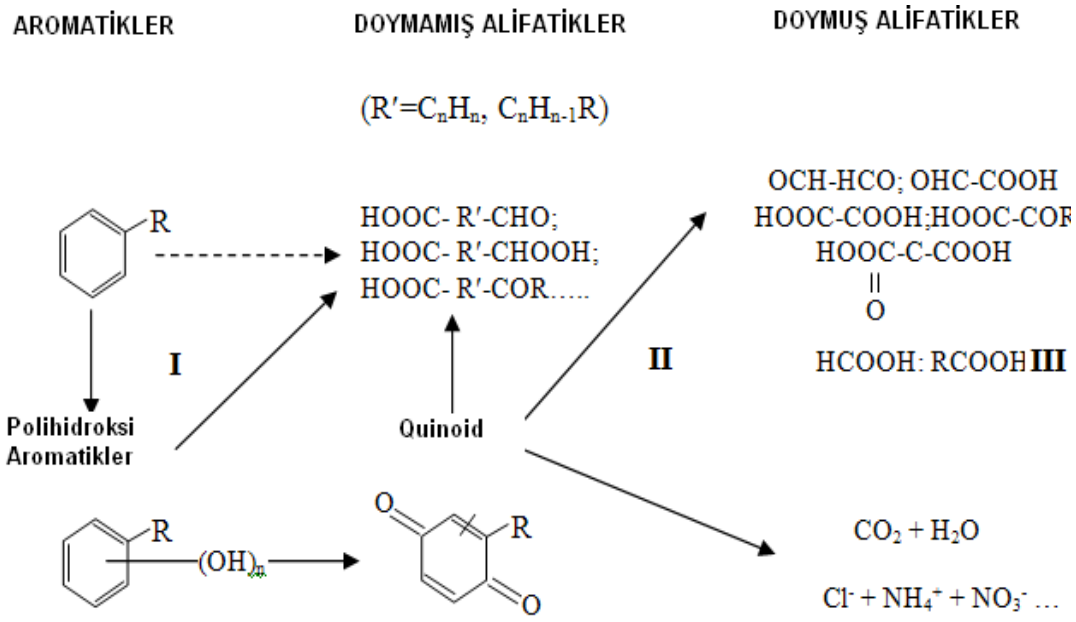


Şekil 2. 4: Ozon oksidasyon mekanizması (Hoigné and Bader, 1976).

Ozonun doğrudan reaksiyonları 3 farklı etki mekanizması şeklinde ortaya çıkmaktadır;

- Halka eklenmesi (Creigee mekanizması)

Ozon molekülü, dipolar yapısından dolayı organik maddenin doymamış bağları üzerine birincil ozonür oluşumu (I) yoluyla 1-3 dipolar halka eklenmesine neden olabilmektedir. Su gibi protonik çözücüler içerisinde, bu birincil ozonür karbonlu bileşiklere (aldehit ve ketonlar) ve dipolar iyonlara dönüşür (II). Oluşan bu madde, kısa bir süre içinde hidroksil-hidroperoksit formuna yol açarak (III) karbonlu bileşiklerin ve hidro-peroksidin oluşmasına sebep olur. Şekil 2.5'de daha şekilsel bir anlatımla ifade edilmiştir.



Şekil 2. 5: Aromatik bileşiklerin ozonlanması (Langlais ve diğ., 1991).

- Elektrofilik reaksiyon

Elektrofilik reaksiyonlar güçlü elektron yoğunluğuna sahip moleküller ve özellikle bazı aromatik bileşikler için geçerlidir. OH, NH_2 ve benzer bileşikler gibi elektron veren gruplara sahip aromatikler orto ve para durumundaki karbonların üzerinde yüksek elektronik yoğunluğa sahiptirler ve bu durumda ozona karşı bir hayli reaktifler. Buna karşılık – COOH ve – NO_2 gibi elektron çeken gruplara sahip olan aromatikler zayıf bir şekilde ozonla reaksiyonlara girmektedir.

- Nükleofilik Reaksiyonlar

Bu tip reaksiyonlar lokal olarak elektron azlığı gösteren moleküler taraflarda ve daha sık olarak elektron çeken gruplar taşıyan karbonlular üzerinde bulunmaktadır.

Ozonun su içinde bulunan inorganiklerle olan reaksiyonları ise genel olarak ozona ve okside olan maddeye göre 1. derece kinetiğine uygun olarak gerçekleşmektedir. Bu durumda ozonun bozunma denklemi Denklem 2.17 gibi olmaktadır.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{O^3}[O_3][M] \qquad \textbf{(2.30)}$$

M: Çözünen (okside olan) madde

Burada hız sabiti olan k_{O3} pH'a göre değişmektedir.

2.2.6 Ozonlama prosesinin avantajları ve dezavantajları

Diğer atıksu arıtma proseslerine göre ozonlama prosesinin avantaj ve dezavantajları aşağıda özetlenmektedir (Kiang ve Metry, 1982).

Ozonlama prosesinin avantajları;

- Ozonun zararlı atıkların arıtımında etkili olduğu görülmüştür.
- Düşük konsantrasyonlarda okside olabilen maddeleri içeren atıksular için ozonlama uygundur. Böyle seyreltik suların solvent ekstraksiyonu veya çökelme gibi giderim prosesleriyle arıtılması güçtür.
- Ozonlama sisteminimn ilk yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme masrafları yüksek değildir.Yalnızca ozon üretimi için gerekli enerji maliyetini içerir.
- Ozon üretimi için enerji gereksinimi önemlidir, fakat bu diğer arıtım yöntemlerinden fazla değildir.
- Ozon, su arıtımında kullanılan diğer kimyasal maddelere göre yüksek reaktiviteye ve oksitleme gücüne sahiptir.
- Ozonun dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlara göre çok iyidir.
- Ozonlama ile çoğu organik ve inorganik kirleticiler suda zararsız bileşiklere ve maddelere ayrıştırılır. Bu zararsız bileşikler ve maddeler, daha sonra çöktürme, filtrasyon ve biyolojik prosesler gibi konvansiyonel metodlarla kolayca ayrıştırılabilir.
- Klorlama sonucu ortaya çıkan çeşitli klorlu hidrokarbonlar, kloraminler ve klorofenoller gibi toksik maddeler ve rahatsız edici reaksiyon ürünleri oluşmaz.
- Ozonla su arıtımında kimyasal çamur üretilmez.

Ozonlama prosesinin dezavantajları;

- Su içinde ozonun hızlı bir şekilde ayrışması olumsuz etki yaratabilmektedir. Çünkü suda artık ozon muhafaza edilmediğinden, suda daha sonraki safhalarda oluşabilecek organizmalar bir tehlike yaratabilir. Bunun için ozonlamadan sonra son klorlama işlemi gerekmektedir.
- Ozonlama prosesinin tek başına kullanılması ekonomik olmamaktadır. Ancak kompleks atıksu tesislerinde bir arıtma ünitesi olarak kullanılabilir.

- Ozonlamanın etkisi su kalitesine bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda organik maddelerin olduğu bir ortamda verimlilik önemli ölçüde azalıp, ozon tüketimi artabilir. Çünkü ozonun okside etme etkileri seçici değildir ve ozonun büyük bir kısmı hedef dışı bileşikler tarafından kullanılabilir.
- Ozonlama veriminin artması için alkali bir ortam gerekir.
- Ozon kararsız bir gaz olduğundan taşınamaz ve depolanamaz. Bu nedenle kullanılacağı yerde üretilmesi gerekir.
- Ozonlama prosesinin ilk yatırım maliyeti yüksektir.

2.2.7 Bilimsel literatür

Ozon organik maddelerin kısmi ve/veya tam oksidasyonunda kullanılan bir bileşiktir (Libra ve Sosath, 2003).

Wu ve Wang, (2001) Reaktive Black 5 boyar maddesi ile çalışmışlardır. 26 mg $L^{-1}dk^{-1}$ konsantrasyonda oksijenli karışım olarak ozon kullanmışlardır. Boyanın başlangıç konsantrasyonunu 0,5 g L^{-1}, sıcaklığı 20 ºC sabit bırakmışlardır. Ozonun kütle transfer hızını tahmin etmek için model geliştirmişlerdir. Kütle transferi genellikle hızı sınırlayan adım olarak önemlidir. Boya konsantrasyonu (0-25 g L^{-1}), ozon dozu (0-70 mg dk^{-1}) ve sıcaklık (10-40 ºC) değerleriyle kimyasal reaksiyonun doğrusallığının arttığını gözlemlemişlerdir. Deney sonuçlarının gösterdiğine göre parçalanma için 1. dereceden hız sabiti uygulanan ozondaki artışla ve sıcaklıkla artığını ve boyanın başlangıç konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir.

Wang ve diğ., (2003) Remazol Black 5 (RB5) azo boyar maddesinin parçalanma prosesinde ozonlamanın (20,5 mg L^{-1}) etkisini çalışmışlardır. KOİ, TOK, pH, iletkenlik, renk giderimi, $BOİ_5$ ve boyanın toksik potansiyeli gibi parametreler ve proses süresince oluşan yan ürünleri incelenmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre ozonlama, boya çözeltisinin renk giderimi için oldukça etkilidir, ancak KOİ ve TOK azalmasında kısmen etkilidir. 2 g L^{-1} RB5 sulu çözeltisinin 6 saat ozonlanmasından sonra KOİ %40 ve TOK %25 indirgenmiştir. Ozonlama süresince pH'sı hızlı düşmesi ve iletkenliğin keskin bir şekilde artması asidik yan ürünlerin ve küçük moleküllerin oluştuğunu göstermektedir. Oluşan iyonlar yüksek performanslı iyon kromatografisi ile belirlenmiştir. Ozonlama prosesinde biyolojik olarak inatçı bileşiklerin biyolojik parçalanması artmıştır.

Ozon oksidasyon potansiyelinin yüksek olmasından dolayı diğer oksidanlara iyi bir alternatif olmakla beraber, uygun çevresel koşullar sağlandığı takdirde, çoğu bileşiği en yüksek oksidasyon kademesine çıkarabilmektedir. Fakat çok yavaş reaksiyon verebildiği veya reaksiyona girmediği organik maddeler de bulunmaktadır. Bu şartlar altında, kuvvetli bir oksidan olan hidroksil radikalinin oluşumuna yönelik UV/O_3, H_2O_2/O_3 ve H_2O_2/UV-C gibi ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir (Arslan ve diğ., 1999). Araştırmacılar 2 farklı pH da (8 ve 11) çalışmışlardır. Ozon dozu olarak 2340 mg L^{-1} sa^{-1}, O_3/O_2 karışımı kullanmışlarıdır. Atık suyun renk giderimi KOİ ve TOK giderimiyle karşılaştırıldığında daha hızlı olduğunu göstermişlerdir. KOİ ve TOK azalması ozonun kullanımıyla 1 saatlik işlem zamanında %20' den azdır. Ozonun UV/H_2O_2 ile birleştirildiğinde giderim artışının sırasıyla %50 ve % 20 olduğunu gözlemlemişlerdir.

Arslan ve diğerleri (2002) yaptıkları çalışmada monoklorotriazin tipi reaktif boyaların karışımını içeren boya atıksularına O_3 /OH^-, H_2O_2 /UV-C, ve TiO_2/UV-A gibi üç farklı oksidasyon sistemini uygulamışlardır. En uygun oksidasyon sistemini belirlemek için boya atık suyunda $A_{525(renk)}$, $UV_{280\ (aromatiklik)}$ ve TOK giderim oranlarını belirlemişlerdir. Reaksiyon kinetiği üzerinde reaksiyon pH'sı ve uygulanan (O_3/ H_2O_2) oksidant dozunun etkilerini incelemişlerdir. pH=7 ve 2970 mg L^{-1} ozon dozunun kullanıldığı ozonlamada, en yüksek TOK giderimi (%40,5)'tir. TiO_2/UV-A sisteminde en yüksek renk giderimi, aromatikliğin giderilmesi ve en yüksek fotokatalitik TOK oranına ulaşılmıştır. H_2O_2 /UV-C sisteminde tamamen renk giderimi sağlanmıştır.

Faria ve diğerleri (2005) yaptıkları çalışmada, farklı boya sınıflarını içeren renkli çözeltilerden organik maddeleri parçalamak için aktif karbon varlığında ozonlama yöntemini uygulamışlardır. Üç farklı boya çözeltisinin mineralizasyonu ve renk giderim kinetiğini aktif karbon üzerine adsorpsiyon, ozonla oksidasyon ve aktif karbon varlığında ozonlama yöntemlerini incelemişlerdir. Çözeltinin mineralizasyonunu total organik karbon içeriğiyle belirlemişlerdir. Ozonla renk gideriminin bütün çözeltilerde çok çabuk olduğunu TOK gideriminin ise başarılamadığını göstermişlerdir. Aktif karbonla da renk gideriminin de zamana bağlı olduğunu göstermişlerdir. Bu iki yöntemin birleşmesiyle organik maddelerin mineralizasyonu arttığını gözlemlemişler, aktif karbonun hem adsorbant hemde katalizör olarak görev yaptığı sonucuna varmışlardır.

Constapel ve diğerleri (2008) tekstil endüstrisinde kullanılan bazı reaktif boyaları ozonla parçalamışlar ve LC–MS ile parçalama ürünlerinin analizini yapmışlardır. Ozonlanmış örnekler katı faz ekstraksiyon yöntemiyle deriştirilmiş ve polar ve iyonik olanlar orta polar parçalanma ürünlerinde ayrılmıştır. Orta polar yapıdaki parçalanma ürünlerini de NMR ve preparatif HPLC ile belirlemişlerdir.

Song ve diğerleri (2008) yaptıkları çalışmada UV- ozon (UV/O_3) reaktöründe Reaktif Yellow 145 boyasının mineralizasyonunu incelemişledir. Çözelti pH'sı, başlangıç boya derişimi, ozon dozu, çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin total organik karbon giderimine etkileri incelemişlerdir. Tek başına ozon ve tek başına UV ışınının kullanıldığı sistemlere göre UV/O_3 sisteminin TOK gideriminde daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Elde edilen optimum koşullarda (pH 8, 30 ºC ve 4,8 g s^{-1} ozon dozu, 500 mg L^{-1} boya konsantrasyonu) 150 dk sonra %80 TOK giderim etkinliği elde etmişlerdir. RY145 boyasının mineralizasyonu sonucu oluşan ara ürünler, GC-MS ve iyon kromotografisi ile belirlemişlerdir.

Pachhade ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada, Procion RedMX-5B reaktif boyasının ozonlamasını araştırmışlardır. Boyanın renk giderimi ve parçalanması üzerine çalışma yapmışlardır. Renk gideriminin organik karbon gideriminden daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Ozonlama süresince boyanın mineralizasyonu sonucu sülfat klorür, nitrat, oksalik asit ve asetik asit oluştuğunu göstermişlerdir. Metal iyonlarıyla çalışmaları içerisinde en iyi renk giderimi ve organik madde giderimi mangan katalizli ozonlama ile sağlamışlardır. IR analizi sonucunda aromatik bağların yok oluşunu ve karboksilik grupların oluşmasını göstermişlerdir. Asetil benzoik asit, dietil ftalat ve ftalik anhidrid ürünlerini GC-MS analiziyle belirlemişlerdir.

Yu ve diğerleri (1998), H-asitin fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile (TiO_2/UV-A) arıtılabilirliğini incelemişlerdir. 50 mg L^{-1}'lik başlangıç konsantrasyonuna sahip olan çözeltileri, farklı yarı iletkenler ve 30 W gücündeki düşük cıva lambalarıyla (UV-A ışık kaynağı) oksidasyona sokarak en uygun iletken olarak 3 g L^{-1} ile TiO_2 bulmuşlardır. Bu koşullarda H-asit için fotokatalitik oksidasyon verimi, 5 saat sonunda % 90 olarak elde edilmiştir. Çalışmada başlangıç pH değerinin 2-4 ve 8,5-10 arasında arttıkça oksidasyonun daha hızlı gerçekleştiği ancak kirletici giderme verimini etkilemediği belirlenmiştir. Bu nedenle bu proses için arıtma öncesinde pH ayarının gerekmediği sonucuna varılmıştır.

Klorofenoksi herbisitlerin yaygın ve bilinçsizce kullanımı ve düşük biyoayrışabilirliklerinden dolayı insan ve hayvanlar üzerindeki potansiyel toksisitesi bilinmektedir. Brillas ve diğerleri (2004) O_3/UVA, O_3/Fe^{+2}, O_3/UVA/Fe^{+2} ve O_3/Fe^{+2} + Cu^{+2}/UVA proseslerini 2- (2,4-diklorofenoksi) propiyonik aside (2,4-DP) pH 3'te uygulayarak deneysel çalışmalar yürütmüşlerdir. Ozonun tek başına bulunduğu ortamda birinci dereceden hız kinetiğini k_1= 2,4 x 10^{-3} s^{-1} olarak bulmuşlardır. k_1 birinci dereceden hız kinetiği; $HO^{\bullet}$ radikali üretme kapasitesine ve O_3/Fe^{+2} prosesinin reaksiyon mekanizmasına göre 1,0 x 10^{-2} s^{-1}'e e kadar yükselmiştir. Ozonun 2.4-DP ile direk reaksiyonu neticesinde ikinci dereceden hız kinetiği 260 $M^{-1}s^{-1}$ bulunmuş olup diğer proseslerle karşılaştırıldığında en yüksek değere sahip olan ikinci dereceden hız kinetik değeridir.

Yağ/su karışımındaki yüksek kondense polisilik aromatik hidrokarbonun (PAH) oznlanmasını çalışan Kornmüller ve diğerleri (2003) 4 L yarı-kesikli reaktörde pH=2'de 0,01 M bütanol ilavesi ile çalıştığında ikinci dereceden hız kinetiğini 3,06 x 10^{-1} $M^{-1}s^{-1}$ fakat reaktör hacmini 1 L'e düşürdüğünde 4,5 x 10 $M^{-1}s^{-1}$ bulmuştur.

Tekstil endüstrisinde ve azo-boyar maddelerde kullanılan naftalen ve benzen sülfonik asitlerin halojenli ve nitro substituentlerden ve aromatik halkaların oluşumundaki esterik etkiden dolayı biyo-ayrışabilirlikleri oldukça zayıftır. Öte yandan ozonlama aromatik halkaları ve çift bağları kırarak biyo-ayrışabilirliği daha yüksek küçük moleküllere parçalamaktadır. Calderara ve diğerleri (2001) 1-naftalen, 1.5-naftalen ve 3-nitrobenzen sülfonik asit ile ozonlama kinetik çalışması pH=3'te yürütmüştür ve biyomoleküler hız sabitlerini sırasıyla 252 $M^{-1}s^{-1}$, 41 $M^{-1}s^{-1}$ ve 22 $M^{-1}s^{-1}$ bulmuştur.

Boyar maddelerin ozonun doğrudan ve dolaylı oksidasyonundn ortaya çıkan kinetik hız sabitlerini tayin edilebilmesi için Chu ve Ma (1999) deneysel çalışmalar yürütmüşlerdir. Seçilen azo boyar maddelerde başlangıç pH'sı yükseldikçe düşüş hızıda yükselmektedir fakat antrakinon boyar maddesinde durum tam tersi işlemektedir; aynı koşullar altında düşüş hızı düşerken ozon oksidayonunun yapısı gereği düşük pH'da yiksek çözünürlüğe sahiptir.

İleri oksidasyon prosesler ile oksidasyona uğrayan organik maddelerin sonucunda yan ve/veya son ürünler açığa çıkmaktadır. Bazı araştırmalar naftalensülfonat oksidasyonu ile birlikte yan ürün incelemesi de yapmıştır. Çizelge 2.6'da bu

çalışmalardan elde edilen oksidasyon yan ürünleri gösterilmektedir. (Tünay ve diğ., 2010)

Calderara ve diğerlerinin (2001), Sánchez-Polo ve diğerlerinin (2002) ve Breithaupt ve diğerlerinin (2003)'de yaptığı çalışmada naftalen sülfonik asitlerin ozonlama prosesi sonucunda ortaya çıkan bozunma ara ürünleri ve yan ürünlere bakıldığında ozonla reaksiyona giren naftalen halkası bağlanmaya hazır, yan ürün oluşumuna müsait bir yapıdadır. 1-naftalen sülfonik asit (1-NS), 1,5 naftalen disülfonik asit (1,5-NDS) ve 3- nitrobenzen sülfonik asit (3-NBS) ile ozonun oksidasyonu esnasında, C4 bileşkleri, örneğin fumarik ve maleik asit, bunu takiben C2 bileşikleri, oksalik asit ve C1, formik asit çalışmalarda bulunmuştur. Çalışmaların sonucunda ozonun karbon-sülfonik bağı kırmasından çok karbon-karbon olan bağa saldırması sonucu sulfat oluşumu karboksilik asit oluşumuna göre daha düşüktür.

1,3,6-naftalentrisülfonik asitin (NTS) ozonla ileri oksidasyonu gerçekleştirilen çalışmada yüksek elektron yoğunluğuyla ozon 1,3-dipolar karbon-karbon çift bağına bağlanmaktadır. Elektron yoğunluğu yüksek olan çift bağların bağlandığı pozisyonlar 1-2, 3-4, 5-6 ve 7-8; en yüksek elektron yoğunluğuna (0.344 ea_0^{-3}) sahip pozisyon 5-6'dır (Sánchez-Polo ve diğ., 2002). Breithaupt ve diğerleri (2003), naftalen-1,5-disülfonik asit (NADSA) ile mineralizasyon üzerine yürüttükleri ozonlama çalışmasında, ara ürün tayininde aromatik halkaya bağlı sülfat grubu bulunmuştur. Bunun yanı sıra, NADSA'nın ikinci aromatik halkası ozonlamanın başlarında kırılmış ve bunun ardından okside olmuştur.

Chen ve diğerlerinin (2002)'de yürüttükleri çalışmada 2-naftalensülfonatın (2-NS) ozonlama mekanizması incelenmiş olup; ozon başlangıçta 2-NS'e yönelerek ya ozon 1,2-bağına iki polar halkalı eklenme gerçekleştirir ya da karbon ile ozonun elektrofilik sübstitüsyonu gerçekleşmektedir sonucuna varılmıştır. Ortaya çıkan ara ürünler; 4-sülfo-o-ftalaldehit, peroksisilik benzensülfonik asit ve 4-sülfo-oftalaldehitik asittir.

Noorjahan ve diğerleri (2003) H-asidin fotokatalitik parçalanması sırasında ortaya çıkan ara ürünler tespit etmişlerdir. $HO^{\bullet}$'nun aromatik halkaya yönelmesi sonucu hidroksilat ara ürünleri oluşmuştur. Fenole, benzokinona ve benzoik aside LC/MS okumalarında rastlanmıştır.

H-asit ile yapılan bir diğer çalışmada ise fotoelektrokimyasal yöntemle arıtmada TiO_2/RuO_2 kaplanmış elektrotlarla çalışılmıştır. Yazarlar H-asidin oksidasyon sonunda son ürünü olarak CO_2, H_2O, NH_3, SO_4^{2-} ve en az 7 farklı naftalenden türeyen organik bileşikler olduğunu kabul etmektedirler. Bunların yanı sıra reaksiyon sırasında oluşan iki ara üründen (4-hidro-4,8-dihidoksi-1-iminonaftalen-3,6-disülfonik asit ve 8-hidroksil-1-imino-4oksinaftalen-3,6-disulfonik asit veya 4-hidro-4,8-dihidroksil-1-oksinaftalen-3,6-disulfonik asit) de bahsetmektedirler.

Sun ve diğerleri (2008) HA'nın $TiO_2/UV/O_3$ prosesi ile arıtımı esnasında $–NH_2$, –OH, $–SO_3$ ve C=O bulunduran ara ürünler bulmuşlardır. H-asidin oksidasyonu ile ortaya çıkan ara ürünlerden elde edilen bilgiler ışığında; $HO^{\bullet}$ radikali öncelikle naftalen halkasında bulunan hidrojen atomuna veya amino grubuna bağlanma isteğindedir; bazı ara ürünler ise üç ya da dört hidroksil grubu oluştururur; bunlar okside olarak ileri basamakta naftakinonu meydana getirirler. Sonuç olarak 4 ana bileşik; 1-amino-5,7,8-trihidroksilnaftalen-3,6-disülfonik asit, 1-amino-2,4,5,8-tetrahidroksilnaftalen-3,6-disülfonik asit, 8-hidroksil-1,2-naftakinon-3,6-disülfonik asit ve 8-hidroksil-1,4-naftakinon-3,6-disülfonik asit ortaya çıkmıştır. Bunların dışında bir diğer bulgu ise $HO^{\bullet}$ radikali oluştuğunda HA'e yönelerek yapıyı bozuyor ve oluşan benzen halkasının ise prosesin devamında organik asitlere, CO_2 ve H_2O'a dönüştüğüdür.

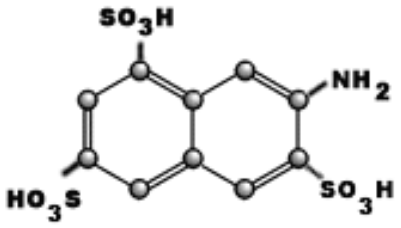
Çizelge 2. 6: Literatür çalışmalarından elde edilen naftalen sülfonik asidin oksidasyonu sonucunda açığa çıkan yan ürünler.

	Bileşik	Yan Ürün	Referans
Ozonlama	1-naftalen sülfonik asit 1,5naftalen disülfonik asit 3-nitrobenzen sülfonik asit	Fumarik asit Maleik asit Oksalik asit Formik asit	Calderara ve diğ. (2001)
Ozonlama	naftalen-1,5-disülfonik asit	$C_8H_5O_5S$ Oksipin Sülfoftalik asit	Breithaupt ve diğ. (2003)
Ozonlama	2-naftalensülfonat	4-sülfo-o-ftalataldehit Peroksisilik benzensülfonik asit 4-sülfo-oftalaldehitik asit	Chen ve diğ. (2002)
TiO_2 ile fotokataliz	1-amino-8-naftol-3,6-disülfonik asit (H Asit)	Hidroksil ara ürünleri Fenol Benzokinon Benzoik asit	Noorjahan ve diğ. (2003)
Fotoelektrokimyasal arıtma (TiO_2/RuO_2 kaplanmış elektrot ile)	1-amino-8-hidroksilnaftalen-3,6-disülfonik asit	4-hidro-4,8-dihidroksil-1-iminonaftalen-3,6-disülfonik asit 8-hidroksil-1-imino-4-oksinaftalen-3,6-disülfonik asit veya 4-hidro-4,8-dihidroksil-1-oksinaftalen-3,6-disülfonik asit	Socha ve diğ. (2006)
Fotokataliz ve ozonlama prosesinin birlikte uygulanması (TiO_2/UV/O_3)	1-amino-8-naftol-3,6-disülfonik asit (H Asit)	1-amino-5,7,8-trihidroksilnaftalen-3,6-disülfonik asit 1-amino-2,4,5,8-tetrahydroksinaftalen-3,6-disülfonik asit 8-hidroksil-1,2-naftokinon-3,6-disülfonik asit 8-hidroksil-1,4-naftokinon-3,6-disülfonik asit	Sun ve diğ. (2008)

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. K-Asit (2-Naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit)

Toz (katı) formda K-Asit (KA) ve distile su kullanılarak sentetik olarak hazırlanmış numunede deneysel çalışma yürütülmüştür. Şekil 1. KA'nın moleküler yapısını ve Çizelge 3.1 KA'nın bazı fizikokimyasal ve çevresel özelliklerini göstermektedir.



Şekil 3. 1: KA'nın molekül yapısı.

Çizelge 3. 1: KA'nın bazı özellikleri.

Özellik	**Değer**
Molekülün Adı	2-Naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit
Molekül Formülü	$C_{10}H_9O_9NS_3$
Molekül Ağırlığı	383 g mol^{-1}
Eşdeğer KOİ (mg KOİ/mg KA)	0,67
Eşdeğer TOK (mg TOK /mg KA)	0,23

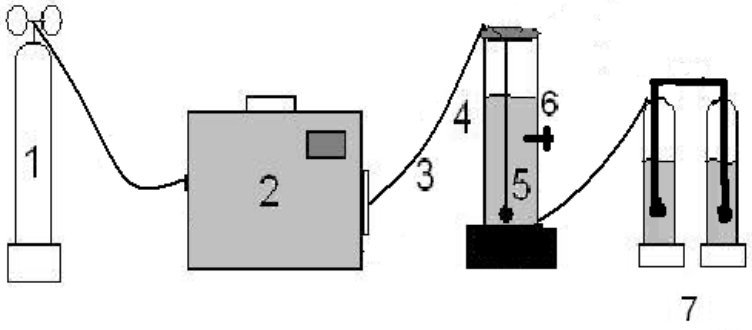
*Çizelgedeki eşdeğer KOİ ve TOK değerleri oluşturulan KA-KOİ ve KA-TOK kalibrasyon eğrileri ile deneysel olarak bulunmuştur.

3.2. Ozonlama Deneyi

3.2.1. Ozonlama deney düzeneği

Ozonlama deneyleri; 1 L hacimli borsilikat cam kolon reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Deneyde bütün bağlantılarda teflon boru malzemesi kullanılmıştır. Reaktörün 3 açıklığı; (ozon besleme girişi, ozon gaz çıkışı ve numune alabilmek için musluk) bulunmaktadır. Reaktör 1 m uzunluğunda ve 5 cm çapındadır. Ozon gazı yüksek saflıkta oksijen kullanarak ozon üreten Sander marka S 1000 model laboratuvar ölçekli ozon jeneratörü ile yerinde üretilmiştir. Jeneratör en fazla 1000 mg sa^{-1} ozon üretebilmektedir. Ozon giriş (besleme) debisini ölçmek

amacıyla, reaktörün girişine de %2'lik sulu KI çözeltisi içeren yıkama çözeltileri yerleştirilmiştir. Ozonlama deney düzeneği şematik gösterimi Şekil 3.2'de, resmi ise Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 2: Ozonlama deney düzeneği ve akışın şeması. (1: Saf Oksijen Tüpü; 2: Ozon Jeneratörü; 3: Teflon Bağlantı Boruları; 4: Cam reaktör; 5: Difüzör; 6: Numune musluğu, 7: %2'lik KI içeren yıkama çözeltisi).

3.2.2. Ozonlama deneylerinin yürütülüşü

Yapılan deneylerde belirli konsantrasyonda 1 L'lik KA çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda üretilen ve sisteme sürekli beslenerek verilen ozon, ozon dozu olarak tanımlanmaktadır. Çalışmada kullanılan ozon dozu saat ve 1 litre başına düşen mg cinsinden ozonu tanımlamaktadır. İstenilen ozon dozunda deneyi yürütmek amacıyla 3 dakika süresince ozon jeneratörü çalıştırılmış ve üretkenliği, Standart Yöntemler'den Potasyum İyodür Metodu, (AWWA/APHA/WPCF, 2005) gereğince %2'lik KI çözeltisi kullanılarak kontrol edilmiştir. İstenilen pH değerleri (pH 3, 7, 12) için farklı fosfat içeren tampon çözeltiler kullanılmıştır. Çözelti istenilen pH'a getirildikten sonra 25 mL giriş numunesi alınmış ve deney başlatılmıştır. Reaktörden reaksiyon süresi boyunca belirlenen aralıklar boyunca 25 mL hacminde numuneler alınmıştır. Reaksiyona girmeyen ozon konsantrasyonunun tespiti için reaktörün üst çıkışında toplanan gaz teflon borular sayesinde %2'lik KI içeren yıkama çözeltilerinde tutulmuştur. Tüm KI çözeltileri standardize sodyum tiyosülfat çözeltisi ile Standard Yöntemler'den Potasyum İyodür Metoduna, (AWWA/APHA/WPCF, 2005) göre titre edilmiş titrant (V) miktarı ölçülerek çıkış-gaz miktarı Denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır. Denklem 3.2 ve 3.3'e göre ise absorblanan ozon konsantrasyonu ve yüzdesi bulunmaktadır.

Giriş debisi konsantrasyonu, aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır

$$\text{Ozon Dozu} = V \times N \times 24 \times t^{-1} \quad \textbf{(3.1)}$$

V: Sodyum tiyosülfat çözeltisi sarfiyatı (mL)

N: Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi (0.1 N)

t: Zaman (dk.)

24: Oksijen miliekivalent değeri (meq L^{-1})

O_{3A} (mg L^{-1}) = uygulanan O_3 (mg L^{-1}) – çıkış O_3 gazı (mg L^{-1}) **(3.2)**

O_{3A} (%) = {absorblanan O_3 (mg L^{-1})/ uygulanan O_3 (mg L^{-1})} × 100 **(3.3)**

O_{3A} = Absorblana ozon miktarı

Reaksiyon süresince belirli aralıklarda alınan numunelerde KA, KOİ ve TOK ölçümleri ve ara ürün tayini için gereken analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 3: Deney düzeneğinin resmi.

3.3. Analitik Yöntemler

Ozonlama deneylerinde, belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde KA, KOİ ve TOK parametrelerinin konsantrasyonlarının değişimi belirlenmiştir. Belirlenen deneysel çalışmalarda ara numune noktaları seçilen zamanlardaki numunelerde oluşan ara/son ürünlerin tayini yapılmıştır.

3.3.1. K-Asit

Numunelerdeki KA ölçümleri Sedat Üründül Çevre Laboratuvarı'da mevcut bulunan Agilent 1100 Series-HPLC (High Performance Liquid Chromotografy) cihazında ters fazlı C18 (Nova-pack C18, 3,9×150 mm, 5 µm, Waters) kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon değişimlerinin belirlenmesinde beş ayrı dalga boyunda aynı anda izleme yapabilen ve spektrum kaydedebilen DAD (Diode Array Dedektörü) (G1315A, Agilent Series) dedektöründen yararlanılmıştır.

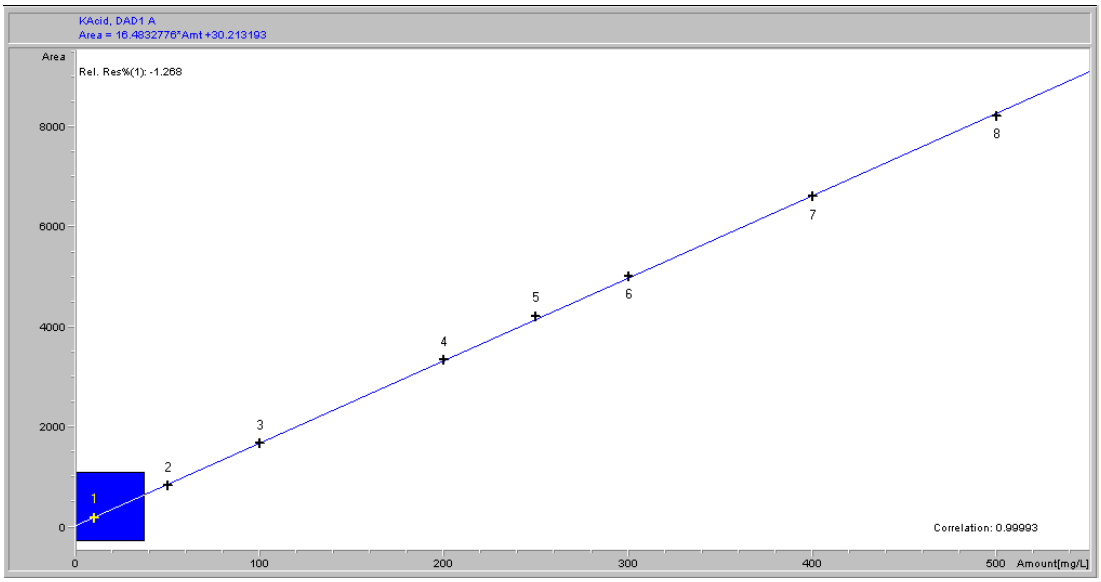
KA'nın HPLC ile tayininde, minimum standart konsantrasyonu sıfırda olmak üzere, minimum beş noktalı standart kalibrasyon eğrileri düzenlenmiştir. 1000 mg L^{-1} KA konsantrasyonunda hazırlanan standart stok çözeltilerinden istenilen konsantrasyonlarda standart çalışma çözeltileri hazırlanmış ve 1,5 mL'lik HPLC viyallerine alınarak kapakları kapatılmış ve karanlık ortamda, buzdolabında muhafaza edilmiştir. Standart çalışma çözeltileri, KA için belirlenen koşullar altında HPLC'ye enjekte edilmiştir. Standart çalışma çözeltilerinin konsantrasyonuna karşı gelen alıkonulma süresi, pik yüksekliği ve alan büyüklüğü kaydedilmiş ve her bir konsantrasyon için ortaya çıkan alan değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

KA kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında 0, 10, 50, 100, 200, 250, 300, 400, 500 mg L^{-1} KA içeren standart çalışma çözeltileri kullanılmıştır. HPLC ölçümleri maksimum absorbansın elde edildiği 310 ve 367 nm de gerçekleştirilmiştir. 367 nm de gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen kalibrasyon eğrisi korelasyon katsayısı 0,99993 olarak bulunmuştur ve ölçümlerde bu dalga boyu için çıkarılan kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin (Denklem 3.4) denklemi elde edilmiştir.

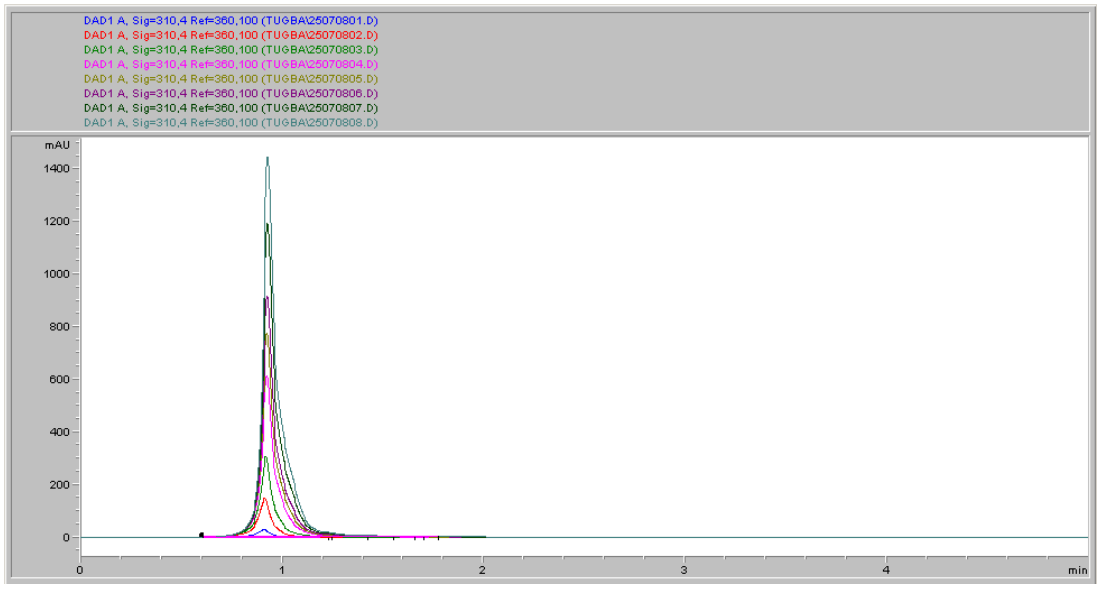
$$Alan = 16{,}4832776 \times KA \left(\frac{mg}{L}\right) + 30{,}213193 \qquad \textbf{(3.4)}$$

Yukarıda belirtilen kromatografik şartlarda yürütülen analizlerde, 0,925 dak. sonrasında KA piki görülmüştür. Şekil 3.4'de KA kalibrasyon eğrisi ve denklemi

verilmektedir, Şekil 3.5'de ise farklı konsantrasyonlarda KA içeren standart çalışma çözeltilerinin kromatogramları gösterilmektedir. HPLC ölçümlerinde mobil faz olarak 60:40 hacimsel oranda asetonitril:su karışımı kullanılmıştır.



Şekil 3. 4: KA HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 3. 5: KA'ya ait standart çalışma çözeltileri HPLC kromatogramları.

KA'nın HPLC analizi için C18 kolon tipi ve mobil faz olarak 60:40 hacimsel oranda asetonitril:su karışımı kullanılmış olup, mobil faz akış hızı 1 mL dk^{-1} ve kolon sıcaklığı 30 °C' e ayarlanmış enjeksiyon hacmi 30 µL'e belirlenmiş; 367 nm'de

DAD dedektörü kullanılmış ve ölçüm limiti değeri 5,0 mg L^{-1} olarak gösterilmektedir.

KA'nın ozon ile oksidasyonu sırasında oluşan organik asitlerin belirlenmesi için gerçekleştirilen HPLC (Agilent 1100 Series HPLC, G1315A, Agilent Series DAD) ölçümlerinde uygulanan kromotografik koşullar, kullanılan kolon özellikleri ve takip edilen dalga boyları aşağıda gösterilmektedir;

Kolon: Acclaim® Organic Acid (OA) HPLC Column (5 µm, 4 × 250 mm, Dionex)

Mobil faz: 100 mM Na_2SO_4, pH 2,65 (pH ayarlaması metansulfonik asit ile yapılmıştır.)

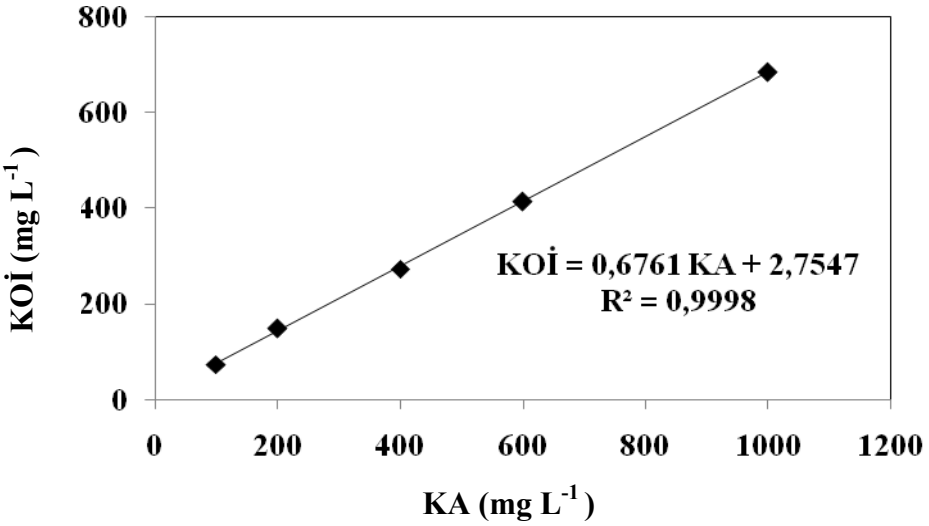
Mobil faz akış hızı: 0,6 mL dk^{-1}

Kolon sıcaklığı: 30 °C

Dedektör: DAD, 210 nm

3.3.2. KOİ

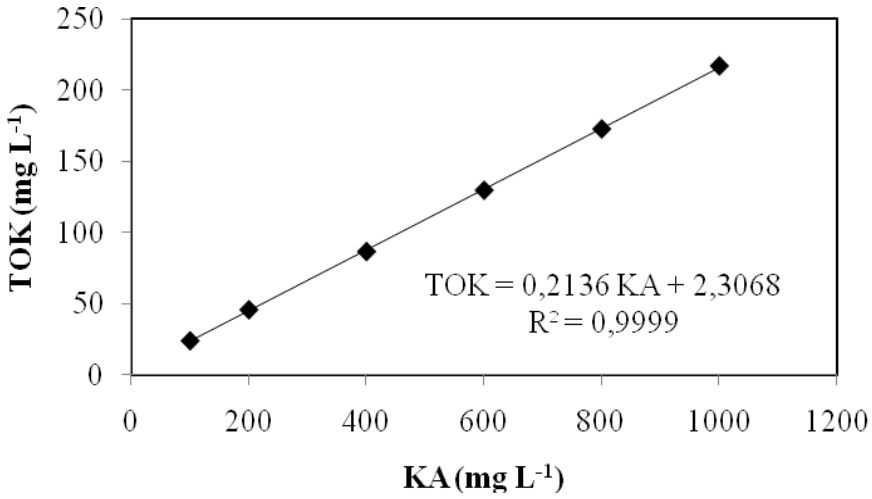
KA'nın ozonlama prosesi ile arıtımı sırasında alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilen KOİ ölçümleri ISO 6060 (1989) kapalı refluks titrimetrik yönteme göre yapılmıştır. KA için oluşturulan KOİ kalibrasyon eğrisi Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3. 6: KA'nın KOİ kalibrasyon eğrisi.

3.3.3. TOK

Ozonlama sırasında TOK konsantrasyonundaki değişimler ise Shimadzu marka V_{CPN} model TOK analizörü ile tayin edilmiştir. KA için oluşturulan TOK kalibrasyon eğrisi Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 7: KA'nın TOK kalibrasyon eğrisi.

3.3.4 Analitik sıvı faz ozon ölçümü

Sıvı fazdaki çözünmüş ozon ölçümleri İndigo Metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bader ve Hoigné, 1981).

3.3.5 pH

Deneyler esnasında pH ölçümleri Thermo Orion 520 model pH-metre ile yapılmıştır. Başlangıç pH'sının istenilen değere getirilmesi için asit gerekli olduğunda H_2SO_4, baz gerekli olduğunda ise NaOH çözeltileri kullanılmıştır. KA tampon çözeltileri için ise Na_2HPO_4, KH_2PO_4, H_3PO_4 kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Fluka marka olup analitik saflıktadır.

3.3.6 Gaz kromotografi - kütle spektroskofisi (GC-MS) ölçümleri

Ozon ile oksidasyon deneyleri sırasında seçilen reaksiyon sürelerinde, gaz kromotografisi/kütle spektroskopisi (GC/MS) ile gerçekleştirilecek ara ürün analizlerinde Agilent 5975C model gaz kromotografisi (GC) ve Agilent 7890A kütle spektroskofisi (MS) kullanılmıştır. GC/MS Kromatografik koşulları Çizelge 3.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 3. 2: GC/MS işletim koşulları.

Özellik	Değer
Kolon	HP5-MS
Enjeksiyon bloğu	Split / Splitless
Sıcaklık programı	40 ^{o}C (0,7 dk)
	40 ^{o}C 80 ^{0}C (10 °C dk^{-1})
	80 ^{o}C 280 ^{0}C (4 °C dk^{-1})
	280 ^{o}C (16 dk)
Enjektör sıcaklığı	250 ^{o}C
Taşıyıcı gaz	Helyum, %99.999 saflıkta
Gaz akış hızı	0,9 mL dk^{-1} (30.0 psi)
Enjeksiyon hacmi	2 µL
MS sıcaklığı	230 ^{o}C
İyonizasyon potansiyeli	70 eV
Kütle aralığı	45-450 amu

3.3.6.1 Sıvı faz ekstraksiyonu

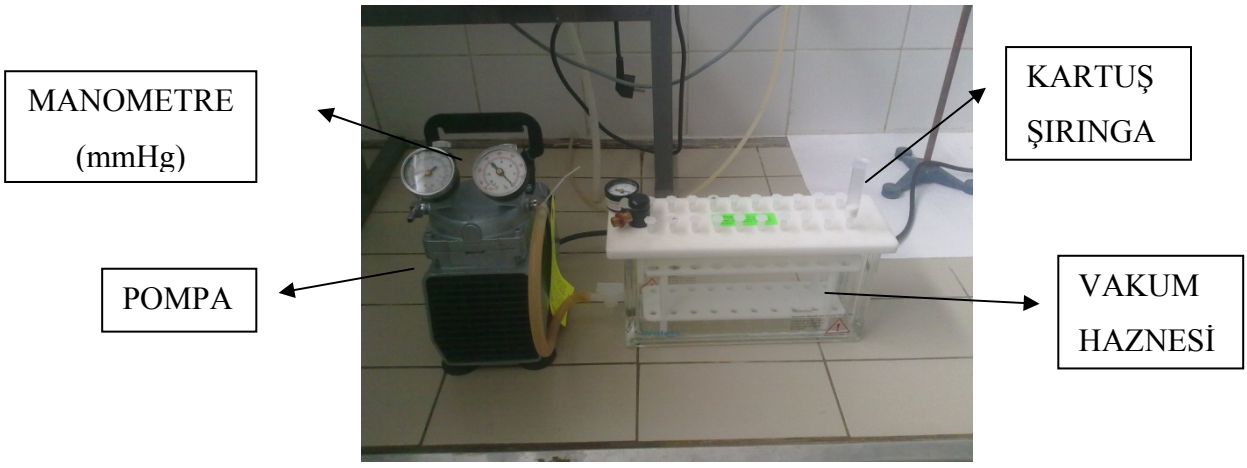
Ozonlama prosesi ile gerçekleştrilen oksidasyon deneylerinde belirli reaksiyon sürelerinde alınan 5 mL hacimli numunler sıvı faz ekstraksiyonu için 5 mL yüksek saflıkta hegzan ile 10 mL'e tamamlanmıştır. Sıvı faz ekstraksiyonu için hazırlanan numune Heidolph marka vortex cihazında (Şekil 3.8) 3 dakika boyunca karıştırılır karışımı sağlanan numune faz ayrımının gerçekleşmesi için 30 dakika dinlenmeye bırakılır. Solvent ile sulu çözelti fazları ayrıldığında solvent kısmı sulu çözelti kısmından ayrı analiz için GC/MS sistemine enjekte edilmiştir.



Şekil 3. 8: Heidolph marka vortex cihazı.

3.3.6.2 Katı faz ekstraksiyonu

Ozon ile oksidasyon deneylerinde belirli reaksiyon sürelerinde alınan 50 mL hacimli numune C18 kartuşundan 10 mL dk^{-1} hız ile geçirilmiştir. Numune geçirilmesini takiben vakum altında kurutulan kartuşlar 50 mL çift distile su ile yıkanmış ve gene vakum altında kurutulmuştur. Daha sonra 5 mL metanol geçirilerek kartuşta tutulan oksidasyon ara/son ürünlerinin elüsyonu gerçekleştirilmiştir. Elüentler azot gazı ile konsantre edilmiş ve konsantre edilen örnekler viallere alınarak analiz için GC-MS sistemine enjekte edilmiştir. Katı faz ekstraksiyonunda Varian bound elut jr C18 kartuşlar kullanılmıştır. Kullanılan kartuşlar, 1×10 mL metanol, 1×15 mL çift distile su ile yıkanarak şartlandırılmıştır. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan ektraksiyon seti Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



Şekil 3. 9: Katı faz ekstraksiyon seti.

3.3.7 HPLC ölçümleri

Deneysel çalışmanın birinci aşamasında yapılan KA ölçümü çalışmalarına ilaveten Organik asit ölçümü de HPLC cihazı ile yapılmıştır. Organik asitlerin HPLC analizi için 4.0×250 mm, 5µm, Dionex tipi kolon ve mobil faz olarak pH 2,65'te 100 mM Na_2SO_4 çözeltisi kullanılmış olup mobil faz akış hızı 0,6 mL dk^{-1} ve kolon sıcaklığı 30 °C' e ayarlanmış enjeksiyon hacmi 30 µL'e belirlenmiş 210 nm'de DAD dedektörü kullanılmıştır.

3.3.8 İyon kromotografisi (IC) ölçümleri

Nitrat, sülfat ölçümleri Dionex ICS-1500 model iyon kromatografi (IC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Veri toplama için ICS-1500 Chromeleon marka veri toplama sisteminden yararlanılmıştır. Anyon ayırımında mobil faz olarak 0,22 µm gözenek çaplı filterden geçirilmiş 0,5 mM Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ çözeltileri kullanılmıştır. IC ölçümünde kullanılacak numuneler 0,45 µm gözenek çaplı filtrelerden süzülmüş ve yüksek anyon konsantrasyonuna sahip numunelerde kalibrasyon aralığına göre seyreltme yapılmıştır.

3.3.9 Akut toksisite ölçümleri

Ozonlama deneyleri sonucu oksidasyon mekanizması gereği oluşan ara ürünlerde kompleks yapılı organik maddenin parçalanmasından dolayı numunelerde akut toksisite gözlemlenmesi beklenebilir. Bu nedenle ara ürün deneyleri olarak yürütülen 3 set deneyden alınan numunelerde akut toksisite tayini ABOATOX *Vibrio fischeri* test cihazı ile ISO (2007) 11348-3 test prosedürüne uygun olarak yapılmıştır.

Ayrıca arıtımaya tabi tutulmamış farklı konsantrasyonlardaki KA sulu çözeltilerinde de KA numuneleri ile akut toksisite açısından bir kıyaslama yapılabilmesi amacıyla *Vibrio fischeri* fotobakterileri kullanılarak bileşiğin fotobakteriler üzerindeki toksik etkileri % inhibisyon olarak hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Proses İçin Kütle İletim Katsayısının Hesaplanması

Kütle iletim katsayısının tespiti için yürütülen deneysel çalışmalar sabit oda sıcaklığında kesikli cam reaktör içerisinde ve 850 (±50) mg sa^{-1} sürekli ozon beslemesi yapılarak ve distile su kullanılarak kütle iletim katsayısının ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kütle iletim katsayısının tespiti için yürütülen deneysel çalışma, ozonun doğrudan reaksiyonunun gerçekleştiği pH 3 ve 3'ün altındaki değerlerde olmalıdır (APHA, 1998). Gaz fazın içerisindeki reaktöre uygulanan ozon miktarı dakika başına ölçülmüş olup ve ozon akısı olarak ifade edilmiştir.

$$D\,[O_3] / dt = (k_La)_{O3}\,(\,[O_3^*] - [O_3]\,) \qquad \textbf{(4.1)}$$

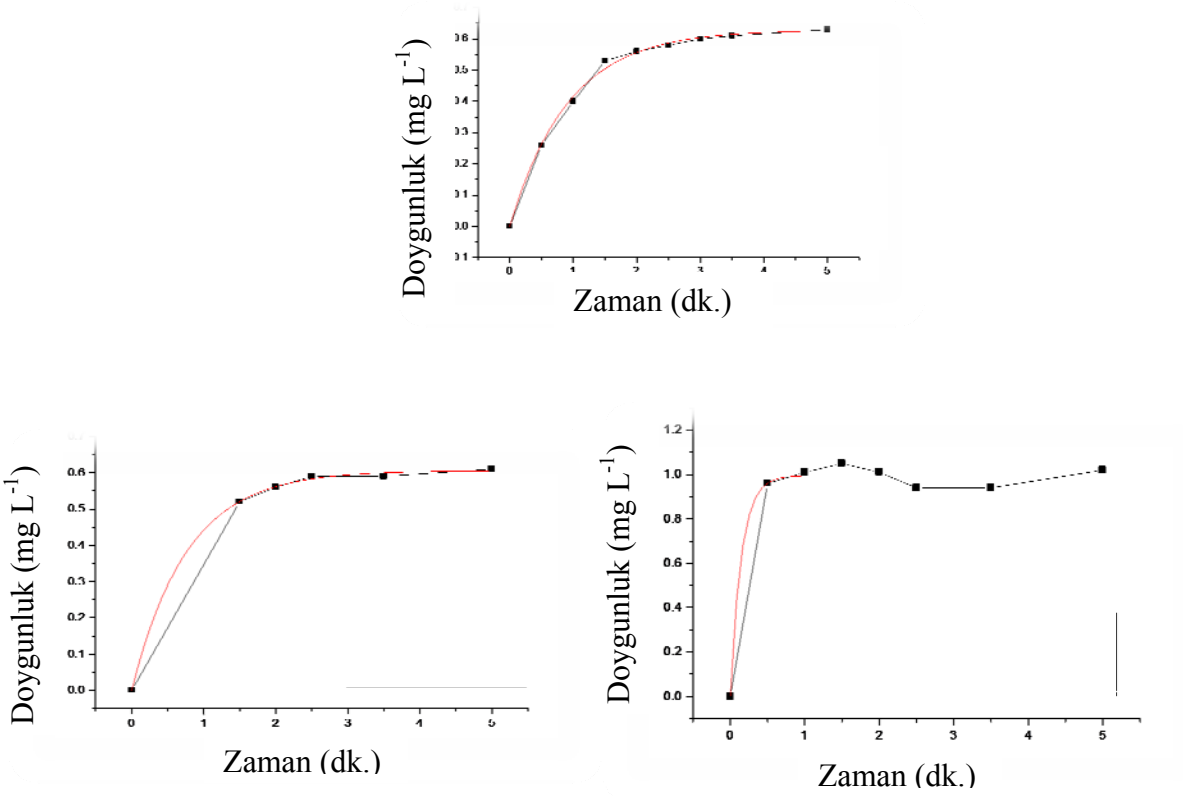
$(k_La)_{O3}$ = Sudaki ozonun volumetrik kütle transfer katsayısı (s^{-1})
$[O_3^*]$ = Ozonun sudaki doygunluk konsantrasyonu (mg L^{-1})
$[O_3]$ = Ozonun sudaki konsantrasyonu (mg L^{-1})
Denklem 4.1'in türevi alındığında Denklem 4.2 bulunmaktadır.

$$[O_3] = [O_3^*] - [O_3^*] \times e^{(k_La \times t)} \qquad \textbf{(4.2)}$$

Origin 7,5 programı ve Denklem 4.1'den türetilmiş Denklem 4.2 kullanılarak volumetrik kütle transfer katsayısı elde edilebilmektedir (Ölmez, 2006).

Sıvı fazdaki ozon konsantrasyonunda sistem için kütle iletim katsayısının hesaplanması için bir set ön deneysel çalışma yapılmıştır. Denklem (4.2)'de hesaplandığı gibi volumetrik kütle transfer katsayısı $(k_{LA})_{O3}$ ozonun doğrudan reaksiyonunun gerçekleştiği pH 3 değerinde distile suda 850 (±50) mg sa^{-1} ozon konsantrasyonunda deneyler yürütülmüştür. Yürütülen deneysel çalışmalara ait veriler Çizelge 4.1'de yer almaktadır.

Origin 7,5 Matematik Programı kütle iletim katsayısı hesaplaması için oluşturduğu grafikler (Şekil 4.1) ozonun doygunluk değerini (S) ve kütle iletim katsayısını vermiştir.



Şekil 4.1: Origin 7.5 matematik programından kütle iletim katsayısı için elde edilen grafikler**.**

Çizelge 4.1: $(k_{LA})_{O3}$ katsayısının bulunması için yürütülen deneylere ait veriler (S: doygunluk değeri).

	Deney 1	Deney 2	Deney 3
O_3 (mg sa^{-1})	880	875	850
S (mg L^{-1})	0.63	0.61	0.99
k_La (s^{-1})	1.8×10^{-2}	2.1×10^{-2}	2.9×10^{-2}
t_{grafik} (dk.)	5	5	5
Ortalama k_La (s^{-1})		$2,2 \times 10^{-2}$	

Kütle iletim katsayısı tayini için yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda doygunluk değerlerinin ortalaması 0,74 mg L^{-1} elde edilirken; hesaplamalar için ilk 5 dakikalık ozonlama süresi kullanılmış, 3 deney için volumetrik kütle transfer katsayısılarının aritmetik ortalaması alınarak $2,2 \times 10^{-2}$ s^{-1} değeri kabul edilmiştir.

Benbelkacem ve diğerleri (2004) yürüttükleri çalışmada volumetrik kütle transfer katsayısını ozon gazı akı hızının 200–300 sa^{-1} olduğu saf suda 20 ^{o}C'de ve 1 atm basınçta ölçtüğünde $1,2 \times 10^{-2}$ ve $1,7 \times 10^{-2}$ s^{-1} arasında rapor etmişlerdir. Bunun yanı sıra yapılan çalışmada okside edilecek organik maddenin yüzeyine göre volumetrik kütle transfer katsayısının yükselebileceğine dikkat çekmişler ve krotonoik asit ile aynı ozon gazı akısıyla denediklerinde ise volumetrik kütle transfer katsayısını $1,8 \times 10^{-2}$ ile $2,5 \times 10^{-2\ s-1}$ arasında bulmuşlardır. Yürütülen bir diğer çalışma maleik asit ile aynı ozon gazı konsantrasyonu ile volumetrik kütle transfer katsayısı tayini olup, katsayıyı $1,14 \times 10^{-2}$ s^{-1} ve $1,69 \times 10^{-2}$ s^{-1} aynı şartlar altında fumarik asit ile yürütüldüğünde ise $2,4 \times 10^{-2}$ s^{-1} ve $3,2 \times 10^{-2}$ s^{-1} arasında bulmuşlardır (Benbelkacem ve diğ., 2003, Benbelkacem ve Debellefontaine, 2003). Gurol ve Singer'in çalışmasında (1983) ozon gaz akış hızı sırasıyla 20, 30 ve 50 sa^{-1} olduğunda ise volumetrik kütle transfer katsayıları $0,55 \times 10^{-2}$ s^{-1} , $0,83 \times 10^{-2}$ s^{-1} ve $1,39 \times 10^{-2}$ s^{-1} olarak bulunmuştur.

4.2 İşletim Parametrelerinin Etkileri

Ozonlama ile organik madde oksidasyonunda etkili olan başlıca faktörler olarak reaksiyon pH'sı, ozon dozu, giriş organik madde konsantrasyonu, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu sayılabilmektedir. Literatürde yapılan çalışmaların araştırması sonucunda seçilen işletim parametrelerine göre değer aralıkları belirlenmiştir (Beltran 1992, 1994; Shu ve diğ., 1994, El-Dein ve diğ., 2001; Arslan ve diğ., 2002; Neamtu ve diğ., 2002; Rice ve Browning, 1981; Huang ve Shu, 1995). Parametrelerin hepsinde oksidasyonun en yüksek olduğu koşullar elde edilmeye çalışılmıştır. İşletim parametrelerinin etkisini belirlemek için yürütülen çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında oksidasyon ürünlerinin tayini için deneysel koşullar belirlenmiştir.

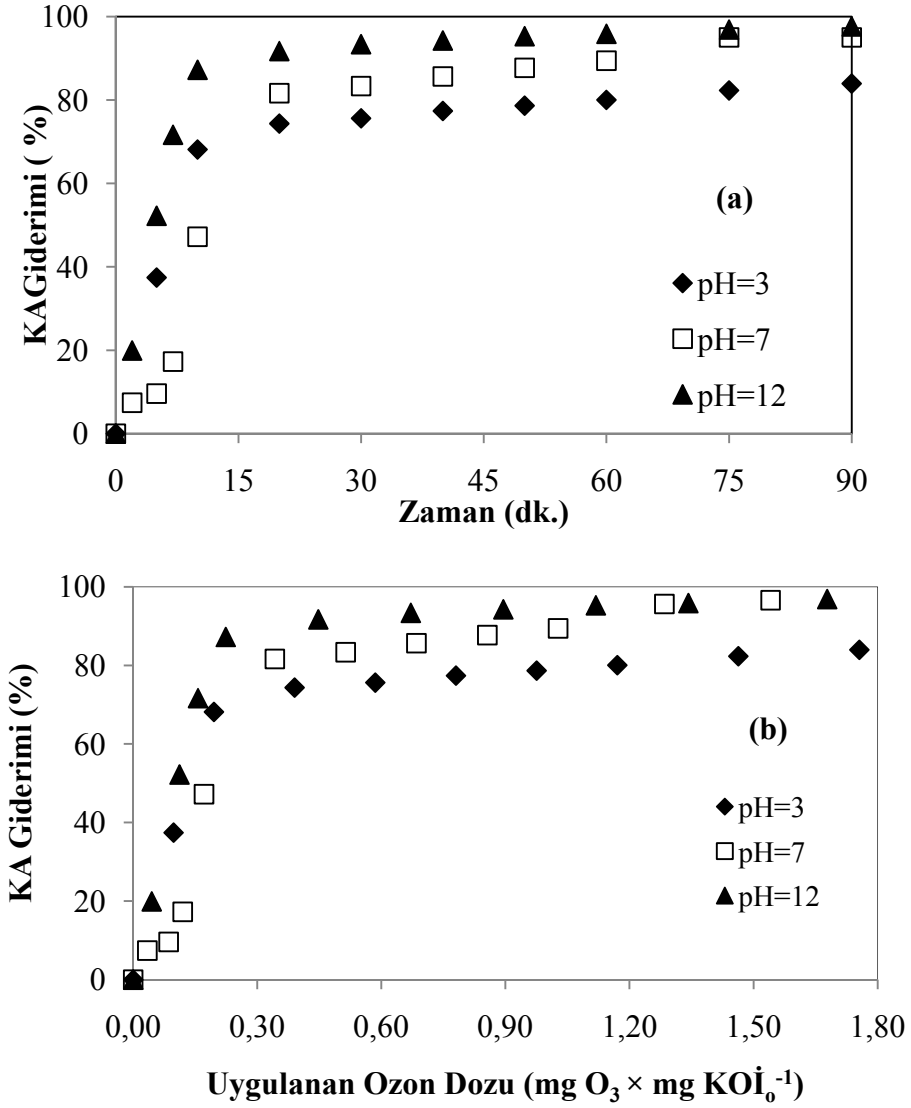
4.2.1 Reaksiyon pH'sının etkisi

Ozonlama prosesi ile KA ve organik madde (KOİ, TOK) gideriminin incelendiği çalışmalarda ilk olarak pH'sının etkisini incelemek amacıyla üç farklı pH değeri (3, 7 ve 12) seçilmiştir. pH 3 ozonun doğrudan (moleküler) reaksiyonlarının gerçekleştiğinden dolayı seçilirken pH 12'de ozonun bozulması sonucu seçici olmayan yüksek oksitleme potansiyeline (2.80 eV) sahip $HO^{\bullet}$ radikalinin oksidasyonuna dayanmaktadır. Reaksiyon boyunca istenilen pH değerinin sabit

kalması için fosfat tampon çözeltileri kullanılmıştır. Organik madde konsantrasyonunun 450 mg L^{-1} KOİ ve 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozu kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde KA, KOİ ve TOK konsantrasyonlarındaki değişimler incelenmiştir.

4.2.1.1 K- Asit giderimi

İncelenmek istenen farklı reaksiyon pH değerleri için yürütülen deneylerin sonuçlarından elde edilen KA giderimleri ozonlama süresi ve birim KOİ değeri başına uygulanan ozon dozu olarak değişimi Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



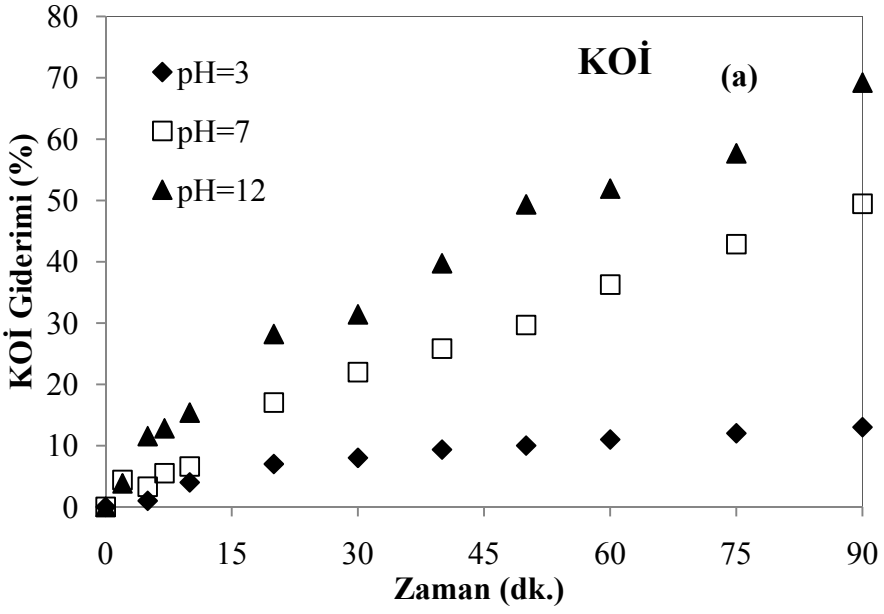
Şekil 4.2: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ değerinde 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda değişen başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresi (a) ve

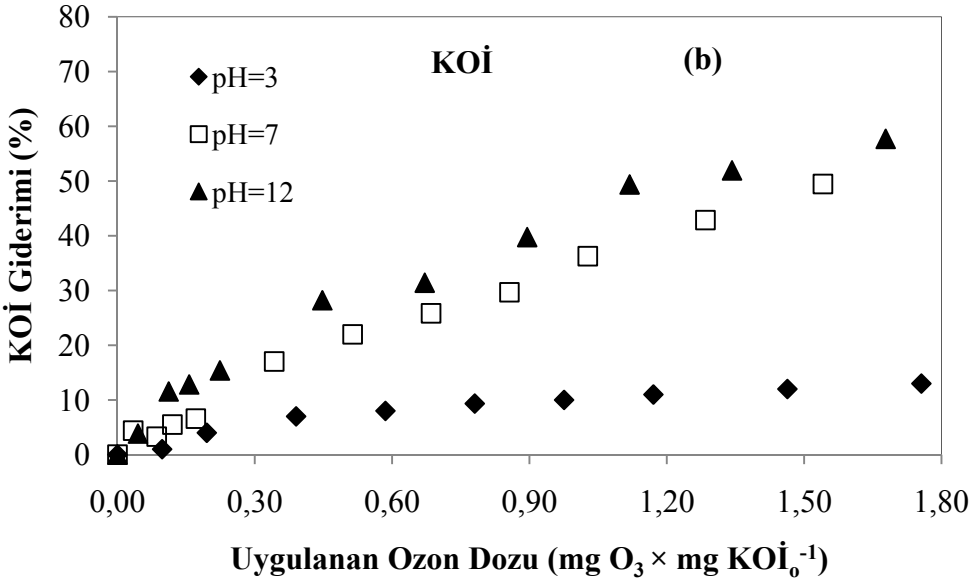
başlangıç KOİ değeri başına uygulanan ozon dozu boyunca (b) ana madde giderimi üzerine etkisi.

450 mg L^{-1} KOİ içeren KA çözeltileri ile yapılan tampon çözelti kullanarak farklı reaksiyon pH değerlerinde yürütülen deneysel çalışmalarda ozonlama mekanizması göz önüne alınarak giderimler incelendiğinde reaksiyon pH`sının 12 olduğu durumda daha iyi giderim verimi elde edilmiştir. pH 12'de kirleticinin yüksek verimde giderimi için 15 dakika veya 0,3 mg $O_3$ × mg $KOİ^{-1}$ %90 giderim verimi elde edilmiş olup 90. dakika sonunda KA'nın %98'i giderilebilmiştir. Başlangıç pH`sının 7 olduğu deneylerde 90 dakika veya 1,76 mg O_3 × mg $KOİ^{-1}$ sonunda ise KA giderimi %96 olup sadece oksidasyonda ozonun etkin olduğu pH 3'de %84 civarında kalmıştır.

4.2.1.2 KOİ giderimi

Seçilen farklı reaksiyon pH'larda yürütülen deneysel çalışma sonuçlarından elde edilen KOİ giderimlerinin zamana ve reaksiyon süresince başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.3'de gösterilmektedir.



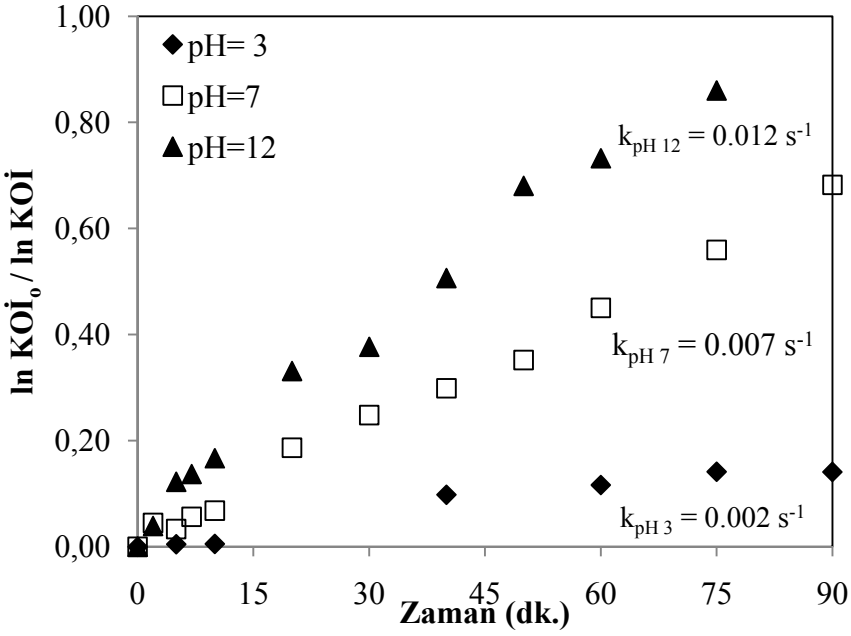


Şekil 4.3: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ, 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda değişen başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresi (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozu (b) KOİ giderim verimi üzerine etkisi.

Ozonlama prosesinde reaksiyon pH'sına göre oksidanlar göz önüne alındığında KOİ giderim verimi pH 12 diğer seçilen pH'lara göre daha yüksek oranda gerçekleşmektedir. Giderim verimi reaksiyon pH'sı 3 iken 90 dakikalık deney sonucunda ancak %12 oranında gerçekleşirken; reaksiyon pH`sının 7 olduğu 90 dakikalık deney sonucunda %49; pH 12'de ise %70 oranında elde edilmiştir. Alkali pH değerlerinde ozon hızla serbest radikallerine dönüşür ve organik, oksitlenebilir moleküller ile reaksiyona girer (Huang ve Shu, 1995). KOİ giderim hızının KA giderim hızından daha düşük olması reaksiyon sırasında gerçekleşen oksidasyon ile oluşan ara ürünlerin oksidasyonunun daha zor olduğuyla açıklanabilmektedir.

Ozon oksidasyonuna başlangıç pH'sı etksisinin anlaşılması amacıyla 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 3, 7, 12 başlangıç pH değerlerinde KOİ giderim verimi üzerine yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda yapılan kinetik hesaplamalarda ilk 10 dakika dikkate alındığında hız sabitleri arasındaki değişim giderim verimlerinden daha farklı değildir. pH 12'de oksidasyonu gerçekleştirecek radikal yoğunluğuyla doğru orantılı olarak $k_{pH=12}$ 0,012 s^{-1}; $k_{pH=7}$

0,007 s^{-1}; $k_{pH=3}$ 0,002 s^{-1} olarak bulunmuştur. Şekil 4.4'de linarize KOİ değerinin ozonlama süresi boyunca değişimi ve hız sabitleri gösterilmiştir.

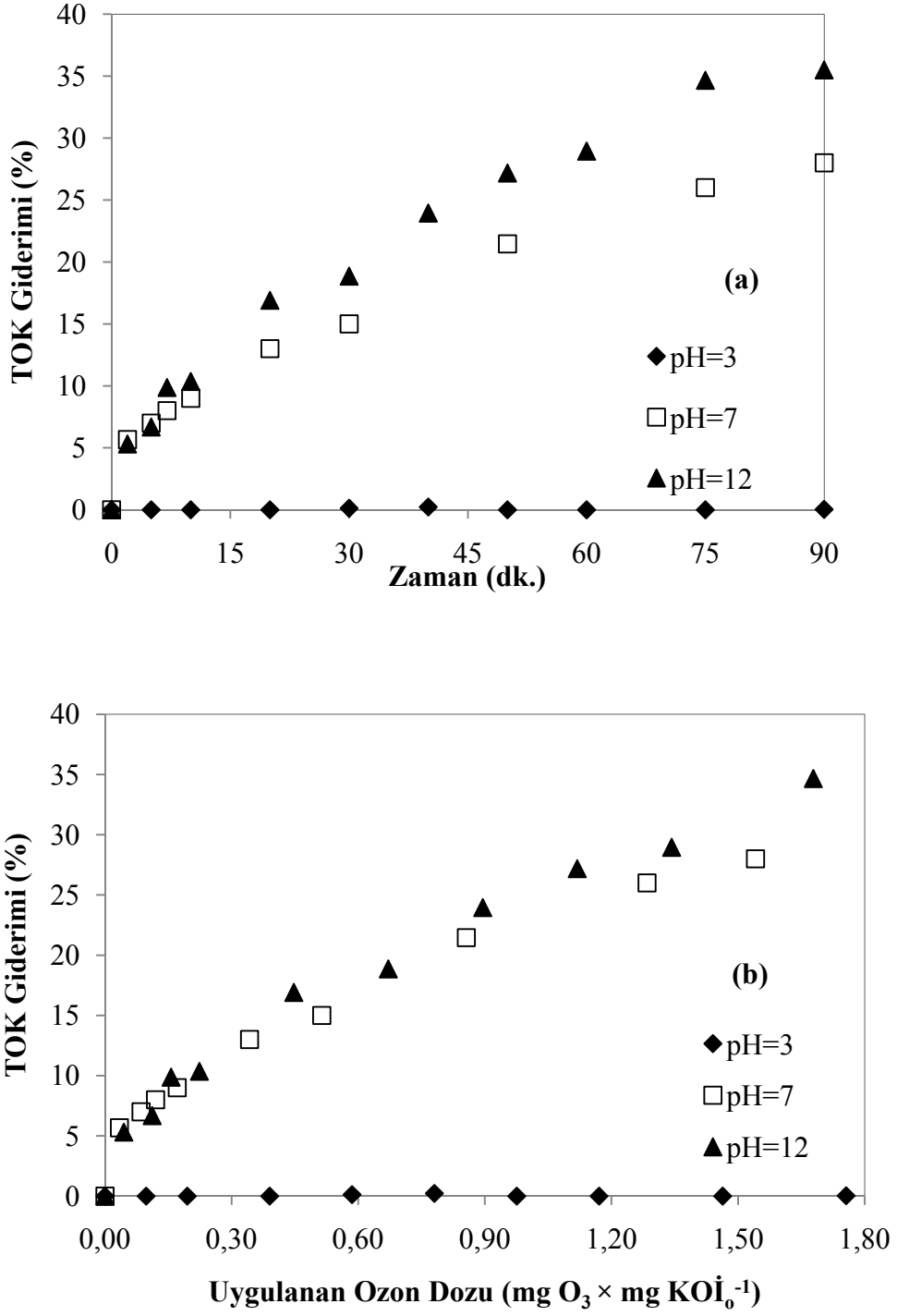


Şekil 4.4: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ değerinde 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda değişen reaksiyon pH değerlerinde yürütülen deneysel çalışmalarda elde edilen hız sabitleri.

4.2.1.3 TOK giderimi

Seçilen reaksiyon pH değerleri için yapılan deneylerin sonuçlarından elde edilen TOK giderimleri Şekil 4.5'de TOK gideriminin zamana bağlı olarak değişimi ve reaksiyon süresine başlangıç TOK değeri başına uygulanan ozon dozu boyunca değişimi gösterilmektedir.

pH etkisinin, TOK gideriminde de etkisi incelendiğinde KA ve KOİ giderimine paralel bir etki görülmektedir. TOK gideriminde KOİ veya KA giderimi gibi yüksek verim görmemekle birlikte ozonun tek başına oksidasyon yaptığı pH 3'te giderim görülmemektedir. Bunun yanı sıra pH 7'de %28 giderim gözlenirken pH 12'de %36'a ulaşmıştır.



Şekil 4.5 : KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda değişen başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) TOK giderimi üzerine etkisi.

4.2.1.4 pH etkisinin değerlendirilmesi

pH'sının ozonlama reaksiyonlarındaki etkisini incelemek için yapılan 90 dakikalık deneylerin sonunda elde edilen KA, KOİ ve TOK giderim verimleri ile deney başına absorblanan mg sa^{-1} miktarları Çizelge 4.2'de yer almaktadır.

Çizelge 4.2: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 600 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda değişen başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresince KOİ, TOK ve KA giderim verimleri ve absorblanan ozon miktarları.

pH	Absorblanan (mg O_3)	Absorblanan (%)	Giderim (%)		
			KA	KOİ	TOK
3	222	37	84	12	0
7	207	37	97	46	27
12	294	47	98	69	36

Ozonlama mekanizmasını incelemek için seçilen reaksiyon pH'larında pH 3'te sadece ozonun oksidan olarak reaksiyona dahil olduğu deneyde %84 KA giderilirken ana maddenin bozulmasıyla ortaya çıkan ara ürünlerin mineralize olmamasından dolayısı TOK giderim veriminden söz edilememektedir. Fakat alkali pH değeri olan pH 12'de yürütülen deneysel çalışmada giderim verimi ana madde gideriminde %98 iken mineralizasyon göstergesi olan TOK giderim verimi %36'lara çıkmıştır. Ana madde giderimi göz önüne alındığı zaman ise pH 7 ve 12 arasında bir fark gözlenmemektedir. Fakat pH 3 ile 7'de organik madde giderim verimi karşılaştırıldığında 3 kat fark gözlenmektedir.

Lin ve diğerleri (2009) sentetik olarak hazırlanmış antibiyotik (sülfonamit, makrolit) numuneleri ile 1,6 L $dk.^{-1}$ ozon dozunda tampon kullanarak pH 3, 7 ve 11'de çalışmışlardır. Yapılan çalışmada pH'sı etkisine bakıldığında Erythromycin haricindeki diğer antibiyotik türleri için sonuç; ana madde giderim verimi büyükten küçüğe pH 11, 7 ve 3 olduğu belirtilerek nötral ve alkali ortamların proses verimini arttırdığı tespit edilmiştir. Ma ve diğerleri (2005) yaptığı çalışmada MnO_x katalizörü ile nitrobenzenin degredasyonunu incelemiş ve ozon dozunun 3 mg L^{-1}, giriş nitrobenzen konsantrasyonunun 35,6-38,2 µg L^{-1} olduğu çalışmada pH'sının

etkisine bakıldığında 2 ile 12 arasında çalışılan aralıkta pH arttıkça degredasyonun arttığı gözlenirken pH 10'da pik değere ulaşıldığı belirtilmiştir.

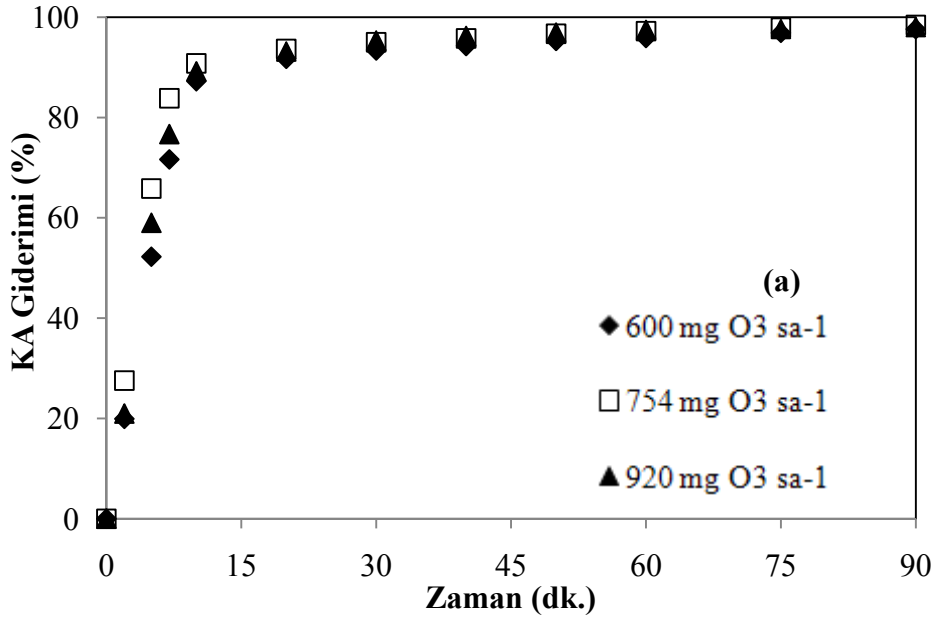
Literatür çalışmaları ile yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları paralellik göstermektedir. Buna göre KA, KOİ ve TOK parametreleri için giderim verimleri, ekonomik koşullar ve kimyasal madde sarfiyatı göz önüne alındığında pH 7'nin uygulanabilirliğine karar verilmiştir.

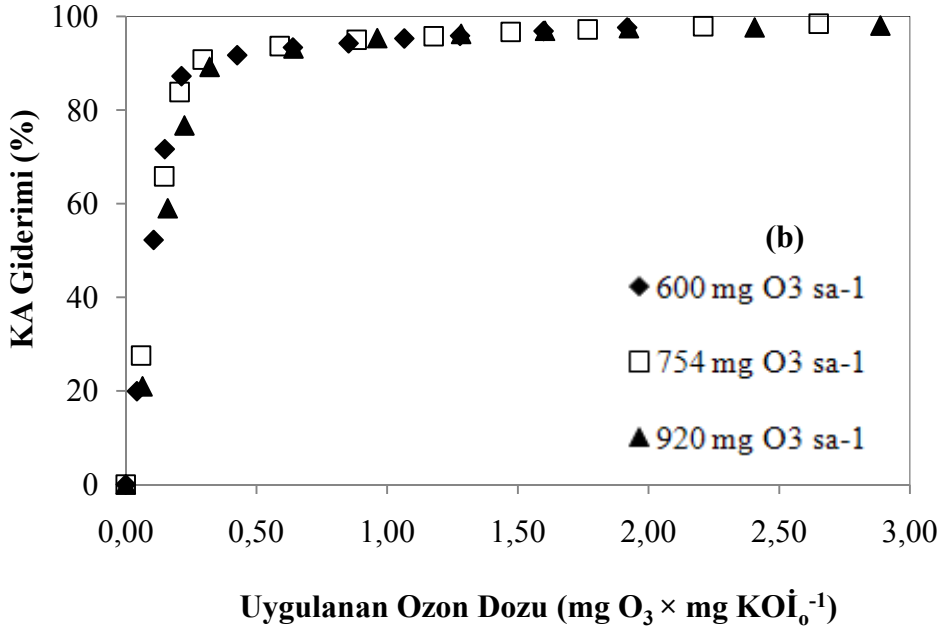
4.2.2 Ozon dozunun etkisi

Ozonlama prosesi ile yapılan KA ve organik madde (KOİ, TOK) giderimi çalışmalarında ozon dozunun etkisini incelemek amacıyla üç farklı ozon dozunda (600, 750, 950 mg sa^{-1}), model kirleticinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda ve reaksiyon pH'sı 12'de yapılan deneylerde KA, KOİ ve TOK değerleri için değişimler incelenmiştir.

4.2.2.1 K-Asit giderimi

İncelenmek istenen farklı ozon dozları için yapılan deneylerin sonuçlarından elde edilen KA giderimlerinin zamana ve reaksiyon süresince başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



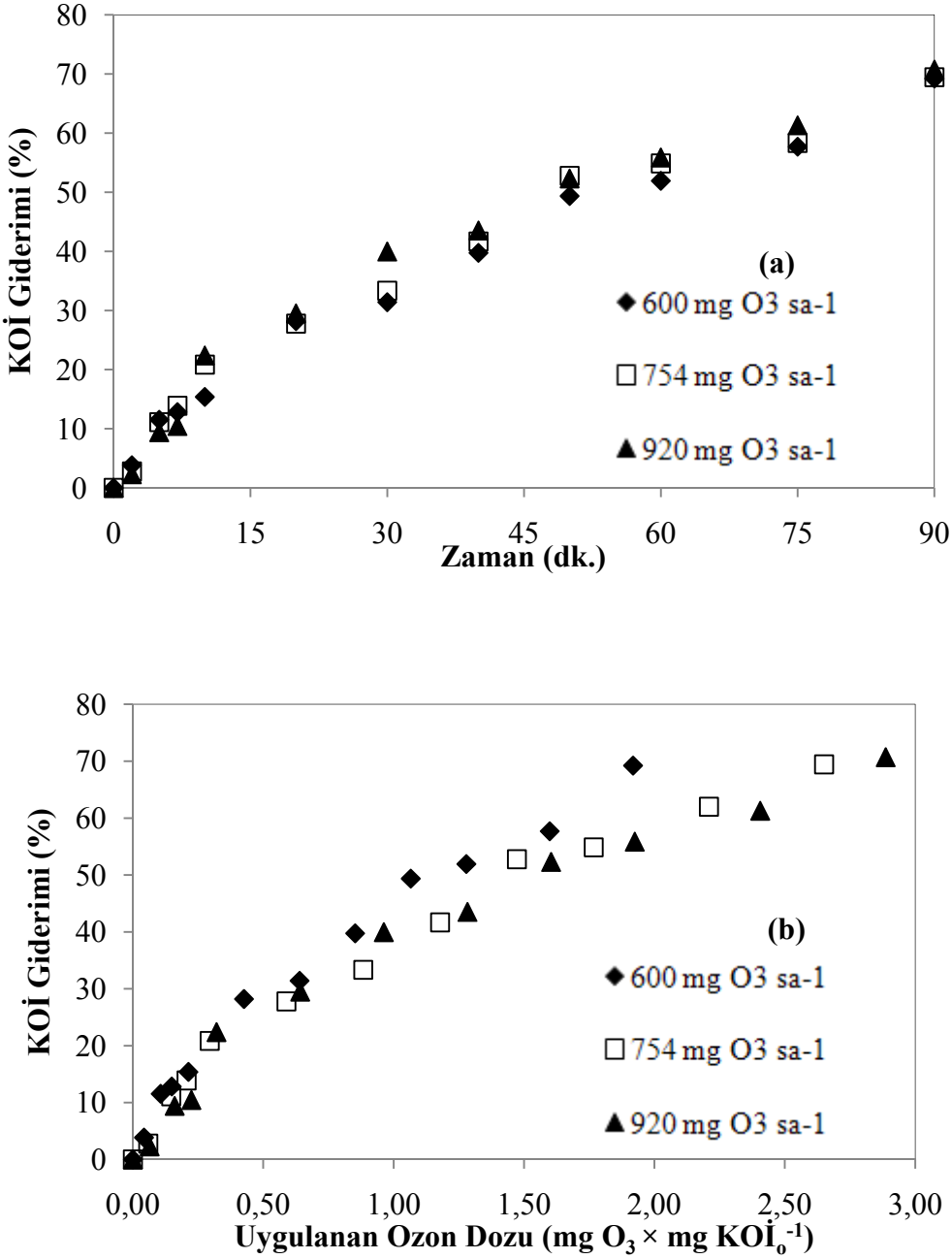


Şekil 4.6: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12'de ozon dozunun reaksiyon süresine (a) ve başlangıç KOİ değeri başına uygulanan ozon dozu boyunca (b) KA giderimi üzerine etkisi.

Değişen ozon giriş dozunda gerçekleştirilen deneylerde 450 mg L^{-1} KOİ giriş konsantrasyonu ve pH'sı 12'e getirilmiş KA çözeltilerinde yürütülen ozonlama deneylerinde ana madde giderimi üzerine yapılan incelemede artan ozon dozunun ana madde giderimi üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. 600, 754, 920 mg sa^{-1} ozon dozunda ilk 20 dakika boyunca paralel giden bir artış göstermiş olup giderim verimleri %90'lara ulaşmıştır. Reaksiyon sonunda her 3 ozon dozu için de giderim verimi aynı olup KA giderim verimi %98 değerine varmıştır. Bu durumda ekonomik koşullar da göz önüne alındığında ana madde giderimi için en düşük doz olan 600 mg sa^{-1} seçilmiştir.

4.2.2.2 KOİ giderimi

Seçilen ozon dozlarında yürütülen deneylerin sonuçlarından elde edilen KOİ giderimleri Şekil 4.7'de zamana bağlı olarak ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozuna bağlı olarak gösterilmektedir.

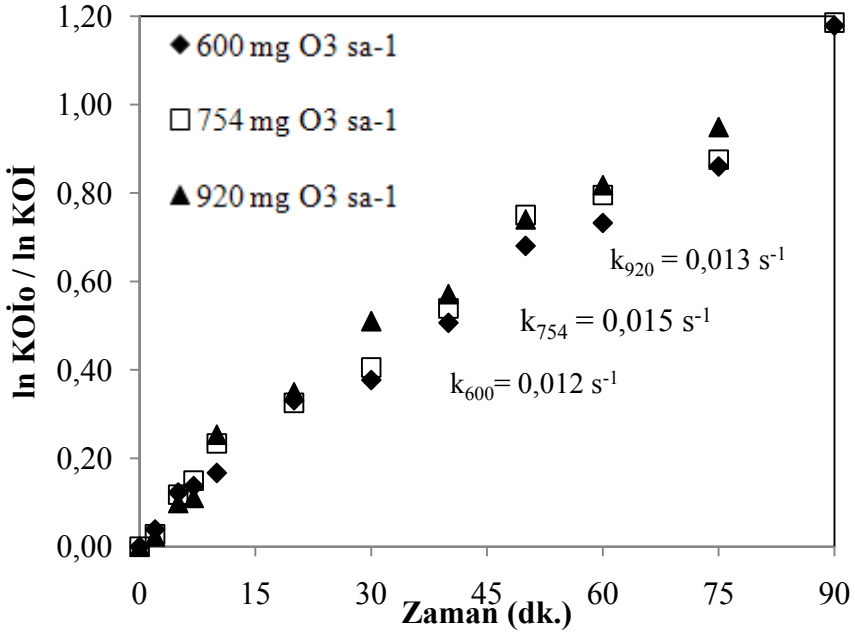


Şekil 4.7: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12 'de ozon giriş debisinin reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ değeri başına uygulanan ozon dozunun (b) KOİ giderimi üzerine etkisi.

450 mg L^{-1} KOİ giriş konsantrasyonu ve pH 12'de yürütülen deneysel çalışmada reaksiyon süresi boyunca seçilen zamanlarda alınan numunelerde farklı ozon dozlarının etkisinde KOİ giderimi incelenmiştir. Artan ozon dozunun KOİ giderimi üzerine etkisi ilk yarım saatte yüksek ozon dozunda (920 mg sa^{-1}) seçilen diğer ozon dozlarına göre reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği görülmemektedir ve reaksiyon

süresi 90 dakikaya ulaştığında 3 farklı ozon dozunda toplam KOİ gideriminde %70 düzeyinin yakalandığı söylenebilmektedir.

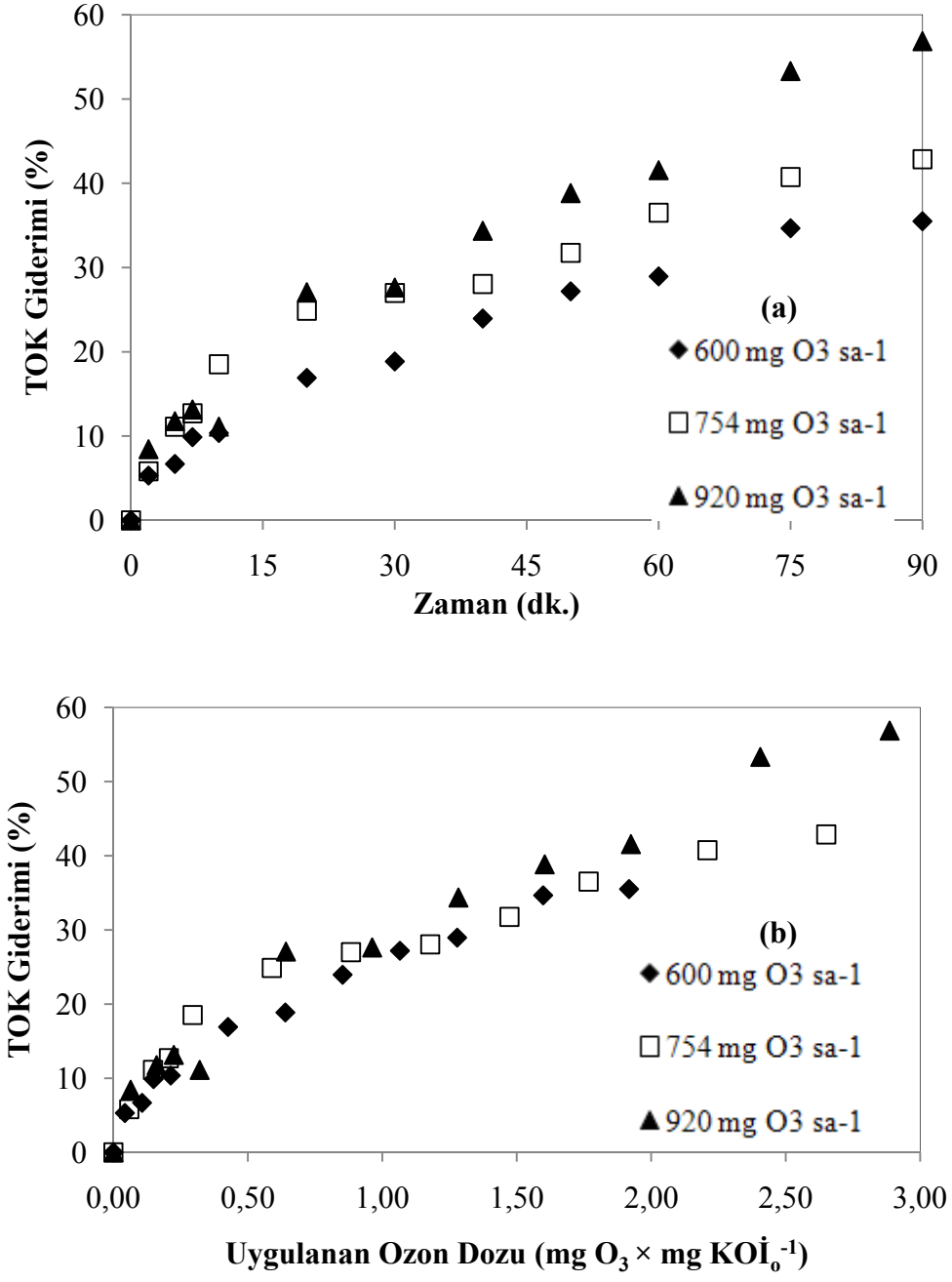
Değişen ozon konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine yapılan hız sabiti hesaplama çalışması Şekil 4.8'de görülmektedir. İlk 10 dakika için yapılan hesaplamada en yüksek hız sabiti olan 0,015 s^{-1}; 754 mg sa^{-1} ozon dozunda elde edilmiştir. 600 mg sa^{-1} ozon dozunda 0,012 s^{-1} ve 920 mg sa^{-1} ozon dozunda 0,013 s^{-1} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12'de değişen ozon konsantrasyonlarının KOİ gideriminde esnasında hız sabitleri.

4.2.2.3 TOK giderimi

İncelenmek istenen farklı ozon dozları için yapılan deneylerin sonuçlarından elde edilen TOK giderimlerinin zamana ve reaksiyon süresince başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12'de ozon dozunun reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) TOK giderimi üzerine etkisi.

450 mg L^{-1} KOİ giriş konsantrasyonunda ve pH 12'de sentetik olarak hazırlanmış numuneler ile yapılan farklı ozon dozlarının uygulanmasıyla yürütülen ozonlama deneylerinde TOK giderim veriminde; artan ozon dozunun TOK giderimi üzerine etkisi KA ve KOİ giderim verimlerine göre daha iyi anlaşılmaktadır. Buna göre 600

mg sa^{-1} ozon dozunda %36 TOK giderim verimi sağlanırken 920 mg sa^{-1} ozon dozunda bu oran %57 ulaşmaktadır.

Tekstil kimyasallarından olan tanin ve biyositler ile yürütülen bir çalışmada; tanin için ozon dozu 450 mg sa^{-1}'den 1100 mg sa^{-1}'e yükseldiğinde TOK giderimleri de %22'den %29'a ve aynı şekilde biyositler için ozon dozu 500 mg sa^{-1}'den 900 mg sa^{-1}'e çıkarıldığında TOK giderimleri %36'dan %49'a yükselmiştir (Alaton ve Koyunluoğlu, 2006). Fakat KA ile ozon oksidayon çalışmalarında artan ozon dozunun proses giderim verimine iyileştirici etkisi gözlenmemiştir.

4.2.2.4 Ozon dozu etkisinin değerlendirilmesi

Bağımsız değişkenlerden reaksiyon pH'sı 12 ve giriş konsantrasyonunun 450 mg L^{-1} seçilerek ozon dozunu değiştirerek ozon dozunun prosese etkisi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda bağımlı değişkenlerden KA ve KOİ giderim veriminde artan ozon dozu ile nihai sonuçlarda değişiklik gözlenmemiştir; nihai KOİ giderimi her 3 ozon dozu için %70 civarında kalmış olup ana madde giderim verimi %98'lerde sabitlenmiştir. Fakat üçüncü bağımlı değişken olan TOK parametresinde giderim veriminde farklılıklar gözlenmektedir. 600 ve 754 mg sa^{-1} ozon dozunda TOK giderim verimi %40'larda kalır iken 920 mg sa^{-1} %57' e ulaşarak KA oksidasyonu sonucu oluşan ara ürünlerin oksitlenmesinde etkili olmuştur. Absorblanan miktarlardaki farklardan da anlaşılabileceği gibi ozon dozunun artması ile oluşan ara ürünlerin oksidasyonu da kısmen sağlanmaktadır.

Arslan-Alaton ve Koyunluoğlu (2006) tanin ve biyositler ile yaptıkları çalışmada tanin maddesi ile pH=7'de 900 mg sa^{-1} ozon dozu ile yürüttükleri çalışmada 60 dakika ozonlama sonucunda ancak %28 KOİ ve %13 TOK giderimi, biyosit ile pH=12'de 900 mg sa^{-1} ozon dozu ile yürüttükleri çalışmada ise 60 dakikalık ozon oksidasyonu sonucunda %67 KOİ ve %21 TOK giderimi sağlanmıştır.

Kılıç (2008) seçtiği klorlu organik kirleticiler üzerinde ozon/ α- FeOH prosesi ile gideriminde pH 7, demiroksit konsantrasyonu 1 g L^{-1} ve tetrakloroetilen konsantrasyonu 1g L^{-1} olacak şekilde ayarlanmıştır. Artan ozon konsantrasyonlarında (2- 12 mg L^{-1}) giderim hızının paralel olarak artış göstermediği gözlenmiştir. 2 mg L^{-1} ozon konsantrasyonunda reaksiyon hızı $0,4 \times 10^{-2}$ s^{-1}, 7 mg L^{-1} ozonda hız $0,9 \times 10^{-3}$

s^{-1} ve ozon konsantrasyonu 12 mg L^{-1}'e çıktığında hız 0,7 × 10^{-3} s^{-1}'e düşmektedir. Dolayısıyla ozon konsantrasyonundaki artışın reaksiyon hızlarına sınırlayıcı etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

Ozon dozunun reaksiyon hızına etkisi bilimsel literatürle karşılaştırıldığında sonuçlar artan ozon dozunun reaksiyon hızı ile doğru orantılı bir artış göstermeyerek sınırlayıcı bir parametre olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.3: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda pH 12 'de ozon dozunun reaksiyon süresince KA, KOİ ve TOK giderim verimleri ve absorblanan ozon miktarları.

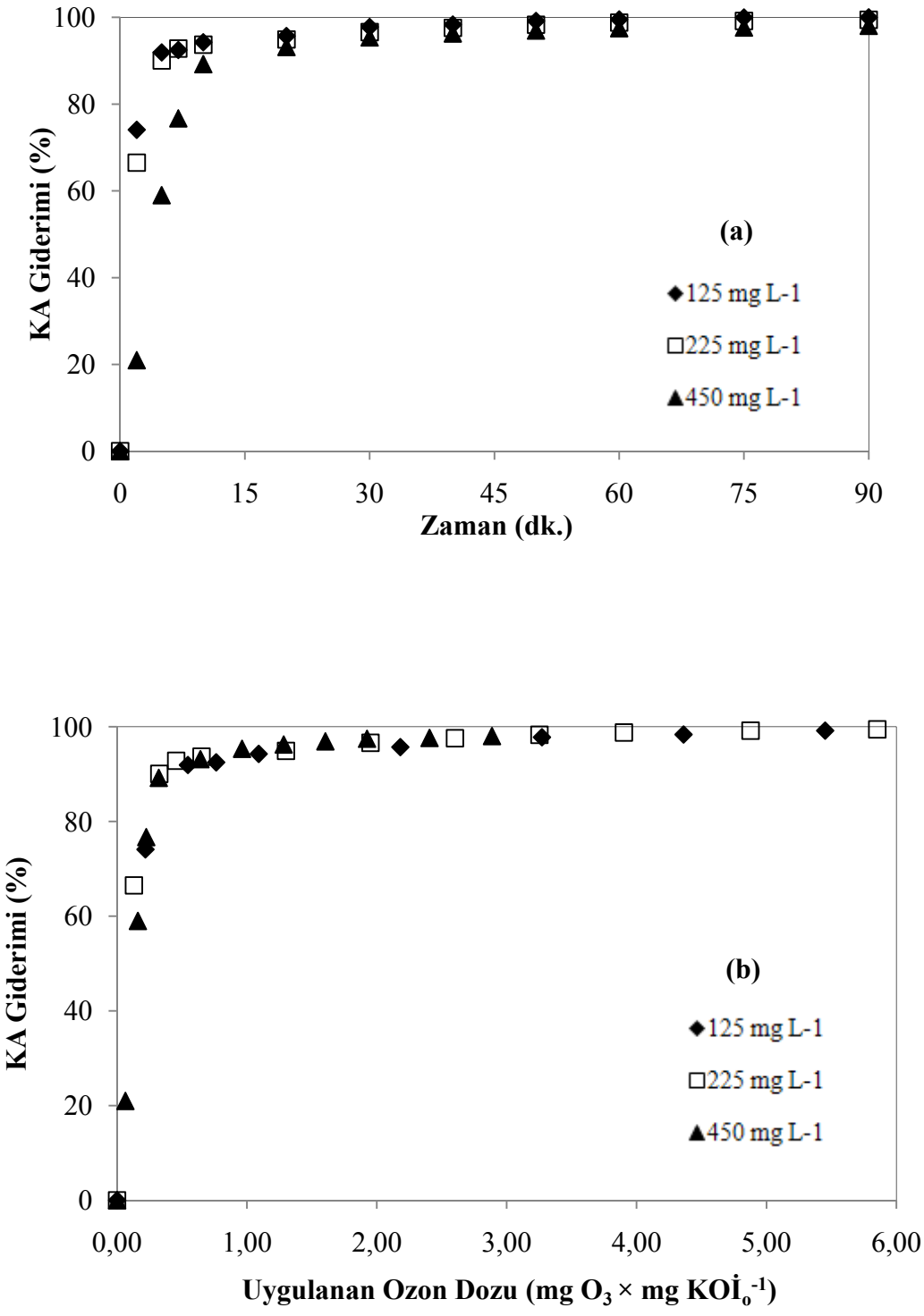
Ozon Dozu (mg sa^{-1})	Absorblanan Ozon Dozu (mg O_3)	Absorblanan Ozon Dozu (%)	Giderim (%)		
			KA	KOİ	TOK
600	264	44	98	69	36
754	399	53	98	69	43
920	495	54	98	71	57

4.2.3 Giriş KA konsantrasyonunun etkisi

Giriş konsantrasyonlarının ozonlama prosesine etkisini incelerken uygulanabilen en yüksek ozon dozu olan 950 (±50) mg sa^{-1} ve en etkin verim sağlanan reaksiyon pH'sı olan 12 seçilmiştir. Boya endüstrisinin atıksuyundaki boyar hammadde konsantrasyonları göz önüne alınarak 125, 225 ve 450 mg L^{-1} KOİ organik madde konsantrasyonlarının proses verimine etkisine bakılmıştır. Yürütülen çalışmalarda KA, KOİ ve TOK değerleri için giderim verimleri incelenmiştir.

4.2.3.1 K-Asit giderimi

Seçilen organik madde konsantrasyonunun etkisini incelemek adına yürütülen deneyler sonucunda elde edilen KA giderimlerinin zamana ve reaksiyon süresince başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.10'da gösterilmektedir.

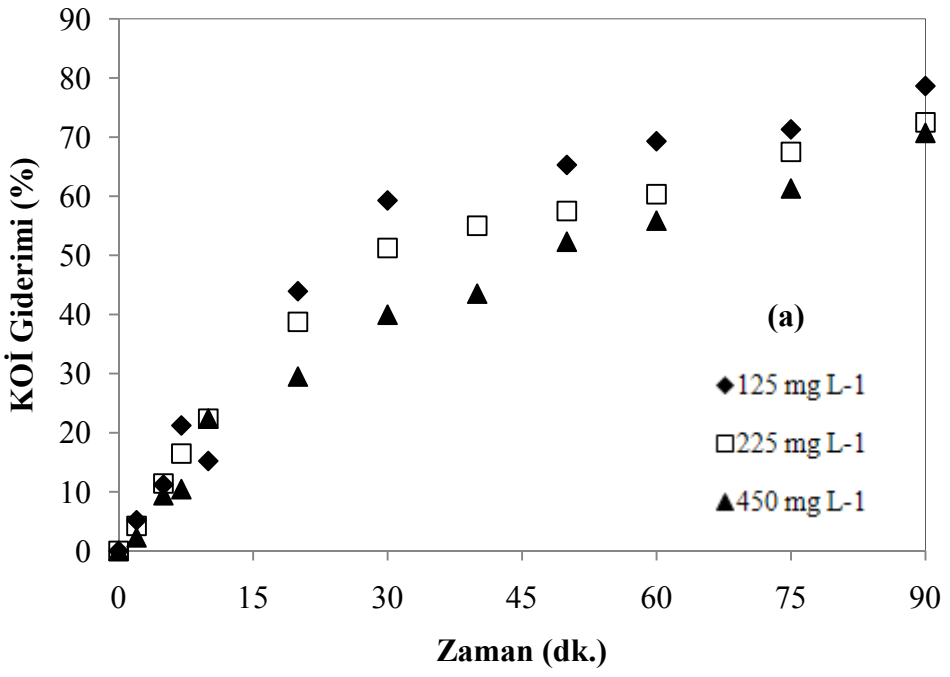


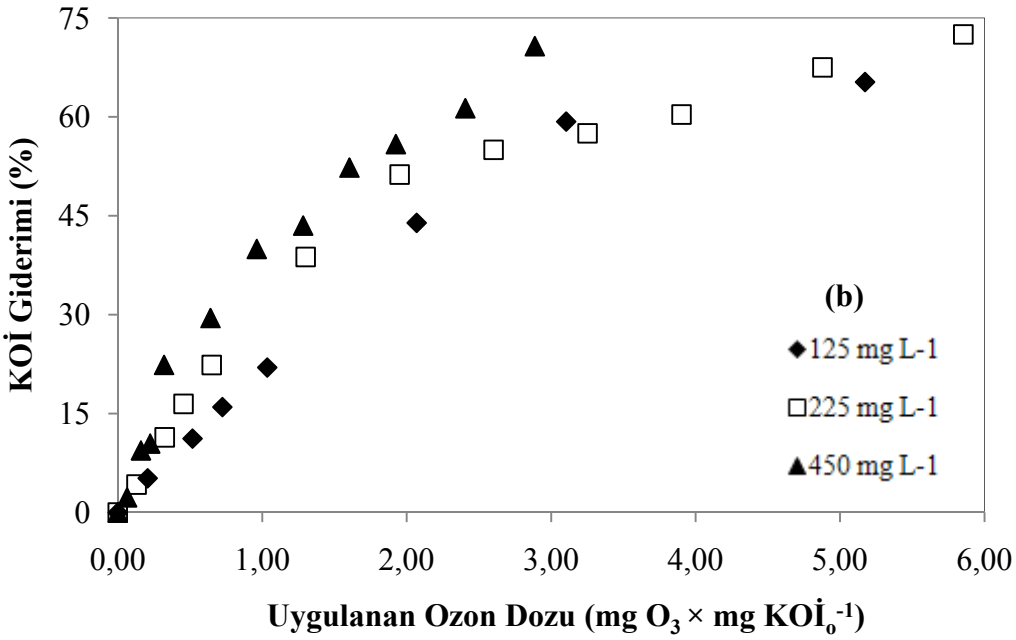
Şekil 4.10: KA model kirleticisinin değişen KA konsantrasyonlarında 950(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 12'de reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) ana madde giderimi üzerine etkisi.

Model kirleticisi olan organik KA maddesinin tekstil endüstrisinde kullanım miktarları da göz önüne alınarak seçilen 125, 225, 450 mg KOİ L^{-1} konsantrasyonlar ile yapılan çalışmada ana madde giderimine bakıldığında; seçilen deneysel koşullarda her 3 konsantrasyon içinde geçerli olacak şekilde ilk 30 dakikada %95 giderim verimine ulaşılmaktadır. Reaksiyon süresi olan 90 dakikanın sonuna gelindiğinde ise %100'e ulaşan bir giderim verimi elde edilmektedir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde 125 mg KOİ L^{-1} KA konsantrasyonun giderim hızına bakıldığında diğer konsantrasyonlara göre daha hızlı bir davranış göstermektedir.

4.2.3.2 KOİ giderimi

İncelenmek istenen farklı giriş KA konsantrasyonları için yürütülen deneylerin sonuçlarından elde edilen KOİ giderimlerinin zamana ve reaksiyon süresince başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.11'de gösterilmektedir.

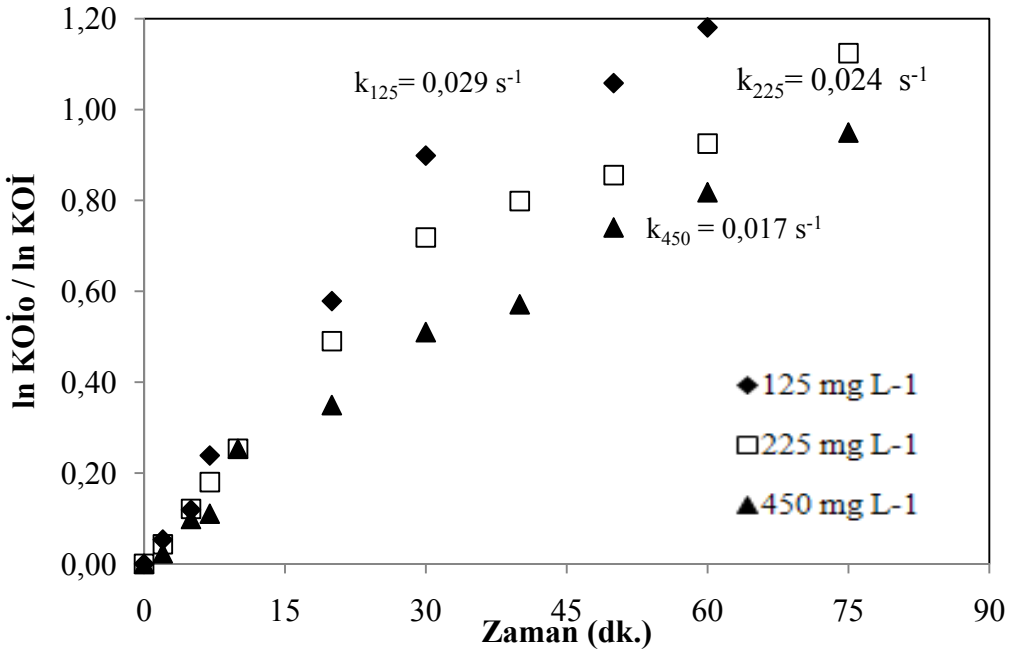




Şekil 4.11: KA model kirleticisinin değişen giriş KA konsantrasyonlarında 950(±50) mg sa^{-1} dozunda pH 12'de reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) KOİ giderimi üzerine etkisi.

Farklı giriş konsantrasyonları için KOİ giderim verimine bakıldığında ilk 30 dakikada hızlı olan giderim son 60 dakikaya girildiğinde daha yavaşlamaktadır. Değişen konsantrasyonlar olmasına rağmen nihai giderim verimleri paraleldir. İlk yarım saatteki hızlı verimin sebebi olarak KA boyar maddesinin ozon ve hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek bozunması gösterilebilir. 30. dakika ile 90. dakika arasında devam eden oksidasyon reaksiyonlarında reaktanlar ise KA'nın bozunmasıyla ortaya çıkan ara ürünlerdir. Reaksiyon sonunda her 3 giriş konsantrasyonu içinde %75 civarında giderim verimi elde edildiği söylenebilmektedir.

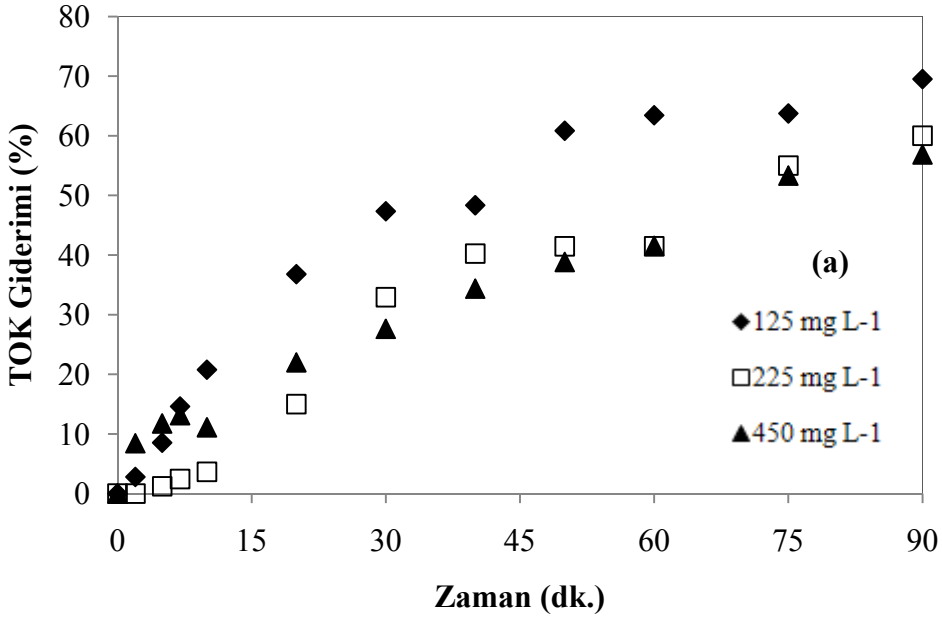
KA model kirleticisinin değişen giriş konsantrasyonlarında 950 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 12'de KOİ giderim verimi üzerine yürütülen deneysel çalışmalarda Şekil 4.12'de de görülebileceği üzere artan giriş konsantrasyonu ile hız sabitlerinde düşüş gözlenmektedir. İlk 10 dakika için hesaplanan 125, 225 ve 450 mg L^{-1} giriş konsantrasyonlarına ait hız sabitleri sırasıyla 0,017, 0,024, 0,029 s^{-1} olarak hesaplanmıştır.

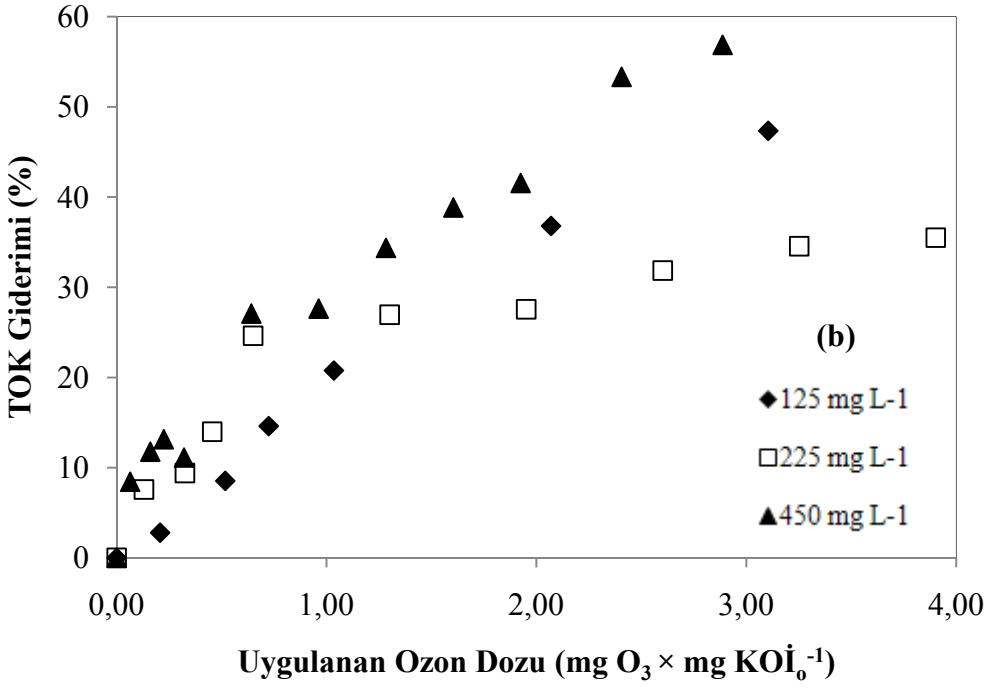


Şekil 4.12: KA model kirleticisinin değişen giriş KA konsantrasyonlarında 950 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 12'de reaksiyon süresince KOİ giderimi esnasında hız sabitleri.

4.2.3.3 TOK giderimi

Seçilen 125, 225, 450 mg L^{-1} KOİ organik madde konsantrasyonlarında yürütülen deneysel çalışmanın sonuçlarından elde edilen TOK giderimlerinin ozonlama süresine bağlı olanı ve reaksiyon süresince giriş KOİ değeri başına uygulanan ozon dozuna bağlı olarak değişimi ise Şekil 4.13'de gösterilmektedir.





Şekil 4.13: KA model kirleticisinin değişen giriş KA konsantrasyonlarında 950(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 12'de reaksiyon süresine (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon doza bağlı olarak (b) TOK giderimleri.

Proses verimi üzerinde artan giriş konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde TOK parametresine bakıldığında ara maddelerin oksidasyonunun daha zor olduğu gözlenebilmektedir. Reaksiyon süresi (90 dk.) sonunda giriş konsantrasyonun en düşük olduğu 125 mg KOİ L^{-1} KA konsantrasyonunda %70 giderim verimi elde edilirken yüksek konsantrasyonda (450 mg KOİ L^{-1}) ise bu oran %60 civarındadır.

4.2.3.4 Giriş K-Asit konsantrasyon etkisinin değerlendirilmesi

Çizelge 4.4'de yürütülen deneyler için ozon dozları, absorblanan miktarlar ve parametreler için nihai giderim verimleri gösterilmiştir. Uygulanan 950 mg sa^{-1} ozon dozunda reaksiyon süresi sonunda absorblanan O_3 konsantrasyonu 500 mg sa^{-1} civarındadır. TOK gideriminin %57 olduğu 450 mg L^{-1} KOİ giriş konsantrasyonunda da aynı ozon dozu absorbe olur iken giriş organik madde konsantrasyonu 125 mg L^{-1} KOİ olduğu durumda ise verim %70'lere çıkmaktadır. Swaminathan ve diğerleri (2005) H-asidin ozonlamayla gideriminde yaptığı çalışmada farklı giriş

konsantrasyonlarının (250–500–1000 mg L^{-1}) etkisi pH 11,5'te ve 4,33 mg L^{-1} ozon dozunda incelendiğinde artan giriş organik madde konsantrasyonunun reaksiyon sonunda KOİ ve TOK parametrelerindeki giderim verimlerinde düşüş olduğunu gözlemektedir. Giriş konsantrasyonun 250, 500, 1000 mg L^{-1} olduğu deneylerde KOİ giderim verimleri %92'den %88'e kadar düşmüştür. Yüksek ozon dozu ve pH 12'de ozonun bozunmasıyla oluşan $HO^{\bullet}$; giderim veriminin artmasında oksidasyonu arttırıcı yardımcı unsurlardır. Elde edilen sonuçlar ile literatür çalışmaları karşılaştırıldığında sonuçlar mantıklı ve uyumlu çıkmaktadır.

Çizelge 4.4: KA model kirleticisinin değişen giriş konsantrasyonlarında 950(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 12'de reaksiyon süresi boyunca KOİ, TOK ve ana madde giderim verimleri ve absorblanan ozon miktarları.

Giriş KA Konsantrasyonu (mg L^{-1})	Absorblanan (mg O_3)	Absorblanan (%)	Giderim (%)		
			KA	KOİ	TOK
125	504	51	100	79	70
225	477	52	99	73	60
450	495	54	98	71	57

4.2.4 H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi

İleri oksidasyon proseslerinde oksidan olarak kullanılan H_2O_2'in optimum doza kadar arttırılmasının, ileri oksidasyon hızının yanında oksidasyonun verimini de olumlu yönde etkilediği bilimsel çalışmalar ile ispatlanmıştır. Düşük konsantrasyonlarda bile HO_2^- iyonları başlangıç ozon parçalanması ve hidroksil radikallerinin oluşumunda çok etkilidir (Zhou ve diğ., 2002). Hidrojen peroksitin çözünmesiyle oluşan HO_2^- anyonunun ozonla reaksiyonu hidroksil radikallerini oluşturur, Denklem 4.3'te prosesin kısaltılmış tam reaksiyon hali görülmektedir (Arslan, 2000).

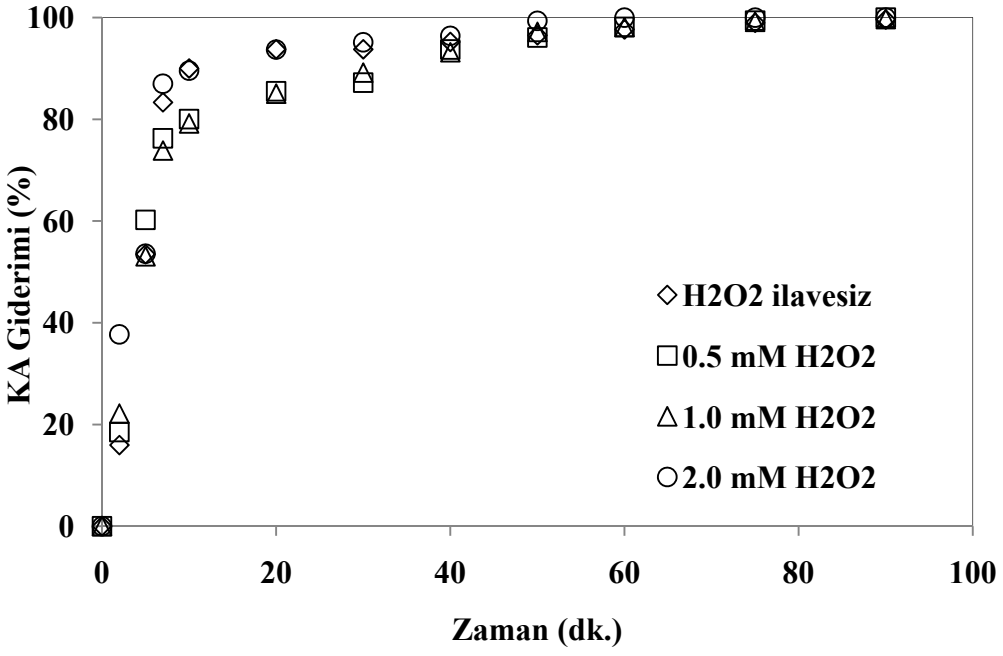
$$2\ O_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2\ HO^{\bullet} + 3O_2 \qquad \textbf{(4.3)}$$

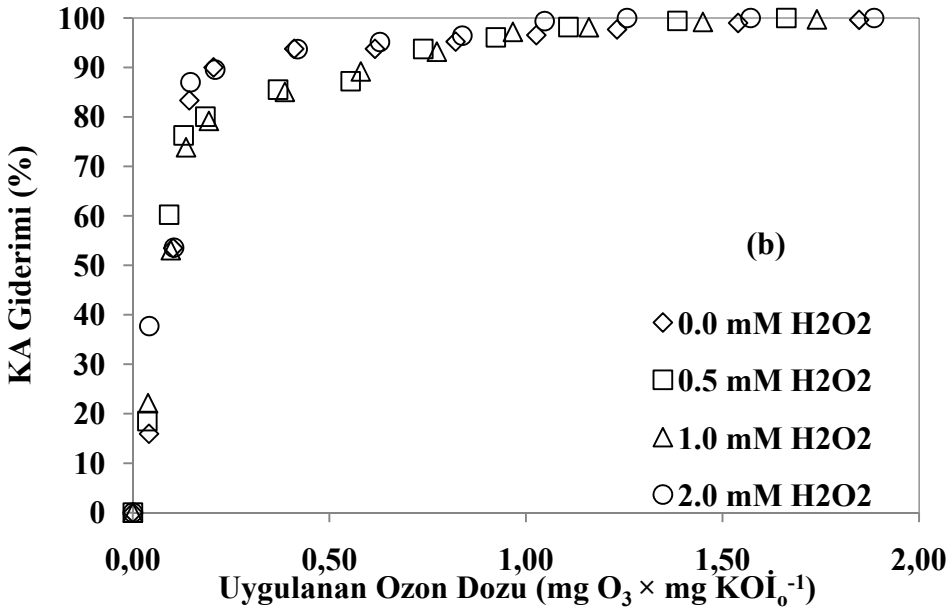
Ozon/hidrojen peroksit (perokson) sisteminin reaksiyon hızı her iki oksidanın başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu 10^{-7} M'dan

yüksek, pH değeri de 12'den düşük olduğunda HO_2^-'nin sudaki ozonun bozunmasında OH^-'ye kıyasla daha önemli etkisi vardır (Yıldırım 2009). Bu bilgiler ışığında yürütülen ve hidrojen peroksidin etkisini incelemek için KA model organik maddenin ozon ile oksidasyonunu arttırabilmek adına H_2O_2 ilavesi yapılmıştır. Optimum dozda ilave edilmesi gereken H_2O_2 konsantrasyon değeri için literatür değerleri ve önceki çalışmalar dikkate alınmış olup ve doğrulayabilmek adına bir takım deneyler yapılmıştır. Optimum dozu belirlerken yapılan çalışmada deneysel koşullar; giriş organik madde konsantrasyonunu 450 mg KOİ L^{-1}, 850 (±50) mg sa^{-1} ozon dozu ve pH 7 seçilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelenmesi ve ozon dozuna karşı sitokiyometrik olarak yapılan hesaplama sonucunda H_2O_2 ilavesiz; 0,5 mM (17 mg L^{-1}); 1,0 mM (34 mg L^{-1}); 2,0 mM (68 mg L^{-1}) H_2O_2 konsantrasyonları seçilmiştir. Yürütülen deneylerde KA, KOİ ve TOK değerleri için değişimler incelenmiştir.

4.2.4.1 K-Asit giderimi

H_2O_2 ilavesinin KA'nın ozonlaması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yürütülen deneylerin sonuçlarından elde edilen KA giderim verimlerinin zamana bağlı olarak uygulanan ozon dozunun giriş KOİ konsantrasyonu başına değişimi Şekil 4.14'de gösterilmektedir.



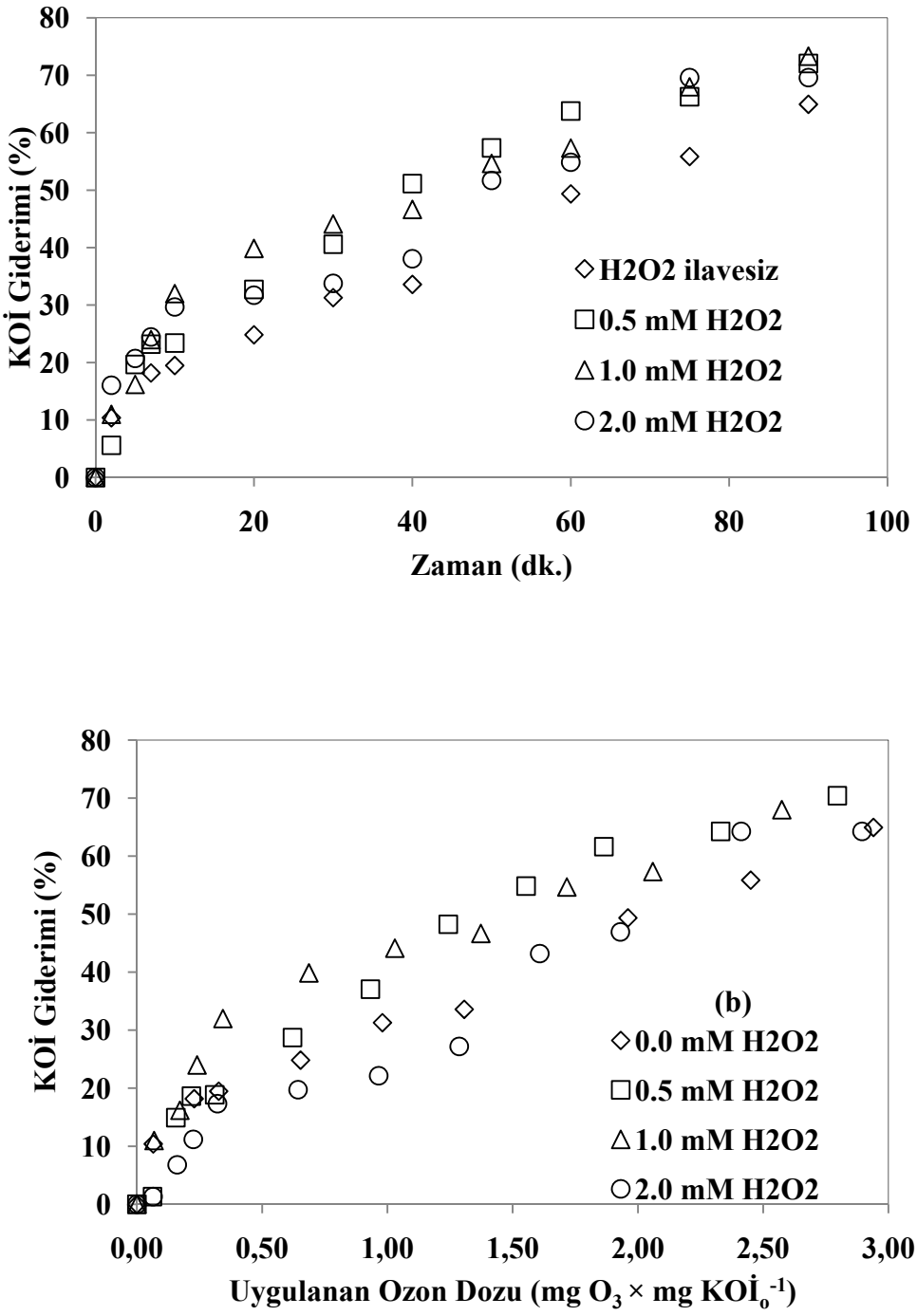


Şekil 4.14: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 900 (±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de değişen başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) KA giderimi üzerine etkisi.

KA model kirleticisinin ozonlama prosesinde denenen her farklı H_2O_2 konsantrasyonu için reaksiyon süresi sonunda (90. dk.) % 90'nın üzerinde giderim verimine ulaşılmaktadır. Şekil 4.14'de görüldüğü üzere 1,0 mM ve 2,0 mM dozları için hız açısından rekabet görülmektedir.

4.2.4.2 KOİ giderimi

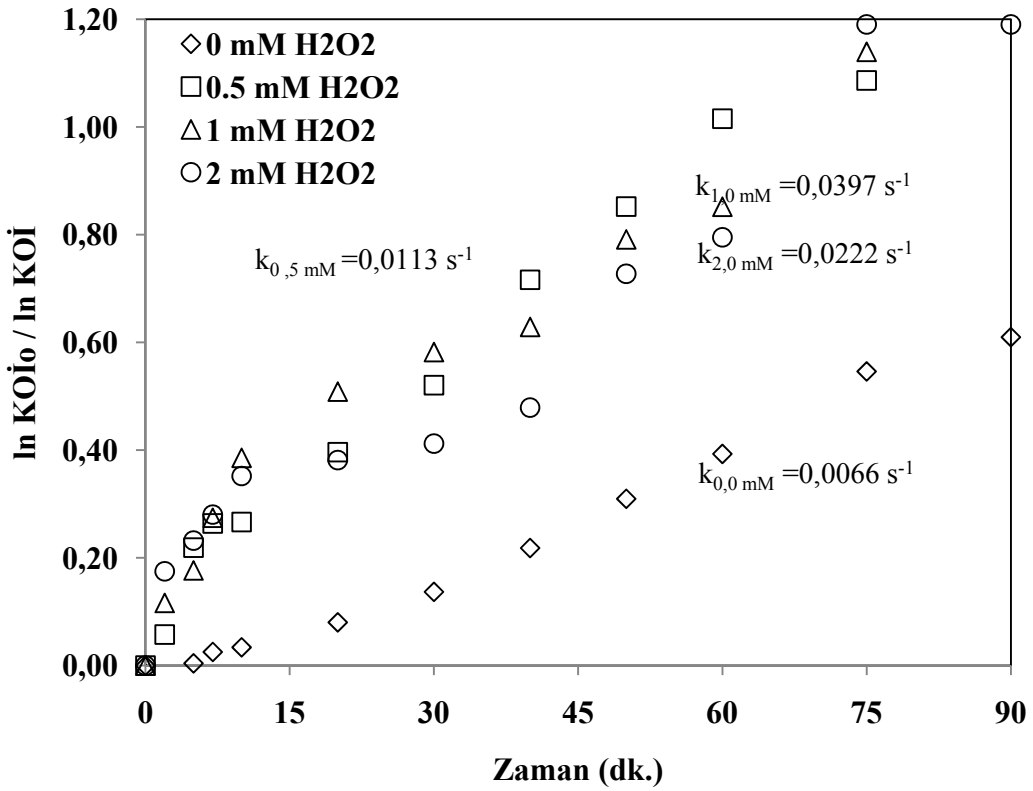
Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında ozonlama prosesinde yürütülen deneylerden elde edilen KOİ giderim verimlerinin zamana ve uygulanan ozon dozunun giriş KOİ konsantrasyonu başına değişimi Şekil 4.15'de gösterilmektedir.



Şekil 4.15: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 900(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de değişen giriş H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) KOİ giderimi üzerine etkisi.

Şekil 4.15'te KOİ giderimleri incelendiğinde belirtilen deneysel koşullar altında denenen H_2O_2 ilavelerinde giderim verimine bakılarak 1 mM H_2O_2 konsantrasyonunun daha etkin olduğu söylenebilmektedir.

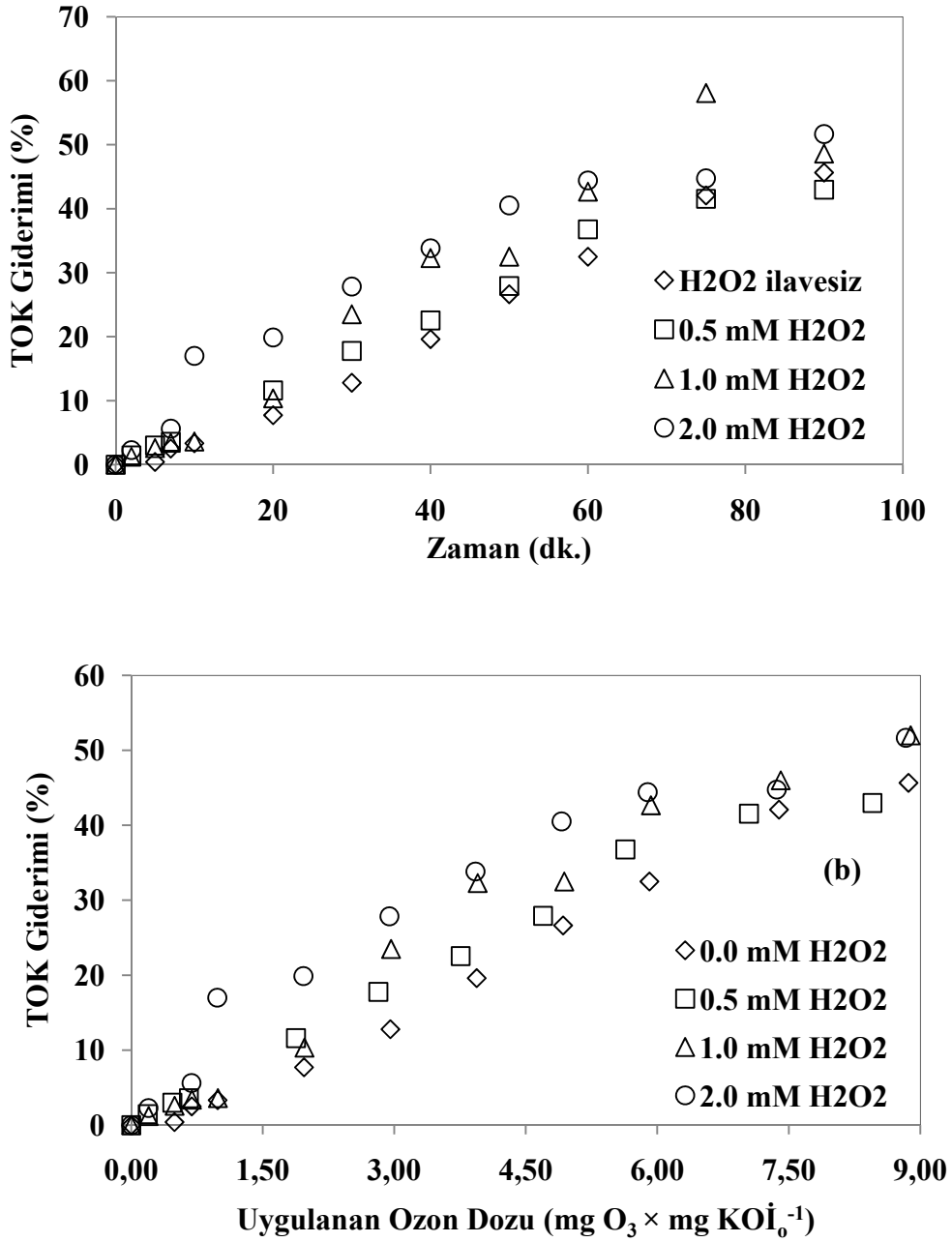
Ortamda bulunan H_2O_2 konsantrasyonu ortamda bulunan oksidan konsantrasyonunu artırdığından peroksitli yürütülen çalışmaların hız sabitleri daha yüksek bulunmuştur. Uygulanan ozon konsantrasyonuna göre hesaplanan optimum H_2O_2 konsantrasyonu olan 1 mM civarında hız sabiti diğer H_2O_2 konsantrasyonlarına göre daha yüksek değerler almaktadır. Buna göre Şekil 4. 16'da artan H_2O_2 konsantrasyonuna göre hız sabitleri ilk 10 dakika ve KOİ giderimi için hesaplanmış, sırasıyla $k_{0,0\ mM}$ =0,0066 s^{-1}, $k_{0,5mM}$=0,0113 s^{-1}, $k_{1,0mM}$ =0,0397 s^{-1} ve $k_{2,0\ mM}$ =0,0222 s^{-1} bulunmuştur. En yüksek başlangıç H_2O_2 değeri optimum doz olarak da hesaplanan 1 mM H_2O_2 konsantrasyonu olarak doğrulanmıştır.



Şekil 4.16: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 900(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de değişen giriş H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon süresince KOİ giderimi esnasında reaksiyonun birinci dereceden hız sabitleri.

4.2.4.3 TOK giderimi

İncelenmek istenen seçilen farklı giriş H_2O_2 konsantrasyonu için yapılan deneylerin sonuçlarından elde edilen TOK giderim verimlerinin zamana ve uygulanan ozon dozunun giriş KOİ konsantrasyonu başına değişimi Şekil 4.17'de gösterilmektedir.



Şekil 4.17: KA model kirleticisinin 450 mg L^{-1} KOİ konsantrasyonunda 900(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de değişen giriş H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyon süresince (a) ve başlangıç KOİ konsantrasyon başına uygulanan ozon dozunun (b) TOK giderimi üzerine etkisi.

4.2.4.4 H_2O_2 konsantrasyonunun etkisinin değerlendirilmesi

O_3/ H_2O_2 (perokson) prosesi; oksidasyon verimini arttırmak amacıyla denenmiştir. Hidrojen peroksit varlığında daha çok $HO^{\bullet}$ oluşarak oksidasyon verimini arttırmak ile kalmayıp reaksiyonu da hızlandırmştır. Çizelge 4.5'de değişen giriş H_2O_2 konsantrasyonlarında absorblanan ozon miktarları ve KA, KOİ ve TOK parametrelerindeki giderim yüzdeleri görülmektedir. Üç parametrede incelendiğinde ve ekonomik koşullar göz önüne alındığında 1,0 mM H_2O_2 (34 mg L^{-1}) ilavesi giderim verimini arttırmaktadır.

1 mM optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu sitokiyometrik hesaplamaya da en yakın değer olduğundan seçilmiş olup yürütülen çalışmalar doğruluğunun kanıtı niteliğindedir.

Wu ve diğerleri (2008) de 2-propanol üzerinde ozonlama prosesi çalışmalarında 1000 mg L^{-1} giriş konsantrasyonunda pH 7'de 18,4 mg L^{-1} $dk.^{-1}$ 0,25, 0,5 ve 1 g H_2O_2/ g O_3 oranında H_2O_2 ilavesi ile yapılan çalışmada 0,25 g/g dozunun uygun olduğu gözlenerek TOK giderimi %75 ölçülmüştür.

Perokson prosesinin performansının ölçüldüğü çalışmalarda H_2O_2 ve O_3 kullanılan kütlelerinin oranına göre değişiklik göstermektedir. Yürütülen çalışmada oran 0,35 g H_2O_2/ g O_3 bulunmuştur. Literatürde boyar maddeler üzerinde yürütülen perokson deneylerinde oran 0,2 – 0,6 g H_2O_2/ g O_3 arasında değişim göstermektedir (Glaze, 1987; Singer ve Reckhow, 1999; Rein, 2001; Al-Kdası, 2004).

Çizelge 4.5: KA model kirleticisinin oksidasyonu için değişen giriş H_2O_2 konsantrasyonlarında 850(±50) mg sa^{-1} ozon dozunda pH 7'de reaksiyon süresi boyunca KOİ, TOK ve KA giderim verimleri ve absorblanan ozon miktarları.

Giriş H_2O_2Konsantrasyonu (mM)	Absorblanan (mg O_3)	Absorblanan (%)	Giderim (%)		
			KA	KOİ	TOK
0,0	207	37	100	46	27
0,5	442	52	100	70	43
1,0	495	54	100	73	53
2,0	385	42	100	64	52

4.3 Ozonla K-Asidin 2. dereceden hız sabitinin belirlenmesi

KA ile ozon arasındaki 2. dereceden hız sabitini belirlemek için iki farklı yöntem kullanılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Her iki yöntem için de geçerli olan koşul, ozonun doğrudan oksidasyona katıldığı asidik pH aralığında çalışmaktır.

4.3.1 Ozonla KA'nın kararlı hal koşulunda ikinci dereceden hız sabitinin bulunması

Ozon ortamda yalnız bulunan KA kirleticisi (substratı) ile birinci dereceden reaksiyon hız sabitine göre reaksiyona girerek son ürünü oluşturmaktadır. Ozon ile KA organik maddenin oksidasyonu Denklem 4.3'ten hesaplanmıştır.

$$r_{KA} = \frac{dC_{KA,s}}{dt} = C_{KA,s}C_{O3,s}k_{O3,KA} \quad \textbf{(4.4)}$$

r_{KA} : KA'nın oksidasyon hızı (M^{-1} s^{-1})

$C_{KA,s}$: Sıvı fazda KA konsantrasyonu (M)

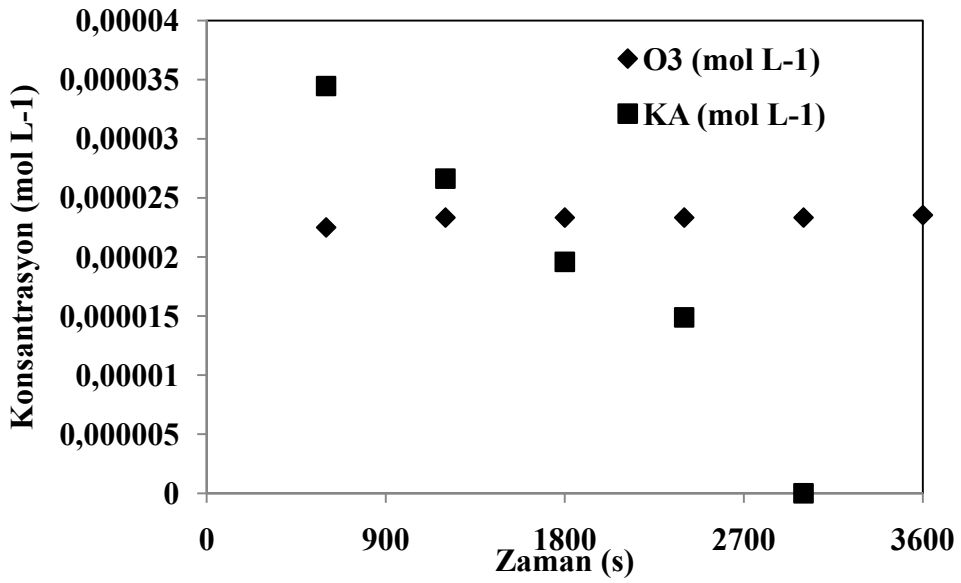
$C_{O3,s}$: Sıvı fazda O_3 konsantrasyonu (M)

$k_{O3,\,KA}$: Ozonun KA ile doğrudan oksidasyonunun biyomoleküler hız sabiti (M^{-1} s^{-1})

Oksidasyon reaksiyonu süresince reaktörde bulunan ozon konsantrasyonunun veya oksidasyona uğrayan maddenin belli bir değerde sabitlenmiş olduğu kabul edilerek ikinci dereceden hız sabiti hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada; sıvı faz ozon konsantrasyonu belli bir süre sonra değişmediğinden sabit kabulü yapılmaktadır, kararlı hal koşulunda ortalama değer alınarak ve mg L^{-1} değeri mol L^{-1} değerine çevrilip ozon konsantrasyonu ortalama değeri sabit ($C_{O3,s}$) kabul edilmiştir. Buna göre Denklem 4.3 Denklem 4.4 şeklinde sadeleştirilebilmektedir.

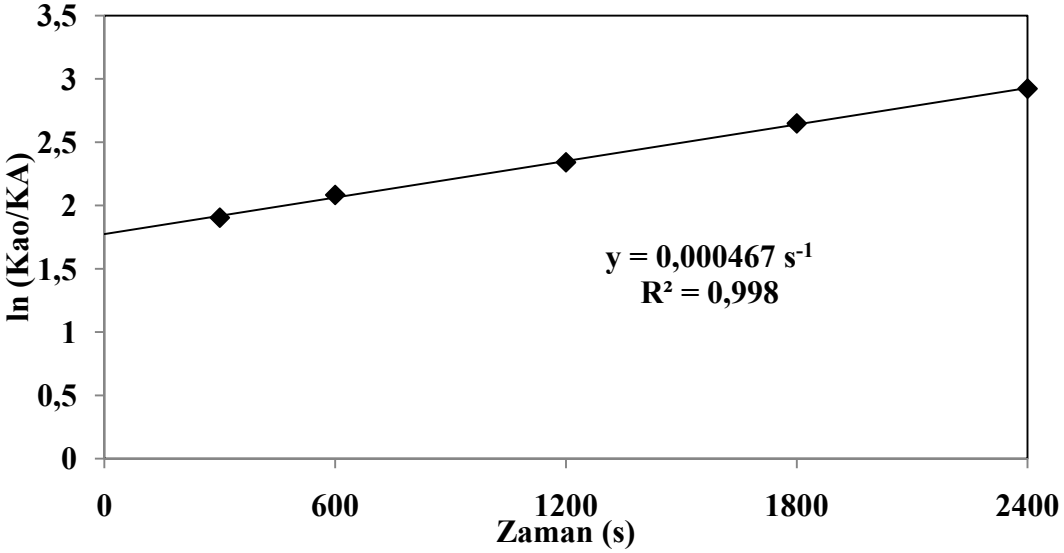
$$k'_{KA} = k_{KA,O3} \times C_{O3,s} \quad \textbf{(4.5)}$$

Ozonun KA ile doğrudan (moleküler) reaksiyonundaki kinetiği bulabilmek için asidik pH'da çalışılmış; ozonun bozunarak oksidasyon olasılığı en aza indirgenmiştir. Reaksiyon süresi (60 dk.) boyunca 960 mg sa^{-1} (16 mg $dk.^{-1}$) ozonun konsantrasyonunun ve 100 mg L^{-1}'lik KA konsantrasyonundaki oksidasyon sonucu azalma Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18: pH 3'de 100 mg L^{-1} KA konsantrasyonunda ve 960 mg sa^{-1} ozon uygulandığında reaksiyon süresi boyunca KA ve ozon konsantrasyonlarındaki değişim.

Yürütülen çalışmada KA konsantrasyonundaki azalışın zamana bağlı linerizasyonunun (Şekil 4.19) eğiminden birinci dereceden hız sabiti bulunmaktadır.



Şekil 4.19: pH 3'de 100 mg L^{-1} KA konsantrasyonunda ve 960 mg sa^{-1} ozon uygulandığında reaksiyon süresi boyunca KA konsantrasyonundaki değişimin linerizasyonu.

Denklem 4.4'den yola çıkılarak ve ikinci dereceden hız sabiti hesaplarında ozonun konsantrasyonunun sabit olduğu kabulü yapılarak Şekil 4.19'da doğrunun eğiminin

hesaplanması sonucu ile elde edilen hız sabiti (k_{KA}) ve ozonun sabit kabul edilen doygunluk molar konsantrasyonu ile aşağıda hesabı gösterildiği şekilde ikinci dereceden hız sabiti hesaplanmış olup, $k_{KA,O3}$ 20 M^{-1} s^{-1} bulunmuştur.

$$\mathbf{k'_{KA}=k_{KA,O3}xC_{O3,s}} \qquad \textbf{(4.6)}$$

$\mathbf{C_{O3,s}}$ = 0,000023375 M

$\mathbf{k'_{KA}}$ = 0,000467s^{-1}

$\mathbf{k_{KA,O3}} = \mathbf{k'_{KA}/C_{O3,s}}$

$\mathbf{k_{KA,O3}}$ = 20 M^{-1} s^{-1}

Naftalen ve benzen sülfonik asitlerin yaygın kullanıldığı azo-boyar maddelerin ozonla oksidasyonu ile yürütülen çalışmada ozon azo-boyar maddedeki aromatik halkayı ve çift bağları kırarak biyoayrışabilir küçük moleküllere oksitlemektedir. Calderera ve diğerleri (2001) 1,5-naftalen ve 3-nitrobenzen sülfonik asit ile pH 3'de yapılan ozonlama çalışmasında biyomoleküler hız sabitleri sırasıyla 41 M^{-1} s^{-1} ve 22 M^{-1} s^{-1} olarak bulunmuştur. Çalışma sonucunda bulunan 20 M^{-1} s^{-1} literatür çalışmalarıyla uyumluluk göstermektedir.

4.3.2 KA'nın kompetitif hız sabitinin bulunması

İkinci dereceden bir reaksiyonun hızı, bir bileşenin veya iki bileşenin derişimlerine bağlı olabilir. O halde ikinci dereceden bir reaksiyonun hız denklemi Denklem 4.5'deki gibidir.

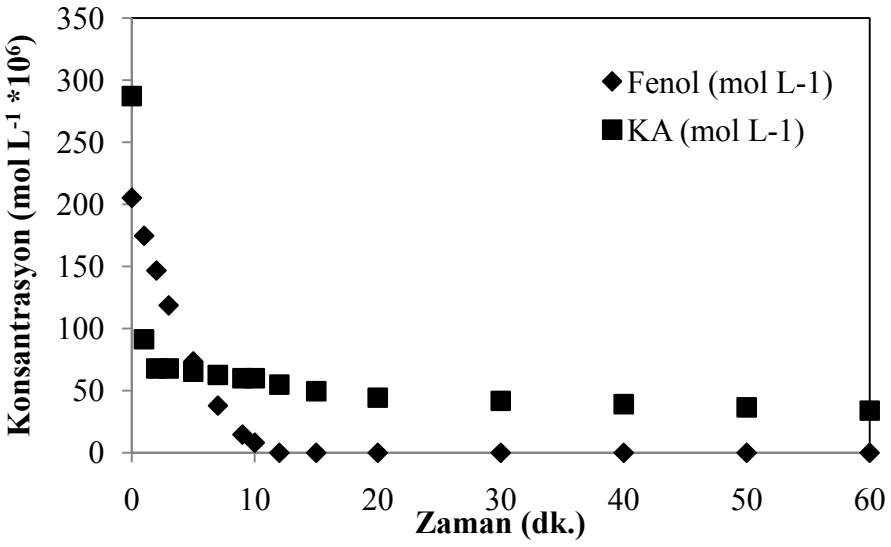
$$r = k[A]^2 \text{ veya } r = k[A][B] \qquad \textbf{(4.7)}$$

Kinetiği ikinci dereceden reaksiyon hız denklemine uyan bir reaksiyonun reaksiyon hız sabitinin birimi (konsantrasyon^{-1} × zaman^{-1}) şeklindedir. İkinci dereceden hız sabitinin hesaplanması için izlenebilecek yollardan biri kompetitif hız sabitinin hesaplanmasıdır. Kompetitif hız sabiti çalışmalarına Gurol ve Neukoinaini ile 1984 yılında başlanmış olup başka çalışmalarla da desteklenmiştir (Yao ve Haag, 1991; de Laat ve diğ., 1996). Kompetitif kinetik çalışmalarında öncelikle bir oksidan ve önceden kinetiği bilinen bir referans madde seçilir. Literatürde yapılan ozonlama prosesi kapsamında kompetitif kinetik çalışmalarında seçilen referans maddeler hidroksilbenzoik asitler ve fenolik bileşiklerdir. Ozon oksidanı ile hesaplanacak kompetitif hız sabiti, seçilen model kirleticinin ve oksidanın, belirlenen deneysel koşullarda ve ozonun direk reaksiyonunda yürütülen çalışma sonucunda elde edilir.

Bileşiğin kompetitif hız sabiti, referans maddenin oksidanla hız sabitinin bilindiği deneysel çalışma koşullarına göre yürütülür. Bu model Benitez ve diğerleri (2003) yürüttükleri çalışmada daha ayrıntılı şekilde anlatılmıştır. Kompetitif kinetiğin hesaplanmasının Denklem 4.5'de anlatılan ikinci dereceden kinetik hesabında beliritilen; bir yerine iki maddenin hesaba katılmasıdır. İki maddenin birbiri arasındaki yarış ikinci dereceden hızların oranlanması sonucu elde edilmektedir (Denklem 4.6). Denklemde [A] kinetiği bilinmeyen maddeyi, [RF] referans maddeyi, k_A, $\ln([A]_o / [A])$'ının ve k_{RF}, ise $\ln([RF]_o / [RF])$'ının eğimini temsil etmektedir. k_{RF} referans maddenin hız kinetiğini temsil ettiğinden k_A değeri denklem çözümünden kolayca elde edilebilmektedir.

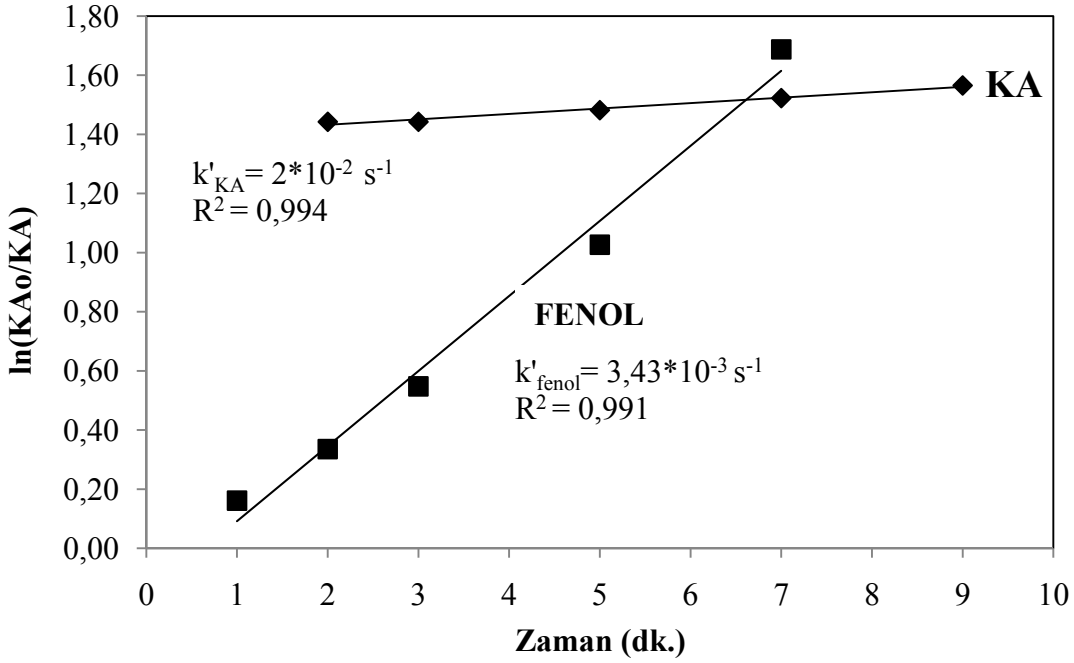
$$\frac{\ln([A]_o)}{[A]} = \frac{k_A}{k_{RF}} \times \frac{\ln([RF_o])}{[RF]} \quad \textbf{(4.8)}$$

KA model kirleticisinin ozonlanması sırasında ikinci derece reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi amacı ile kompetitif kinetik model uygulanmıştır. Kompetatif kinetik model hesaplanmasında referans madde olarak fenol, oksidan olarak ozon kullanılmıştır. Kompetitif kinetik model deneyleri, aynı molar konsantrasyonda KA ve fenol (0,260 mM) içeren çözeltiler ile yürütülmüştür. Bu maddelerin konsantrasyonlarının zamanla azalımı Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Benitez ve diğ, (2003) yürüttükleri çalışmada referans madde fenolün ozon oksidanı ile asidik pH'sında ikinci derece reaksiyon hız sabiti $k'_{O3,\ Fn}$=1,3 x10^3 M^{-1} s^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 4.20: pH 3'de KA ve fenolün aynı konsantrasyonunda ve 850 mg sa^{-1} ozon uygulandığında reaksiyon süresi boyunca KA ve fenol konsantrasyonlarındaki değişim.

İleri oksidasyon deneylerinde belirli reaksiyon süreleri boyunca belirlenen KA ve fenolün konsantrasyonlarındaki azalışın zamana karşı linerize grafikleri Şekil 4.22'deki gibi oluşturulmuş ve eğri eğimlerinden k_{KA} ve k_{Fn} (birinci derece hız sabitleri, s^{-1}) değerleri bulunmuştur. KA model kirleticisinin ozon ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti Denklem 4.7 kullanılarak hesaplanabilmektedir. (Hanna ve diğ., 2005)



Şekil 4.21: KA ve fenolün linerize konsantrasyonlarının zamana karşı eğimleri.

$$\mathbf{k'_{o_{3,KA}}} = k_{o_{3,Fn}} (k'_{KA} / k'_{Fn}) \qquad \textbf{(4.9)}$$

$$\mathbf{k'_{o_{3,KA}}} = 1{,}3 \times 10^{3}\ M^{-1}\ s^{-1} \times (2\times10^{-2}\ s^{-1} / 3{,}43 \times10^{-3}\ s^{-1})$$

$$\mathbf{k'_{o_{3,KA}}} = 76\ M^{-1}\ s^{-1}$$

Literatürde daha önce naftalen sülfonatların ozonla; asidik pH'da ve referans madde olarak fenolün seçildiği kompetitif kinetik çalışması bulunmamaktadır.

KA ve ozon arasında 2. dereceden hız sabiti bulmak için yapılan çalışmalarda iki farklı yöntem denenmiştir. Birincisi Bölüm 4.3.1'de KA ve ozon arasında kararlı hal

koşulunda hız sabiti belirlenmiş ve 20 M^{-1} s^{-1} bulunmuştur. İkinci yöntem ise fenol referans maddesi ile kompetitif kinetik çalışmasıdır ve 76 M^{-1} s^{-1} olarak bulunmuştur. Kararlı hal koşulunda hız sabitinin literatür ile karşılaştırıldığında uygun bulunduğu göz ardı edilemeyerek; bulunan iki hız sabiti arasındaki farkın KA'nın yapısından, deneysel yöntemlerin hata paylarının farklılığından ve hesaplamalardaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4 K-Asidin Ozonla Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi

KA boyar maddesi ozonlama prosesi ile yapılan ön deneyler sonucunda seçilen deney setlerinde ara numune noktalarında oluşan ara/son ürünlerin tayini için bir seri analiz yapılmıştır. Analiz çalışmaları için yapılan deney setlerindeki bağımsız değişkenler aşağıda Çizelge 4.7'de görülmektedir. Bağımsız değişkenlerden pH'sının 3 ve 7 seçilmesinin nedeni oksidasyon reaksiyonlarının pH 12 'e göre daha yavaş gerçekleşmesi, buna bağlı olarak ara / son ürünlerin daha kolay tespit edilebileceğidir. Ön deneyler esnasında seçilen en yüksek doz olan 450 mg L^{-1} KOİ, oluşan ara ürünlerin miktarının daha yüksek olmasına neden olurken aynı zamanda kullanılan analiz cihazlarındaki (HPLC, GC-MS) dedektörün okumasını kolaylaştırmaktadır. H_2O_2 etkisinin incelenmesi amacıyla ön deneyler ve hesaplamalar sonucunda bulunan 1 mM H_2O_2 konsantrasyonu oksidasyon ürünlerinin analizi için seçilen konsantrasyondur. 750 mg sa^{-1} uygulanan ozon dozu olarak seçilmiştir. Reaksiyon süresi 90 dakika olup ara ürün tayini için seçilen süreler 0, 5, 10, 15, 30, 60 ve 90. dakikalardır.

Çizelge 4.6: Analiz çalışmaları için numunelerin elde edildiği deneysel koşullar.

pH	KA Konsantrasyonu (mg L^{-1} KOİ)	Giriş O_3 dozu (mg sa^{-1})	H_2O_2 konsantrasyonu (mM)
3	450	750	0,0
7	450	750	0,0
7	450	750	1,0

4.4.1 Organik oksidasyon ürünlerinin analizi

Oksidasyon işlemlerinde reaksiyonu gerçekleştiren oksidan maddeler tam oksidasyon basamağına kadar ilerleme eğilimindedirler. Fakat reaksiyon koşulları ve işletme parametreleri gibi diğer faktörlerden de etkilenerek her zaman mineralizasyon basamağına kadar oksidasyon gerçekleşememektedir. Bu bakımdan ileri oksidasyon prosesleri içerisinde daha seçici yapıya sahip ozonlama prosesinde ara ürünlerin oluşması kaçınılmaz hale gelmektedir. Ara ürünlerin tespiti toplam proses mekanizması açısından çok önemlidir. Özellikle HO•'nin reaktif özelliğinden dolayı bir çok ara ürün oluşumuna sebep olmaktadır (Yazgan, 2001). Oluşan ara ürünler ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilerek GC-MS tekniği ile tespit edilmektedir.Organik asitlerin tespitinde ise HPLC cihazı kullanılmkatadır.

4.4.1.1 GC-MS ölçüm sonuçları

Sıvı faz ekstraksiyonu

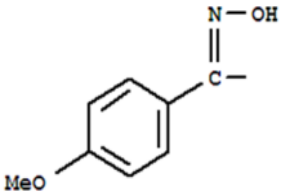
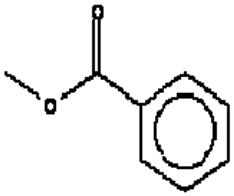
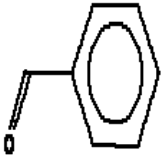
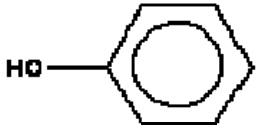
Sıvı faz ekstraksiyonunu için deneylerde kullanılmak üzere solventler üzerine yapılan literatür araştırmalar sonucunda (Chaoyang ve diğ., 2011, Palanivelu, 2006). metil tetra-bütil eter, metanol, hegzanın çözücü olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Hangi solventin naftalin kökünü daha verimli tuttuğunu tayin edebilmek için 450 mg L^{-1} KOİ içeren numunelerde ekstraksiyon yapılmıştır ve ekstrakte numunelerin HPLC cihazında KA tayini yapılarak solvent verimi tayin edilmiştir. Bu çalışmaya göre en verimli KA tutucu solvent, metanol olarak tespit edilmiştir. Çizelge 4.7'de gösterilen seçilmiş deneylerle alınan numunelerde yapılan ekstraksiyon çalışmalarından elde edilen numuneler gaz kromatografisi- kütle spektrometresinde (GC-MS) incelenmiş, fakat ara ürünlerle ilgili bir sonuç elde edilememiştir. Bu sebeple sıvı faz ekstraksiyon işlemi bu çalışma çerçevesinde ara ürün tayini için verimli bulunmamıştır.

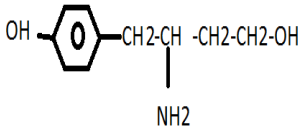
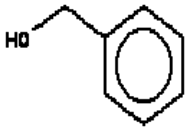
Katı faz ekstraksiyonu

Ozonlama prosesi ile KA oksidasyonunun gerçekleştiği sentetik olarak hazırlanmış numunede seçilen ara numunelerde katı faz ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyonunda solvent olarak hem literatürde yapılan çalışmadan esinlenilmiş, hem de sıvı faz ekstraksiyonunda verimli bulunmuş olan metanol kullanılmıştır (Gutowska, 2007). Katı faz ekstraksiyonundan toplanan numuneler GC-MS'e

verilmiştir. Cihazın çalışma prensibi gereğince numune ısıtılarak gaz ortamına taşınmış ve kolondaki sabit faz üzerindeki farklı çözünürlüklere sahip uçucu organik bileşiklerin bireysel olarak ayrılması sağlanmış olup dedektörden geçen bileşenler kütle spektroskopisi tarafından okunarak oluşan ara/son ürünler elde edilmiştir (Settle, 1997). Numunelerin GC-MS okumalarından elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonucunda Çizelge 4.7 elde edilmiştir.

Çizelge 4.7: GC-MS kullanılarak farklı reaksiyon koşullarında yürütülen KA'nın ozonlanması sırasında oluşan oksidasyon ara ürünlerin kalitatif analizi.

Kimyasal Adı	Kimyasal Yapı	Kimyasal Formül	Çıkış Süresi (dk.)	pH = 3			pH =7			pH =7 +1mM H_2O_2		
				30	60	90	30	60	90	30	60	90
Methoksi, Fenil-, Oksime-		$C_8H_{11}NO_2$-	5,28				√	√	√		√	√
Benzoik asit metil ester		$C_8H_8O_2$	9,21	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Benzaldehit		C_6H_5CHO	6,24			√	√	√	√	√	√	√
Fenol		C_6H_6O	6,68					√	√	√	√	√

Kimyasal Adı	Kimyasal Yapı	Kimyasal Formül	Çıkış Süresi (dk.)	pH = 3			pH =7			pH =7 +1mM H_2O_2		
				30	60	90	30	60	90	30	60	90
3-Amino-4- [4-hidroksilfenil] butanol		$C_{10}H_{20}NO_2$	3,61					√	√			
Benzil Alkol		$C_6H_5CH_2OH$	7,82								√	

1 adet naftilamin ve 3 adet sülfonik gruba sahip KA'in ozonlama prosesi süresince parçalanması sonucu ortaya çıkan oksidasyon ara ve son ürünlerinin proses koşullarına göre ve oluşma sürelerine göre farklılıklar gözlenmektedir. Ozon; parçalamaya çift bağdan başlayarak aromatik yapıyı kırmakta ve benzen halkalarından birini parçalayarak proses koşullarından bağımsız olarak benzoik asit metil ester bileşiğinin oluşumunu gerçekleştirmektedir. Benzaldehitin pH 3'te 90. dakikada görünüp pH 7'de 30. dakikadan itibaren gözlenmesinin nedeni olarak pH 7'de pH 3'e göre ozonlama prosesinin daha hızlı gerçekleşmesi gösterilebilir. Parçalanma ürünü olarak fenol ise bir diğer değişken olan H_2O_2 konsantrasyonun etkisini kanıtlar niteliktedir. Fenol pH 7'de gerçekleşen deneylerden H_2O_2 olmadan gerçekleştirilenden 30 dakika geç oluşmaktadır. Daha önce ön deneysel çalışmada optimum H_2O_2 konsantrasyonunun reaksiyonu hızlandırdığı yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Bu bileşiklerin dışında yapılan üç farklı çalışmalar sonucunda; methoksi, fenil- oksime, benzil alkol, heptan 2,3-dimetil- ve heptan 2,4-dimetil- bileşiklerine rastlanmıştır. Ozonlama oksidasyon mekanizmasında; ozonun aromatik halkayı açması için yaptığı elektrofilik ataktan sonra halka açılır ve genelde karbonun çift bağ yapısını koruduğu ara/son ürünler oluşur (Yu ve Yu, 2001). Lopez (1998) azo reaktif boya ile yürüttüğü ozonlama çalışmasında yan ürün olarak 2 çeşit $HO^{\bullet}$ fonksiyonel gruba sahip aldehit ve karboksilik asitlere rastlamıştır.

Breithaupt ve diğerleri (2003), naftalen-1,5-disülfonik asit (NADSA) ile mineralizasyon üzerine yürüttükleri ozonlama çalışmasında, ara ürün tayininde aromatik halkaya bağlı sülfat grubu bulunmuştur. Bunun yanısıra, NADSA'nın ikinci aromatik halkası ozonlamanın başlarında kırılmış ve bunun ardından okside olmuştur. Yapılan bir diğer çalışma; Calderara ve diğerleri (2001), Sánchez-Polo ve diğerleri (2002) ve Breithaupt ve diğerleri (2003) naftalen sülfonik asitlerin ozonlama prosesi sonucunda ortaya çıkan bozunma ara ürünleri ve yan ürünlere bakıldığında ozonla reaksiyona giren naftalen halkası bağlanmaya hazır, yan ürün oluşumuna müsait bir yapıdadır. 1-naftalen sülfonik asit (1-NS), 1,5 naftalen disülfonik asit (1,5-NDS) ve 3- nitrobenzen sülfonik asit (3-NBS) ile ozonun oksidasyonu esnasında, 4 karbonlu bileşikleri, örneğin fumarik ve maleik asit, bunu takiben 2 karbonlu bileşikleri, oksalik asit ve 1 karbonlu, formik asit bulunmuştur. Çalışmaların sonucunda ozonun karbon-sülfonik bağı kırmasından çok karbon-

karbon olan bağa saldırması sonucu sülfat oluşumu karboksilik asit oluşumuna göre daha düşüktür.

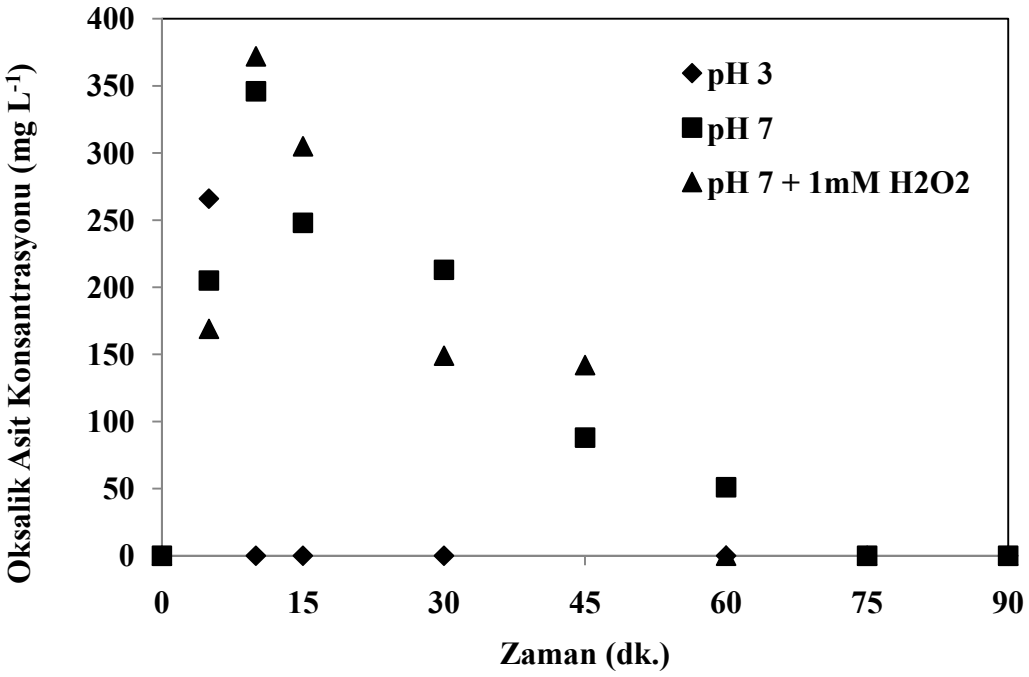
Chen ve diğerlerinin (2002)'de yürüttükleri çalışmada 2-naftalensülfonatın (2-NS) ozonlama mekanizması incelenmiş olup; ozon başlangıçta 2-NS'e atak ederek ya ozon 1,2-bağına iki polar halkalı eklenme gerçekleştirir ya da karbon ile ozonun elektrofilik sübstitüsyonunu gerçekleştirdiği sonucuna varılmıştır. Ortaya çıkan ara ürünler; 4-sülfo-o-ftalaldehit, peroksisilik benzensülfonik asit ve 4-sülfo-oftalaldehitik asittir.

Yürütülen bir diğer çalışma Gutowska ve diğerlerine ait olup 2007 yılında yapılmıştır. Çalışma reaktif portakal 113 boyar maddesinin ozonlanması sonucunda bozunma mekanizması izlenmesi üzerinedir. Çalışma sonucunda oksidasyon ürünleri olarak gözlenen ürünlerden bazıları; oksime-, metoksi-fenil; nonaldehyde, 3-tetra-butil-5-kloro-2-hidroksilbenzofenon'dur. Çalışma; bozunmanın azotlara bağlı olan radikal gruplarından başladığı görüşünü savunmaktadır.

4.4.1.2 HPLC ölçüm sonuçları

Ozonlama prosesi ile organik maddelerin oksidasyonundan organik asitler de oluşmaktadır. Lopez ve diğerleri (1999) azo- boyar maddelerden fast violet-B (FVB) ile 9 mg $dk.^{-1}$ ozon dozlayarak 90 dakikalık ozonlama deneyi yürütmüşlerdir. HPLC analizleri sonucunda öne çıkan organik asitleri formik, asetik, oksalik ve karbonik asitler olarak rapor etmişlerdir.

KA'nın ozonlanması ve oluşan ara ürünlerin tespitinde literatür ışığında oluşabilecek organik asitler formik, asetik ve oksalik asitler olarak ön görülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda formik ve asetik asit için sonuçlar anlamlı çıkmamıştır. Oksalik asit sonuçları daha tutarlı çıkmıştır. Değişen H_2O_2 konsantrasyonları ve pH değerleri için oluşan oksalik asit konsantrasyonları Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



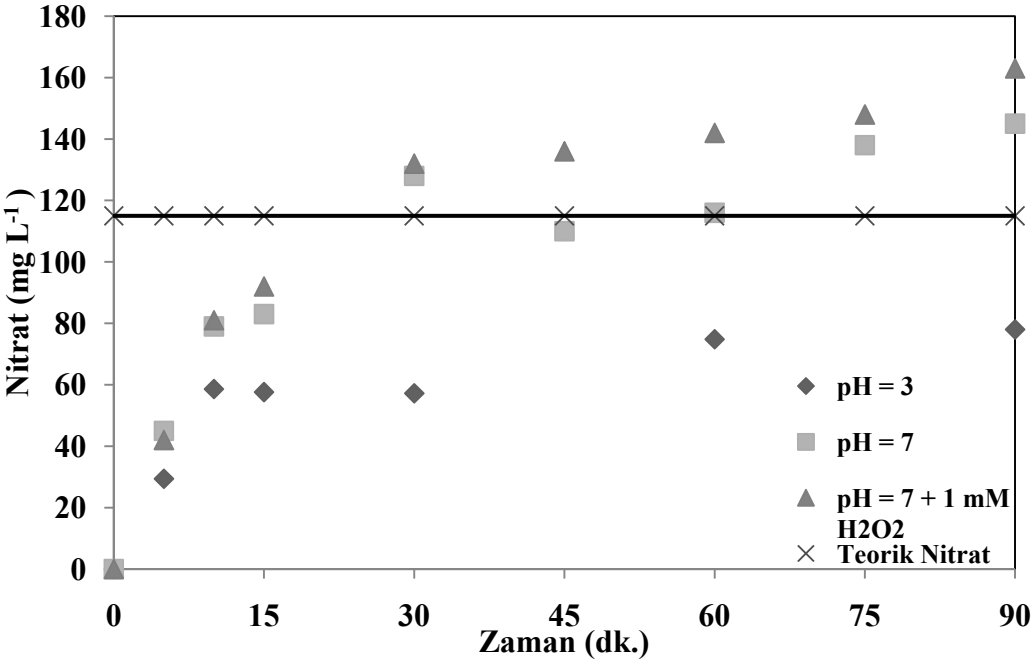
Şekil 4.22: KA oksidasonu sonucunda zamana bağlı oluşan oksalik asit konsantrasyonu.

Oksalik asit konsantrasyonları her üç deney koşulu için sonuçlar paralellik göstererek ilk 10-15 dakikalık aralıkta 380 mg L^{-1} civarına ulaşmıştır. 90 dakikalık reaksiyon süresine ulaşıldığında oksidasyona uğrayan oksalik asit ortamda bulunmamaktadır. Demirev ve Nenov'un (2005) azo boyar maddeler (Schwarz GRS ve Orange Acid 8) ile yürüttükleri ozonlama çalışmasında kinetik değerlendirmenin yanı sıra son ürünlerin tayini de çalışılmış olup pH 10'da yapılan deneylerde iki azo-boyar madde içinde son ürün olarak oksalik asit tayin edilmiştir.

4.4.2 İnorganik oksidasyon ürünlerin analizi

Ozonlama daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi bir ileri oksidasyon prosesidir. Reaksiyona giren organik madde, tam oksidasyon var sayıldığında, ozon ve ortamdaki diğer oksidanlar vasıtasıyla son oksidasyon basamağına kadar oksitlenmesi beklenmektedir. KA maddesinin kimyasal yapısına bakıldığında 3 sülfonat ve 1 amin grubu yer almaktadır. Bu grupların oksidasyonu sonucunda oluşması beklenen son ürünler, substutientlerin sahip oldukları son oksidasyon basamağı olan sülfat ve nitrat bileşikleridir (Wang ve diğ., 2004). Bu sebepten dolayı ozonlama çalışmaları sonucunda oluşan inorganik madde tayininde nitrat ve sülfat analizi IC yapılmıştır.

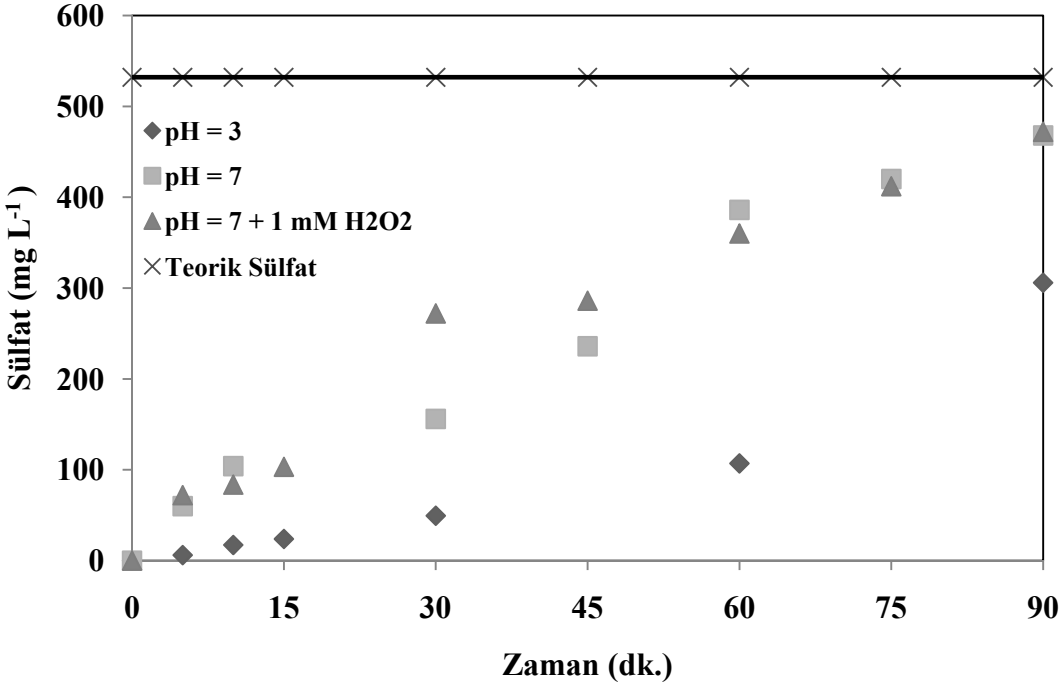
4.4.2.1 Nitrat ölçümü



Şekil 4.23: KA oksidasyonu sonucu oluşan nitrat iyon konsantrasyonu.

Şekil 4.22'de 750 mg sa^{-1} ozon konsantrasyonunda 450 mg L^{-1} KOİ KA numunesinin oksidasyon sonucunda oluşan nitrat iyonlarının iyon kromatografisinde analizi sonucu elde edilen değerler gösterilmektedir. 450 mg L^{-1} KOİ olacak şekilde hazırlanan KA çözeltisinin tam oksidasyonun gerçekleşmesi durumunda oluşacak olan teorik nitrat konsantrasyonu 115 mg L^{-1}'dir. pH 3'te gerçekleşen reaksiyonda nihai nitrat konsantrasyonu 78 mg L^{-1} geçemezken pH 7'de yürütülen reaksiyonlarda nihai nitrat konsantrasyonu 140 mg L^{-1} civarındadır. Çözeltiden kaynaklanan safsızlıklardan dolayı beklenen teorik değerin üzerinde nitrat konsantrasyonu gözlenmiştir. Bu sonuçlara ve literatür bilgisine göre boyar maddedeki azotlar; ozonlama prosesinde oksidasyonu sonucu önce amonyak halinde açığa çıkar ve nitrit daha sonra da nitrat iyonuna oksitlenmektedir.

4.4.2.2 Sülfat ölçümü



Şekil 4.24: KA oksidasyonu sonucu oluşan sülfat iyon konsantrasyonu.

Şekil 4.24'de 750 mg sa^{-1} ozon konsantrasyonunda 450 mg L^{-1} KOİ KA numunesinin oksidasyon sonucunda oluşan SO_4^{2-} iyonlarının iyon kromatografisinde analizi sonucu elde edilen değerler gösterilmektedir. Sülfat iyonları teorik olarak 450 mg L^{-1} KOİ olacak şekilde hazırlanan KA çözeltisinin tam oksidasyonun gerçekleşmesi durumunda 541 mg L^{-1}'dir. pH 3'te yürütülen çalışmada 305 mg L^{-1} sülfat açığa çıkarken pH 7; pH 7 ve 1 mM H_2O_2 deneysel koşullarında nihai sülfat konsantrasyonu 475 mg L^{-1} olarak bulunmuştur.

4.4.3 Organik ve inorganik oksidasyon ürünlerinin analizi

Oluşan organik maddelerden organik asit tayini çalışmaları incelendiğinde; KA organik madde çözeltisinin 90 dakika boyunca pH 3'te ozonlanması sonucu herhangi bir organik asit kalıntısına rastlanmamıştır. Fakat pH 7; pH 7 ve 1mM H_2O_2 ile yürütülen çalışmalarda ortaya çıkan oksalik asit dağılımı Şekil 4.21'de de görüldüğü gibi zamanla azalırken peroksit ilavesi yapılan çalışmada oluşan oksalik asit miktarı aynı mertebelerdedir. Reaksiyonların 60. dakikalarından sonraki analizlerinde oksalik asidin bulunmadığı gözlenmiştir. Bu sonuç analiz örneklerinin HPLC tayin sınırlarında belirlenemeyecek kadar düşük konsantrasyonlarda organik asit içerdiğini

veya boyar maddenin parçalanması sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin de parçalandığını bir diğer deyişle KA'nın tamamen CO_2 ve H_2O'ya mineralize olduğunu düşündürmektedir.

Oksidasyon süresince anyon oluşumunda pH değişiminin etkisi, ön deneyler ve literatür ile destekleneceği gibi, pH 3'de oksidant seçici olduğundan oksidasyon yavaş gerçekleşmektedir. Oksidasyonun sınırlı olduğu pH 3 değerinde oluşan nitrat ve sülfat iyonlarının konsantrasyonu pH 7'de oluşan anyon konsantrasyonlarına göre daha düşüktür. Nitrat konsantrasyonu pH 3'te 90 dakika sonunda 78 mg L^{-1} iken pH 7 'de bu değer yaklaşık iki katı (145 mg L^{-1}) civarındadır. Sülfat iyonunun analizinde de açıkça görülmektedir ki pH 7'de sülfat iyonunun oluşum hızı ve miktarı pH 3 'dekinden farklı ve yüksektir.90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 3 'te 306 mg L^{-1} sülfat bulunmakta iken, pH 7'de 468 mg L^{-1} sülfat iyonu açığa çıkmıştır. H_2O_2 konsantrasyonunun etkisini pH 7'de değerlendirmek gerekirse H_2O_2 konsantrasyonu anyon oluşum hızına ve miktarına az miktarda etki etmektedir. 1 mM H_2O_2 konsantrasyonuna sahip çözeltideki reaksiyon sonunda 472 mg L^{-1} sülfat konsantrasyonu bulunurken, H_2O_2 dozlanmayan çözelti 468 mg L^{-1} sülfat ortama verebilmektedir. Deneysel verilere ve literatür bilgisine göre boyar maddedeki sülfonat grupları sülfata dönüşmektedir.

Azo boyalarının parçalanması sonucu oluşan iyonlar nitrit, nitrat ve sülfattır. Bu iyonların miktarı oksidasyon süresinin artması ile artmaktadır. İyonların miktarlarını karşılaştırmak gerekirse sülfat iyonunun miktarı, nitrat iyonlarının miktarından yüksektir. Bunun nedeni, naftalin ve benzen halkasına bağlı sülfonat gruplarının, triazin grubuna bağlı azottan daha kolay mineralizasyona uğraması olarak açıklanabilir (Gül ve diğ., 2007). Nitrit iyonlarının ozonlama yönteminde oluşması, ozonun azo grubundaki çift bağa atağı sonucu olmuştur, nitrit de kararsız olduğu için daha sonra nitrata dönüşmüştür. 90 dk. reaksiyon sonunda anyonların miktarı ozonlamaya göre, peroksit dozajı yapılmış ozonlamada daha fazla olduğu gözlenmektedir.

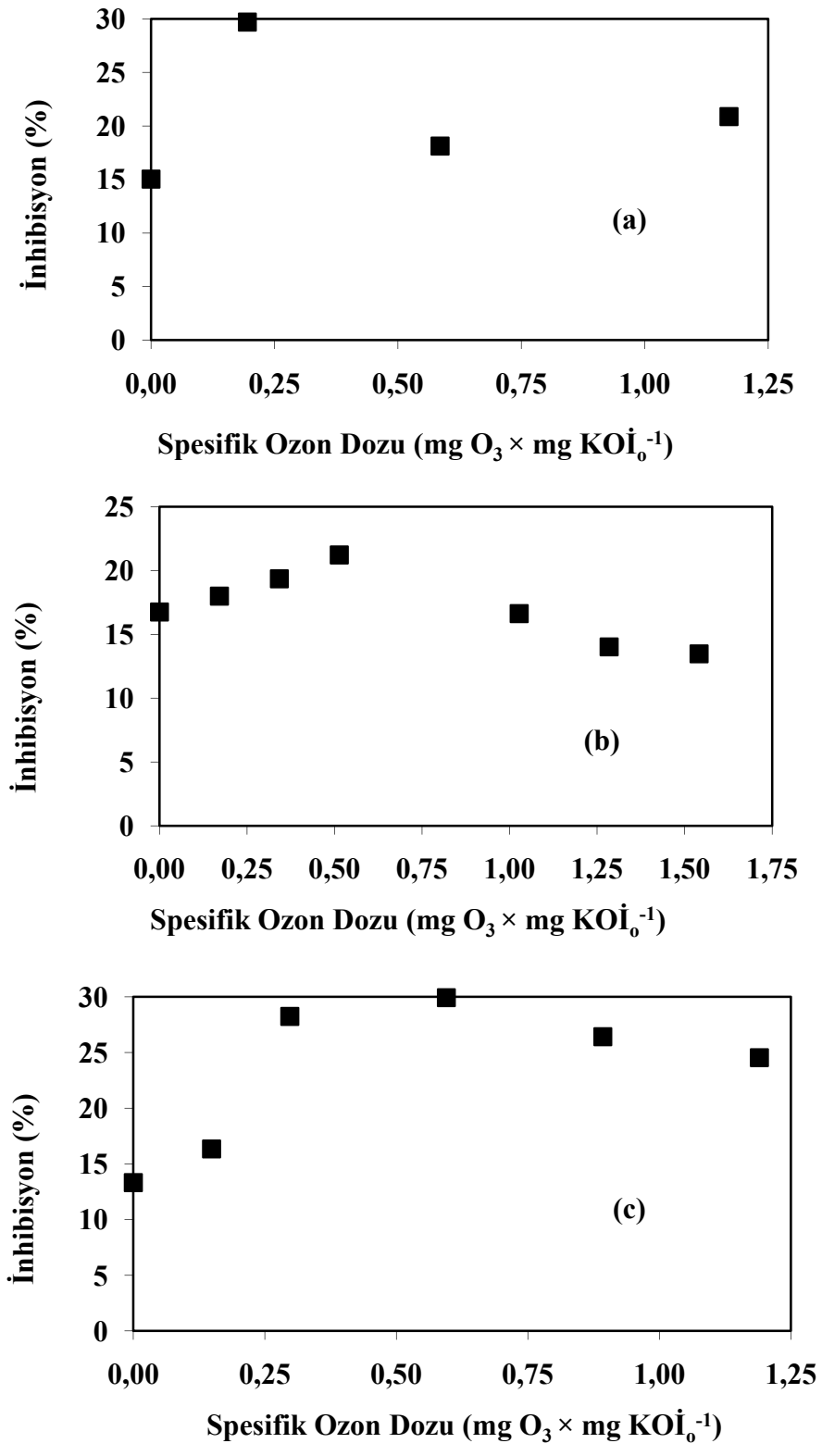
Ozonlama prosesine göre oksidasyona uğramış KA'in, GC-MS, HPLC ve IC sonuçlarına göre parçalanma mekanizma adımlarının ilk adımı, karakteristik –C=C- karbon bağının kırılması; benzen, naftalin ya da triazin halkasına bağlı C-N bağlarının kırılması, benzen ve naftalin halkalarına bağlı sülfonat gruplarındaki C-S bağlarının hidroksillenmesidir. Daha sonra mono ve disübstitüe benzen ve naftalin

bileşikleri oluşmaktadır. Bu bileşiklerin daha ileri oksidasyonları sonucunda da naftalin ve benzen halkalarının açılması ile benzen dikarboksilik asitler, karboksilik asitler, keton ve aldehitler oluşmaktadır. Ftalik asit ve diğer aromatik bileşikler azo boyalarının ozonlanması sonucu başka araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Stylidi ve diğ.,2003, Gutowska ve diğ.,2007).

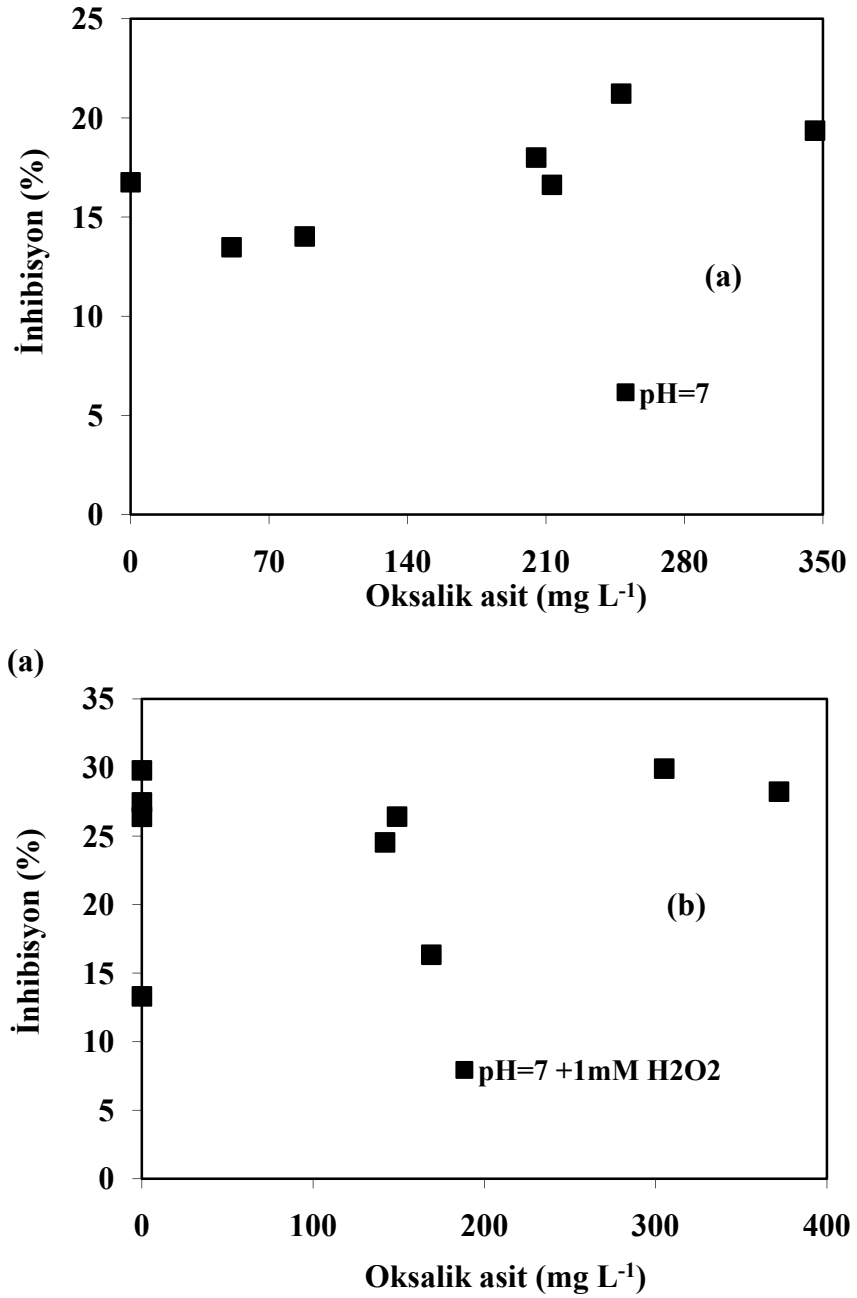
4.5 KA'nın Ozonla Reaksiyonu Sonucunda Toksisite Analizi

KA biyolojik ayrışabilirliği düşük bir kompleks bileşiktir, oksidasyonu sonucu oluşan ara ürünlerinde varlığı halinde toksisite yaratması beklenebilmektedir. Bu yüzden yapılan oksidasyon deneylerinden alınan numunelerde % inhibisyon değerleri ölçülmüş ve oluşan oksalik asit ile birlikte incelenmeleri uygun bulunmuştur.

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de 3 farklı deney koşulunda ve sırasıyla spesifik ozon dozuna ve oksalik asit konsantrasyonuna karşı çizilen inhibisyon (%) eğrileri görülmektedir. Her 3 deney içinde geçerli olan durumun inhibisyon %30 değerini aşmamasıdır. pH 3'te 10 dakikaya denk gelen 0,25 mg O_3 mg $KOİ_o^{-1}$ spesifik ozon dozunda inhibisyon, oluşan oksidasyon ürünlerine bağlı olarak %30'a ulaşmıştır. pH 7'de en yüksek inhibisyon yüzdesi 0,50 mg O_3 mg $KOİ_o^{-1}$ 30. dakikaya karşılık gelmektedir. En hızlı ve yüksek giderim veriminin sağlandığı, 1 mM H_2O_2 ilavesinin yapıldığı deney, diğer 2 deneye göre biraz daha toksik çıkmıştır, 0,3 mg O_3 mg $KOİ_o^{-1}$ spesifik ozon dozundan reaksiyon sonunda 1,2 mg O_3 mg $KOİ_o^{-1}$ spesifik ozon dozuna kadar inhibisyon %25'in altına düşmemiştir. Toksisite değerleri her üç deneysel koşulda da geçerli olmak üzere %30 inhibisyon değerinin üzerinde seyretmemiştir. Bunun yanı sıra reaksiyon süresi boyunca oluşan ürünlere bağlı başlangıç inhibisyon yüzdesinin üzerine çıkarabilecek bir ara/son ürüne rastlanmamıştır.



Şekil 4.25: Oksidasyon ara ürünlerin ölçümü için yürütülen deneysel çalışmalarda spesifik ozon dozuna karşı pH=3'te (a), pH=7'de (b) ve pH=7 +1 mM H_2O_2 (c)'de inhibisyon yüzdeleri.



Şekil 4.26: Oksidasyon ara ürünlerin ölçümü için yürütülen deneysel çalışmalarda oluşan oksalik asit konsantrasyonuna karşı pH=7'de (a) ve pH=7 +1 mM H_2O_2 (b)'de inhibisyon yüzdeleri.

5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

5.1 Değerlendirme

Bu çalışmada boyar madde üretiminde kullanılan, ticari önemi büyük, yapısındaki üç sülfonat grubundan dolayı biyolojik ve kimyasal arıtılabilirliği zor bir naftalen sülfonat olan KA'nın ozonlama prosesi ile arıtımı ve arıtım sonucu oluşan ara/son ürünlerin tayini incelenmiştir. Yürütülen ozonlama deneylerinin koşulları sahada kullanımı ve proses karakteristiği baz alınarak seçilmiş olup, 4 adet bağımsız değişken ve aralıkları aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Giriş KA konsantrasyon aralığı = 125-450 mg L^{-1} KOİ

Başlangıç pH değer aralığı = 3 - 12

Ozon dozu aralığı = 600-920 mg sa^{-1}

Başlangıç H_2O_2 konsantrasyon aralığı = 0 - 2 mM

Reaksiyon süresi = 90 dak.

Sıvı fazdaki ozon konsantrasyonunda kütle iletim katsayısının bulunması için yürütülen 3 deneysel çalışma sonucunda doygunluk değerlerinin ortalaması 0,74 mg L^{-1} elde edilirken hesaplamalar için ilk 5 dakikalık kısım kullanılmış olup volumetrik kütle transfer katsayısılarının aritmetik ortalaması alınarak $2,2 \times 10^{-2}$ s^{-1} değeri kabul edilmiştir. Hesaplanan değer literatürdeki değerler ile karşılaştırılmış ve uyumlu bulunmuştur. Başlangıç / reaksiyon pH'sı etkisinin incelendiği çalışmalarda pH 3 ile pH 12 arasında KOİ giderimi verimindeki fark % 50'e varmıştır. Ozonlama prosesi gereğince pH 3'te mineralizayon gözlenmemiştir, oksidasyonun en fazla olduğu pH 12' de TOK gideriminde %36'lık bir verim sağlanmıştır. Başlangıç pH'sının en belirgin etkisi hız sabitlerini karşılaştırırken görülmektedir. pH 3'te 0,002 s^{-1} olan hız sabiti pH 12'de 0,012 s^{-1} olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun pH 12'de hızlı olmasının sebebi olarak ortamdaki oksidasyonu gerçekleştirecek oksidanın miktarının fazla olması gösterilebilmektedir. Ozon dozunun proses verimine etkisinin

incelenmesi için yürütülen çalışmalarda uygulanan 600, 754, 920 mg sa^{-1} ozon dozlarının KA ve KOİ giderim verimleri üzerinde değişken bir etkisi yoktur ancak mineralizayon incelendiğinde 920 mg sa^{-1} uygulanan deneysel çalışmada %20'lik bir iyileşme söz konusudur. Farklı ozon dozlarının proses verimine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda hız sabitleri de hesaplanmıştır ve en yüksek hız sabiti 754 mg sa^{-1} dozunda 0,015 s^{-1} çıkmıştır, böylece ara ürün tayini için yürütülecek çalışmalarda 750 mg sa^{-1} ozon dozu seçilmiştir. Giriş KA konsantrasyonun değişimi ile proses verimi üzerindeki değişime bakıldığı çalışmalarda görülmüştür ki giriş konsantrasyonu arttıkça verim düşmektedir bunun yanısıra her 3 bağımlı parametre için de giderim verimlerindeki değişim oranları %10'u aşmamaktadır. Giriş konsantrasyonu 125 mg L^{-1}, 225 mg L^{-1}, 450 mg L^{-1} KOİ olduğunda hız sabitleri sırasıyla 0,029 s^{-1}, 0,024 s^{-1}, 0,017 s^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Optimum H_2O_2 konsantrasyonunu doğrulayabilmek ve oksidasyon verimini artırmak için yürütülen deneysel çalışmalarda H_2O_2 ilavesi yapılmıştır. Seçilen H_2O_2 konsantrasyonun nihai giderim verimine etkisinde belirgin bir değişiklik olmasa da ilk 10 dakikalık sürede reaksiyon hızını 5 kata kadar arttırmıştır. H_2O_2 ilavesi olmayan deneyde hız sabiti 0,0066 s^{-1} iken optimum doz olarak seçilen 1 mM'da 0,0397 s^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Arıtılabilirlik çalışmalarının sonuçlarından elde edilen hesaplamalardan, 1 mg KA arıtabilmek 125 mg L^{-1} KOİ ve pH 12'de kullanılan ozon miktarı 4,03 mg olarak bulunmuştur. 450 mg L^{-1} KOİ, pH 7'de ve 1 mM giriş H_2O_2 konsantrasyonunda yürütülen çalışmada 1 mg KA arıtımı başına 2,9 mg'e ihtiyaç duyulmaktadır.

İkinci dereceden hız sabitini tayin etmek amacıyla ,iki yöntem denemiştir. Bunlardan ilki; biyomoleküler hız sabiti; 100 mg L^{-1} KA ve 960 mg sa^{-1} ozon dozunda KA'nın ozonla reaksiyonunda, biyomoleküler hız sabiti 20 M^{-1} s^{-1} olarak hesaplanmıştır, bir diğeri ise fenol ile KA'nın arasındaki kompetetif hız sabitinin hesaplanması sonucu bulunan 76 M^{-1} s^{-1} 'dır. Değerler literatür değerleri ile karşılaştırma yapılmış ve uygun bulunmuştur. Değerler arasındaki fark KA'nın yapısından, deneysel yöntemlerin hata paylarının farklılığından ve hesaplamalardaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ön ozonlama deneyleri sonucunda oksidasyon ürünlerinin tayininde yürütülecek olan deneysel koşullar aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Giriş KA konsantrasyonu = 450 mg L^{-1} KOİ

Başlangıç pH değeri = 3 ve 7

Ozon Dozu = 750 mg sa^{-1}

Giriş H_2O_2 konsantrasyonu = 1 mM

Reaksiyon süresi = 90 dak.

Oksidasyon ürünlerin tayini için yürütülen deneylerde belirli zamanlarda toplanan ara numunelerde organik ve inorganik ürünlerin tespiti için GC-MS, HPLC ve IC'de ölçüm yapılmıştır. Ölçüme hazırlık safhasında sıvı faz ve katı faz ekstraksiyonu olmak üzere iki farklı yöntem uygulanmıştır. Ekstrakte olan ara nokta numunelerinde organik maddelerin tayini GC-MS cihazı ile yapılmıştır. Seçilen 3 deneyde rastlanılan organik ürünler arasında metoksi, fenil-oksime, benzaldehit, fenol ve benzen bulunmaktadır. Oluşan ürünlerin oluşma zamanları oksidasyon mekanizması ile uyumludur. Aynı zamanda GC-MS çıktıları literatür çalışmaları ile karşılaştırılarak uygun bulunmuştur.

Organik asitlerin ölçümü için HPLC cihazı kullanılmıştır. Ölçüm sonucunda formik, asetik ve oksalik asit pikleri görülmüştür. Fakat organik asit konsantrasyon dağılımı sadece oksalik asit konsantrasyonlarında anlamlı bulunmuştur.

İnorganik oksidasyon ürünlerinin incelenmesi için ara ürün tayini için seçilen uygun koşullarda yürütülen deneysel çalışmanın ara noktalarından alınan numuneler IC'de ölçülmüştür, sonuçlar teorik nitrat ve sülfat miktarları ile karşılaştırılmıştır. Nitrat konsantrasyonu (145 mg L^{-1}) ana maddede bulunan safsızlıklardan dolayı teoriğin (115 mg L^{-1}) üzerinde çıkmıştır. Sülfat konsantrasyonu için teorik konsantrasyon 541 mg L^{-1} iken oksidasyonun en fazla olduğu pH 7 ve 1 mM H_2O_2 konsantrasyonunda ulaşabildiği maksimum değer 472 mg L^{-1} sülfat konsantrasyonudur.

Oksidasyon ürünlerinin tayini amacıyla seçilen deneysel çalışmalardan elde edilen numunelerde toksisite tayinide yapılmıştır. Her üç deney için de geçerli olmak üzere; inhibisyon %30 değerini aşmamakla birlikte başlangıç inhibisyon değerinin üzerine de çıkmamıştır.

5.2 Öneriler

Çalışmanın birinci aşamasında yürütülen deneylerin giderim verimleri göz önüne alınarak sulu KA çözeltileri için ozonlama arıtma alternatifi olarak kullanılabilir. Arıtma sisteminde ozonlama prosesinin verimliliğinin artması için alkali ortamlar tercih edilmelidir.

Ozonlama prosesinin kullanımı diğer kimyasal arıtma yöntemlerine göre daha ekonomik olmakla birlikte deşarj suyu kalitesinin normal kimyasal arıtmaya oranla daha az toksik olacağı düşünülmektedir.

Yürütülen çalışmamının geliştirilebilmesi daha çeşitli ara ürün analizi gerçekleştirebilmek için farklı ekstraksiyon yöntemlerinin, farklı ara ürün metodolojilerinin denenmesinde ve geliştirilmesinde yarar görülmektedir.

KAYNAKLAR

APHA, 1998 : American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20 th edition, Washington, DC, U.S.A.: American Public Health Association.

Alonso M.C., Tirapu, L. , Ginebreda, A. Barcelo, D., 2005: Monitoring and toxicity of sülfonated derivatives of benzeneand naphthalene in municipal sewage treatment plants, *Environmental Pollution*, 253-262.

Arslan-Alaton, İ.,, Balcıoglu, I., Bahnemann, D., 2002: Advanced Oxidation of A Reactive Dye Bath Effuluent: Comparison Of O3, H2O2/Uv-C And TiO2/UV-A Processes. Water Research, 36:1143- 1154.

Arslan-Alaton, İ., Ölmez-Hancı, T., Gürsoy, B. H., Türeli, G., 2009: H_2O_2/UV-C treatment of the commercially important aryl sulfonates H-, K-, J-acid and Para base: Assessment of photodegradation kinetics and products, *Chemosphere*, 76, 587-594.

Arslan-Alaton, İ., Türeli, G., Olmez-Hancı, T., 2009a: Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 202, 142–153.

Arslan-Alaton, I. ve Ölmez-Hancı, T., 2010: **"**Biological, Chemical and Photochemical Treatment of Commercially Important Naphthalene sulphonates", in: Xenobiotics in the Urban Waste Cycle, ed. D. Fatta Kassinos, K. Bester and K. Kuemmerer, Springer.

Benbelkacem, H., Debellefontaine, H., 2003: Modeling of a gas–liquid reactor in batch conditions. Study of the intermediate regime when part of the reaction occurs within the film andpart within the bulk. Chemical Engineering andProcessing 42, 723–732.

Benbelkacem, H., H. Cano, S. Mathe and H. Debellefontaine, 2003: "Maleic Acid Ozonation: Reactor Modeling and Rate Constants Determination," Ozone Sci. Eng. 25(1), 13–24.

Chaoyang L., Zhibin M., Xingfen Y., Binghui Z., Xiumin X., Xiangdong H., Xiaoyong Z., 2011: A new liquid–liquid extraction method for determination of 6 azo-dyes in chilli products by high-performanceliquid chromatography. Food Chemistry, 126, 3, 1324-1329.

Chen, Y. H., Chang, C. Y., Huang, S. F., Chiu, C. Y., Ji, D., Shang, N. C., Yu, Y. H., Chiang, P. C., Ku, Y. & Chen, J. N., 2002: Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation, *Water Research*, 36, 4144-4154.

Chu and Ma, 2000 W. Chu and C.W. Ma, 2000: Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, Water Res. 34, 3153–3160.

Cleaner Production Program, 2002: Textile chemicals sector, *In: Final Env. Report*., 297-304.

Farıa, P.C.C., Orfao, J.J.M., Pereıra, M.F.R., 2005. Mineralisation of Coloured Aqueous Solutions by ozonation in The Presence of Activated Carbon .Water Research , 39: 1461–1470.

Fitch, M.W., Pearson N., Richards, G. Ve Burken, J.G., 1998: Biological fixed film system, Water Environment Research, 70:4, 495-502.

Hoigne, J. ve Bader, H., 1976: The role of hydroxyl radical reactions in ozonationprocesses in aquaus solutions, Water Research, 10, 377-386.

Hoigné, J. ve Bader, H., 1977a: Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, Proc. 3rd IOA Congress, Paris, France.

Hoigné, J. ve Bader, H., 1977b: Rate constants for reactions of ozone with organic pollutants and ammonia in water, IOA Symp., Toronto, Canada.

Hoigné, J. ve Bader, H., 1978: Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Water Technology*, 10, 657.

Hoigné, J. ve Bader, H., 1983: Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part I. Non-Dissociating organic compounds, *Water Research*, 17, 173- 183.

Horvath M, Bilitzky L, Huttner J. 1985: Ozone. New York: Elsevier. 350.

Huang C.R., Shu H.Y., 1995: The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O3 and UV/H2O2 processes. Journal of Hazardous Materials 41, 47-64.

Singer P.C. ve Gurol M.D., l983: "Dynamics of the Ozonation of Phenol Experimental Observations, "Water Research, l7, ll63-1171.

Singer P.C and Reckhow D.A., 1999: Chemical oxidation. In: R.D. Letterman, Editor,Water Quality and Treatment (5th Ed), McGraw-Hill, Inc., New York.

Glaze, W.H., ve Kang J.W. 1987: "The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide, and Ultraviolet Radiation." Ozone Sci. Engrg. 9(4):335.

Gurol M.D. ve Singer,**P.C.,** l982: "Decomposition of Ozone: A Dynamic Approach," Env.Sci.& Tech., l6 , 7, 377.

ISO 6060, 1989: Water quality-determination of the chemical oxygen demand, ISO773 6060/TC 147, 2.ed., Geneva.

ISO 11348-3, Water quality-Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of Vibrio fischeri (Luminescent bacteria test), ISO, Geneva.

Jandera, P., Buncekova, S., Halama, M., Novotna, K., Nepras, M., 2004: Naphthalene sulphonic acids-new test compounds for characterization of the columns for reversed-phase chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1059, 61-72.

Jandera, P. Fischer J., Prokes B., 2001: HPLC determination of chlorobenzenes, benzenesulphonyl chlorides and benzenesulphonic acids in industrial waste water, *Chromatographia*, 54 (9/10), 581-587.

Kiang, Y., ve Metry A. A.,. 1982: Hazardous waste processing technology. Butterworth Publisher.

Koyunluoglu, S. Arslan-Alaton, I. Eremektar, G. ve Germirli-Babuna, F. 2006: "Pre-ozonation of commercial textile tannins: Effects on biodegradability and toxicity", J. Env. Sci. Health A, 41(9), 1873-1886**.**

Lange F.T., Knepper T.P., Sacher F., Brauch, H.J., Karrenbrock F., Roerden O., Lindner, K. ,1998: Detection of polar organic substances relevant for drinking water, *Waste Management*, 19, 77-79.

Langlais, B., Reckhow, D.A. and Brink, D.R., 1991: Ozone in Water TreatmentApplication and Engineering, Lewis Publishers, U.S.

Li, S.J.,. Zhang, L.,. Chen, H.L., Chai, H., Gao, C.J., 2006: Complex extraction and stripping of H acid wastewater, *Desalination*, 206, 92–99.

Libra, J. A., ve Sosath, F., 2003:"Combination of Biological and Chemical Processes for the Treatment of Textile Wastewater Containing Reactive Dyes", J. Chem. Technol. Biotechnol., 78: 1149-1156.

Matrozov, V., Kachtunov, S., Tregunov, B. and Stepanov, A., 1976 : Experimental determination of the molecular diffusion coefficient of ozone in water. Zh. Prikl. Khim. 49, pp. 1070–1073.

Muthukumar, M., Karuppiah, M., T., Raju, G., B., 2007: Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, 55, 198-205.

Muthukumar, M. and Selvakumar, N., 2004: Studies on the Effect of Inorganic Salts on Decolouration of Acid Dye Effluents by Ozonation, *Dyes and Pigments*, 62, 221-228**.**

Nicolellea, C., Zolezzi, M., Furfaro, M.,Cattaneo, C., Rovatti,M., 2007: High-Rate Degradation of Aromatic Sulfonates in a Biofilm Airlift Suspension Reactor, *Industrial Engineering Chemistry Research,* 46, 21, 6674-6680.

O'Neill, C., Hawkes F. R., Hawkes, D.L., Esteves S., Wilcox, S. J., 1999: Anaerobic and aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye, *Water Research*, 34, 2355-2361.

Pachhade K., Sandhya S., Swamınathan K., 2009: Ozonation of Reactive Dye, Procion Red MX-5B Catalyzed by Metal Ions. Journal of Hazardous Materials, 167 (1-3): 313 – 318.

Razo-Flores, E., Donlon, B., Field, J. & Lettinga, G. 1996: Biodegradability of Nsubstituted aromatics and alkylphenols under methanogenic conditions using granular sludge. *Water Science and Technology,* 33, 47-57.

Redín, C., F.T. Lange, H.-J. Brauch and S.H. Eberle, 1999. Synthesis of sulfonated naphthalene-formaldehyde condensates and their trace-analytical determination in wastewater and river water. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 27: 136-143.

Reemtsma, T., 1996: Methods of analysis of polar aromatic sulfonates from aquatic environments, *Journal of Chromatography A*, 733,1-2, 473-489.

Rieger, P. G., Meier, H. M., Gerle, U., Groth, T., Knackmuss, H. J., 2002: Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence, *Biotechnology*, 94, 101-123.

Sanchez-Polo, M., Utrilla J.R, Zaror C.A., 2001: Advanced oxidation with ozone of 1,3,6-naphthalenetrisülfonic acid in aqueous solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 148-154.

Sánchez-Polo, Rivera-Utrilla, J., Zaror, C. A., 2002: Advanced oxidation with ozone of 1,3,6,-naphthalene sulfonic acid in aqueous solution, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 148-154.

Sánchez-Polo, M. & Rivera-Utrilla, J., 2006: Photooxidation of naphthalenesulphonic acids in presence of transition metal-doped carbon aerogels, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 93-100.

Sevimli, M. F., Aydın, A. F., Öztürk, I., and Sarikaya, H. Z. 2000: "Evaluation of the alternative treatment processes to upgrade an opium alkaloid wastewater treatment plant." Water Science and Technology, 41(1), 223-230.

Song, Z., Edwards, S.R., Howland, K. ve Burns, R.G., 2003: Analysis of a retan agent used in the tanning process and its determination in tannery wastewater, *Analytical Chemistry*, 75, 1285-1293.

Song S., Xu X., Xu L., He Z., Ying H. ve Chen J., 2008**:** Mineralization of CI Reactive Yellow 145 in Aqueous Solution by Ultraviolet-Enhanced Ozonation Ind. Eng. Chem. Res.**,** 47: 1386-1391.

Sotelo, J.L., Beltran, F.J., Benitez, F.J. and Beltran-Heredia, J., 1989: Henry's law constant for the ozone -water system. Water Res. 23 10, pp. 1239–1246.

Sponza, D., T., Işık, M., 2004: Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge, *Enzyme and Microbial Technology*, 34, 2, 147-158.

Stahelin, Hoigne J., 1982: Decompositon of ozone in water rate of initation by hydroxide ions and hydrogen peroxyde. Environmental Science and Technology, 16(10), 676.

Stolz, A., 1999: Degradation of substituted naphthalenesulfonic acids by Sphingomonas xenophaga BN6. J Ind Microbiol Biotechnol 23,391–399.

Stolz, A., 2001: Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 69-80.

Sun, L., Lu, H. & Zhou, J., 2008: Degradation of H-acid by combined photocatalysis and ozonation processes, *Dyes and Pigments*, 76, 604-609.

Swaminathan, K., Pachhade, K., Sandhya S., 2005: Decomposition of a dye intermediate 1 amino-8naphthol-3,6 disülfonic acid (H-acid) in aqueous solution by ozonation, *Desalination*, 186, 155-164.

Swaminathan, K., Sandhya, S., Sophia, C., Pachhade, K. ve Subrahmanyam, Y.V. , 2003: Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. Chemosphere, 50, 619-625.

Talınlı, İ. ve Ertas T. T., 1998: "Removal of the Cyanide by Ozone from Hazardous Waste" Araştırma Fonu, ITU.

Tan, N.C.G., Lettinga, G. & Field, J. A., 1999: Reduction of the azo dye Mordant Orange 1 by methanogenic granular sludge exposed to oxygen, *Bioresource Technology*, 67, 35-42.

Tan, N. C. G., van Leeuwen, A., van Voorthuizen, E. M., Slenders, P., Prenafeta-Boldŭ, Temmink, H., Lettinga, G., Field, J., 2005: Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines, *Biodegradation*, 16, 527-537.

Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G. 1985: Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. Inorg Chem 24(19):2962-2966.

Tünay, O., 1996: Endüstriyel Kirlenme Kontrolü. İ. T. Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul. 128.

Url-1 <htttp:://www.indiastat.com>,india/ShowData.asp?secid=11391&ptid=107700&level=3

Url-2 http://www.aiaionline.com

Url-3 <http://www.chemweek.com>, gclid=CKWP1q6RpJcCFQsh3godwCSmDA.

Url-4 <http://www.networked.bt.com>,displayC.php?id=YTUwOTYOMTll N2Q1NDY2ZDdjMjMxN2ZhZGVmY2ZkMWQ=

Yazgan, M., 2001, Endosulfanın Sulardan Ozon Oksidasyonu ile Giderilmesi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 4-6, 59, 64s.

Yu, G., Zhu, W., Yang, Z., Li, Z., 1998: Semiconductor photocatalytic oxidation of H-Acid aqueous solution, *Chemosphere*, 36, 2673-2681.

Yurterı C.; Gurol M.D., 1987: "Removal of Dissolved Organic Contaminants by Ozonation," Environ. Prog. 6: 240–245 .

Wu, J. ve Wang, T., 2001: Ozonation of Aqueous Azo Dye in a Semi-Batch Reactor, *Wat. Res*., 35(4), 1093-1099.

Zerbinati, O.,Vincenti, M., Pittavino S. ve Gennaro M.C., 1997: Fate of aromatic sulfonates in fluvial environment, *Chemosphere*, 35, 2295-2305.

EKLER

EKA.1

Deney Set No 1: K-asidin ozonlanması: İşletim parametrelerinin etkileri

Deney 1.1. pH etkisi

Çizelge EK 1: Değişen işletim parametrelerinin etkilerinden pH etkisi a: pH:3, b: pH:7, c: pH:12.

a) pH:3

Deneysel Koşullar: K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 510 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu: 600 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	K-asit (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	791	513	174
5	495	555	184
10	252	510	242
20	203	465	201
30	193	538	152
40	179	465	134
50	169	487	185
60	158	456	174
75	140	445	175
90	127	451	168

Çıkış ozon miktarı: 567 mg

Giriş ozon miktarı: (600 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 900 mg

Absorplanan ozon miktarı: 333 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %37

Verim: (62 mg giderilen KOİ/ 333 mg absorplanan ozon) x 100 : %19

b) pH:7

Deneysel Koşullar: K-asit: 820 mg L^{-1}**;** KOİ: 550 mg L^{-1}; TOK: 210 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu: 600 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	822	546	212
2	761	522	200
5	743	528	194
7	680	516	-*
10	434	510	196
20	151	453	199
30	137	426	-
40	118	405	-
50	101	384	166
60	87	348	-
75	36	312	166
90	28	276	155

*Ölçüm hatası

Çıkış ozon miktarı: 531 mg

Giriş ozon miktarı: (561 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 842 mg

Absorplanan ozon miktarı: 310 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %37

Verim: (270 mg giderilen KOİ/ 310 mg absorplanan ozon) x 100 : %87

c) pH:12

Deneysel Koşullar: K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 470 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu: 630 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	783	469	226
2	627	451	214
5	374	415	211
7	222	409	204
10	100	397	203
20	65	337	188
30	52	322	183
40	45	283	172
50	37	238	165
60	33	226	161
75	25	199	148
90	19	144	146

Çıkış ozon miktarı: 504 mg

Giriş ozon miktarı: (630 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 945 mg

Absorplanan ozon miktarı: 441 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %47

Verim: (325 mg giderilen KOİ/ 441 mg absorplanan ozon) x 100 : %74

Deney 1.2. Ozon dozunun etkisi

Çizelge EK 2: Değişen işletim parametrelerinin etkilerinden ozon dozunun etkisi a: 600 mg sa^{-1}, b: 754 mg sa^{-1} , c: 920 mg sa^{-1}.

a) Ozon dozu: 600 mg sa^{-1}

Deneysel Koşullar: K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 470 mg L^{-1}; TOK: 220 mg L^{-1}; pH:12;

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	783	469	226
2	627	451	214
5	374	415	211
7	222	409	204
10	100	397	203
20	65	337	188
30	52	322	183
40	45	283	172
50	37	238	165
60	33	226	161
75	25	199	148
90	19	144	146

Çıkış ozon miktarı: 504 mg

Giriş ozon miktarı: (600 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 900 mg

Absorplanan ozon miktarı: 396 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %44

Verim: (325 mg giderilen KOİ/ 396 mg absorplanan ozon) x 100 : %82

b) Ozon dozu: 754 mg sa^{-1}

Deneysel Koşullar: K-asit: 760 mg L^{-1}; KOİ: 430 mg L^{-1}; TOK: 180 mg L^{-1}; pH:12

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	755	427	189
2	547	415	178
5	258	379	168
7	122	367	165
10	70	338	154
20	48	308	142
30	38	284	138
40	32	249	136
50	25	201	129
60	21	193	120
75	16	178	112
90	12	130	108

Çıkış ozon miktarı: 533 mg

Giriş ozon miktarı: (754 mg sa-1) x 1,5 sa: 1131 mg

Absorplanan ozon miktarı: 599 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %53

Verim: (297 mg giderilen KOİ/ 599 mg absorplanan ozon) x 100 : %50

c) Ozon dozu: 920 mg sa^{-1}

Deneysel Koşullar: K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; pH:12

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	780	478	217
2	616	467	199
5	320	433	191
7	182	428	188
10	84	371	193
20	53	337	158
30	36	287	157
40	29	270	142
50	24	228	133
60	20	211	127
75	18	185	101
90	15	140	94

Çıkış ozon miktarı: 638 mg

Giriş ozon miktarı: (920 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 1380 mg

Absorplanan ozon miktarı: 743 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %54

Verim: (338 mg giderilen KOİ/ 743 mg absorplanan ozon) x 100 : %45

Deney 1.3. K-asit konsantrasyonunun etkisi

Çizelge EK 3: Değişen işletim parametrelerinin etkilerinden giriş konsantrasyonunun etkisi a: 125 mg L^{-1}, b: 225 mg L^{-1}, c: 450 mg L^{-1}.

a) KOİ: 125 mg L^{-1}

Deneysel Koşullar: K-asit: 195 mg L^{-1}; TOK: 45 mg L^{-1}; pH:12; Uygulanan ozon dozu: 980 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	230	150	48
2	59,6	142	47
5	18,6	133	44
7	17,3	118	41
10	13,2	127	38
20	9,9	84	30
30	5,1	61	25
40	3,8		25
50	1,9	52	19
60	1,1	46	18
75	0,1	43	17
90	0	32	15

Çıkış ozon miktarı: 638 mg

Giriş ozon miktarı: (980 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 1470 mg

Absorplanan ozon miktarı: 756 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %51

Verim: (118 mg giderilen KOİ/ 756 mg absorplanan ozon) x 100 : %16

b) KOİ: 225 mg L^{-1}

Deneysel Koşullar: K-asit: 390 mg L^{-1}; TOK: 90 mg L^{-1}; pH:12 ; Uygulanan ozon dozu: 925 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	412	237	82
2	138	227	82
5	41	210	81
7	30	198	80
10	26	184	79
20	21	145	76
30	14	116	55
40	10	107	49
50	7	101	48
60	5	94	48
75	3	77	42
90	2	65	39

Çıkış ozon miktarı: 672 mg

Giriş ozon miktarı: (925 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 1388 mg

Absorplanan ozon miktarı: 716 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %52

Verim: (172 mg giderilen KOİ/ 716 mg absorplanan ozon) x 100 : %24

c) KOİ: 450 mg L^{-1}

Deneysel Koşullar: K-asit: 780 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; pH:12 ; Uygulanan ozon dozu: 920 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	780	478	217
2	616	467	199
5	320	433	191
7	182	428	188
10	84	371	193
20	53	337	158
30	36	287	157
40	29	270	142
50	24	228	133
60	20	211	127
75	18	185	101
90	15	140	94

Çıkış ozon miktarı: 638 mg

Giriş ozon miktarı: (920 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 1380 mg

Absorplanan ozon miktarı: 743 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %54

Verim: (338 mg giderilen KOİ/ 743 mg absorplanan ozon) x 100 : %45

Deney 1.4. H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi

Sitokiyometrik H_2O_2 hesabı:

Uygulanan ozon dozu:

850 mg sa^{-1}: 14,17 mg dk^{-1}

14,17 mg L^{-1} O3 ≈ 0,3 mM

0,3 mM dk^{-1} × 15 dk : 4,5 mM

Sitokiyometri hseabına göre;

4,5 mM / 2 : 2,25 mM H_2O_2

Seçilen H_2O_2 konsantrayonları 0,0 ; 0,5; 1,0 ve 2,0 mM'dır.

Çizelge EK 4: Değişen işletim parametrelerinin etkilerinden giriş konsantrasyonunun etkisi; a: 2 mM, b: 1,0 mM, c: 0,5 mM, d: 0,0 mM.

a) Ozon + 2 mM H_2O_2

Deneysel Koşullar: K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; pH:7 ; Uygulanan ozon dozu: 880 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	K-asit (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	750	536	149
2	436	450	146
5	325	425	
7	91	405	141
10	73	377	124
20	44	366	120
30	34	355	108
40	25	332	99
50	4	259	89
60	0	242	83
75	0	163	83
90	0	163	72

Çıkış ozon miktarı: 848 mg

Giriş ozon miktarı: (880 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 1320 mg

Absorplanan ozon miktarı: 472 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %36

Verim: (373 mg giderilen KOİ/ 472 mg absorplanan ozon) x 100 : %79

b) Ozon + 1,0 mM H_2O_2

Deneysel Koşullar: K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; pH:7 ;Uygulanan ozon dozu: 870 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	750	422	147
2	584	376	145
5	352	354	143
7	196	321	142
10	156	287	142
20	112	254	132
30	81	236	112
40	51	225	99
50	21	191	99
60	14	180	84
75	6	135	62
90	2	113	75

Çıkış ozon miktarı: 635 mg

Giriş ozon miktarı: (870 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 1305 mg

Absorplanan ozon miktarı: 670 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %51

Verim: (309 mg giderilen KOİ/ 670 mg absorplanan ozon) x 100 : %46

c) Ozon + 0,5 mM H_2O_2

Deneysel Koşullar: K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; pH:7 ;Uygulanan ozon dozu: 850 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	767	483	151
2	625	456	149
5	305	388	146
7	182	371	145
10	153	370	
20	111	325	133
30	98	287	124
40	48	236	117
50	30	206	109
60	14	175	95
75	5	163	88
90	0	135	86

Çıkış ozon miktarı: 694 mg

Giriş ozon miktarı: (850 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 1275 mg

Absorplanan ozon miktarı: 694 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %54

Verim: (348 mg giderilen KOİ/ 694 mg absorplanan ozon) x 100 : %50

d) Ozon + 0,0 mM H_2O_2 (H_2O_2 ilavesiz)

Deneysel Koşullar: K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; pH:7 ;Uygulanan ozon dozu: 850 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	**K-asit (mg L^{-1})**	**KOİ (mg L^{-1})**	**TOK (mg L^{-1})**
0	690	434	144
2	580	389	144
5	321	-*	143
7	115	355	140
10	69	349	139
20	43	326	133
30	43	298	125
40	33	288	116
50	24	-	106
60	16	220	97
75	7	191	83
90	3	152	78

*Ölçüm hatası

Çıkış ozon miktarı: 743 mg

Giriş ozon miktarı: (850 mg sa^{-1}) x 1,5 sa: 1275 mg

Absorplanan ozon miktarı: 532 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %42

Verim: (282 mg giderilen KOİ/ 532 mg absorplanan ozon) x 100 : %53

Deney Set No. 2: Ozon ile K-asit arasındaki 2. derece reaksiyon hız sabitinin iki farklı yöntemle bulunması için gerekli deney setleri

Deney 2.1. Ozonla K-asit arasındaki 2. derece reaksiyon hız sabitinin ozon için kararlı hal koşulunda bulunması

Çizelge EK 5: Zamana karşı K-asit ve sıvı faz ozon konsantrasyonları; Deneysel koşullar: K-asit: 100 mg L^{-1}; pH:3 ; Uygulanan ozon dozu: 900 mg sa^{-1}

Zaman (s)	**KA (mg L^{-1})**	**Sıvı faz Ozon (mg L^{-1})**
0	106	0
30	56,7	0,07
60	21,8	0,32
90	19,6	0,52
120	18,2	0,76
150	17,7	0,86
180	17,7	0,93
210	17,4	0,98
300	15,8	1,05
600	13,2	1,08
1200	10,2	1,12
1800	7,5	1,12
2400	5,7	1,12
3000	0	1,12
3600	0	1,13

Çıkış ozon miktarı: 743 mg

Giriş ozon miktarı: 850 mg

Absorplanan ozon miktarı: 107 mg

Absorplanan ozon yüzdesi: %12

Çizelge EK 6: Zamana karşı K-asidin logaritmik azalma profili, Deneysel koşullar: K-asit: 100 mg L^{-1}; pH:3 ; Uygulanan ozon dozu: 900 mg sa^{-1}.

Zaman (s)	**ln (KA_o/KA)**
0	0,000000000
30	0,625663431
60	1,581527671
90	1,687908075
120	1,762016047
150	1,789873002
180	1,789873002
210	1,806967435
300	1,903427701
600	2,083220812
1200	2,341049921
1800	2,648534621
2400	2,922971466

Ozonla KA'nın kararlı hal koşulunda ikinci dereceden hız sabitinin hesaplanması:

k'_{KA}:$k_{KA,O3}$x$C_{O3,s}$

Sıvı faz ozon konsantrasyonu belli bir süre sonra değişmediğinden sabit kabulü yapılmaktadır, kararlı hal koşulunda ortalama değer alınarak ve mg L^{-1} değeri mol L^{-1} değerine çevrilerek ozon konsantrasyonu ortalama değeri sabit ($C_{O3,s}$) kabul edilmiştir.

$C_{O3,s}$: 0,000023375 M

k'_{KA} : 0,000467s^{-1}

$k_{KA,O3}$: $k'_{KA}/C_{O3,s}$

$k_{KA,O3}$: 20 M^{-1} s^{-1}

Deney 2.2. K-asit ile ozon arasındaki 2. derece reaksiyon hız sabitinin kompetitif kinetik yöntemiyle bulunması

Çizelge EK 7: Zamana karşı sıvı faz K-asitve ozon konsantrasyonları, Deneysel koşullar: K-asit: 100 mg L^{-1};Fenol: 24,5 mg L^{-1} pH:3 ; Uygulanan ozon dozu: 780 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	**Fenol (mg L^{-1})**	**KA (mg L^{-1})**
0	19,291120	110
1	16,420310	35
2	13,793120	26
3	11,157460	26
5	6,911490	25
7	3,569720	24
9	1,384810	23
10	0,7625520	23
12	0,0000000	21
15	0,0000000	19
20	0,0000000	17
30	0,0000000	16
40	0,0000000	15
50	0,0000000	14
60	0,0000000	13

Çizelge EK 8: Zamana karşı K-asidin logaritmik azalma profili, Deneysel koşullar: K-asit: 100 mg L^{-1};Fenol: 24,5 mg L^{-1} pH:3 ; Uygulanan ozon dozu: 780 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	**$ln(F/F_o)$**	**$ln(KA_o/KA)$**
0	0,00	1,28182E-08
1	0,16	1,145132317
2	0,34	1,442383841
3	0,55	1,442383841
5	1,03	1,481604554
7	1,69	1,522426548
9	2,63	1,564986163
10	3,23	1,564986163
12	-*	1,655957941
15	-	1,756041399
20	-	1,867267035
30	-	1,927891656
40	-	1,992430178
50	-	2,061423049
60	-	2,135531021

*Matematiksel hata (Ortamda fenol tükenmiştir.)

KA'nın kompetitif hız sabitinin hesaplanması:

$k'_{o_{3,KA}}$: $k_{o_{3,Fn}} (k'_{KA} / k'_{Fn})$

$k'_{o_{3,KA}}$: $1,3 \times 10^3\ M^{-1}\ s^{-1} \times (2 \times 10^{-2}\ s^{-1} / 3,43 \times 10^{-3}\ s^{-1})$

$k'_{o_{3,KA}}$: $76\ M^{-1}\ s^{-1}$

Deney Set No. 3: K-asitin ozonlanması sırasında elde edilen karboksilik asit, nitrat ve sülfat değerleri

Deney 3.1: Zamana karşı oksalik asit konsantrasyonları

Çizelge EK 9: Zamana karşı oksalik asit konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:3; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	**Oksalik Asit (mg L^{-1})**
0	0
5	0
10	0
15	0
30	0
60	0
90	0

Çizelge EK 10: Zamana karşı oksalik asit konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	**Oksalik Asit (mg L^{-1})**
0	0
5	205
10	346
15	248
30	213
45	88
60	51
75	0
90	0

Çizelge EK 11: Zamana karşı oksalik asit konantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; H_2O_2 : 1 mM; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	Oksalik Asit (mg L^{-1})
0	0
5	169
10	372
15	305
30	149
45	142
60	0
75	0
90	0

Deney 3.2. Zamana karşı nitrat konsantrasyonları

Çizelge EK 12: Zamana karşı nitrat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:3; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	Nitrat (mg L^{-1})
0	0
5	78
10	29
15	59
30	58
60	57
90	75

Çizelge EK 13: Zamana karşı nitrat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	**Nitrat (mg L^{-1})**
0	0
5	45
10	79
15	83
30	128
45	110
60	115
75	138
90	145

Çizelge EK 14: Zamana karşı nitrat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; H_2O_2 : 1 mM; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	**Nitrat (mg L^{-1})**
0	0
5	42
10	81
15	92
30	132
45	136
60	142
75	148
90	163

Deney 3.3. Zamana karşı sülfat konsantrasyonları

Çizelge EK 15: Zamana karşı sülfat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:3; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	**Sülfat (mg L^{-1})**
0	0
5	6
10	17
15	24
30	49
60	107
90	306

Çizelge EK 16: Zamana karşı sülfat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	**Sülfat (mg L^{-1})**
0	0
5	60
10	104
15	
30	156
45	236
60	386
75	420
90	468

Çizelge EK 17: Zamana karşı sülfat konsantrasyonları, Deneysel koşullar: pH:7; H_2O_2 : 1 mM; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	Sülfat (mg L^{-1})
0	0
5	72
10	84
15	103
30	272
45	286
60	360
75	412
90	472

Deney Set No 4: K-asitin ozonlanması sırasında elde edilen akut toksisite (inhibisyon) değerleri. *Vibrio fischeri* fotobakterileri için seçilen inkübasyon süresi:15 dk.

Çizelge EK 18: K-asitin ozonlanması sırasında elde edilen akut toksisite (inhibisyon) değerleri, Deneysel koşullar: pH:3; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	İnhibisyon (%)
0	15
5	30
10	18
15	21
30	26
60	15
90	30

Çizelge EK 19: K-asitin ozonlanması sırasında elde edilen akut toksisite (inhibisyon) değerleri, Deneysel koşullar: pH:7; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu: 750 mg sa^{-1}

Zaman (dk.)	İnhibisyon (%)
0	17
5	-3
10	14
15	19
30	21
45	9
60	17
75	14
90	13

Çizelge EK 20: K-asitin ozonlanması sırasında elde edilen akut toksisite (inhibisyon) değerleri, Deneysel koşullar: pH:7; H_2O_2 : 1 mM; K-asit: 780 mg L^{-1}; KOİ: 450 mg L^{-1}; TOK: 179 mg L^{-1}; Uygulanan ozon dozu:750 mg sa^{-1}.

Zaman (dk.)	İnhibisyon (%)
0	13
5	16
10	28
15	30
30	26
45	25
60	30
75	26
90	27



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Gülcan BAŞAR

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 21/04/1986

Adres: İstanbul

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Lisans Programı

Yayın Listesi:

- Başar G., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I. (2011). Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H_2O_2/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. Journal of Hazardous Materials, 185 (1), 193-203.
- Kartal, Z., Başar, G., Türeli, G., Gürsoy, B.H., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, İ. (2010). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Aril Sülfonatların Foto-Fenton Prosesiyle Arıtımının Cevap Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu, İTÜ Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu.
- Başar, G., Kartal, Z., Akın, A., Gürsoy, B. H., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, İ. (2010). Yüzey Aktif Maddelerin H_2O_2/UV-C İleri Oksidasyon Prosesi ile Arıtılabilirliğinin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, İTÜ Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu.
- Başar G., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I. (2011). Treatment of Refractory Industrial Pollutants by Cobalt and Copper-assisted Photochemical Treatment Systems: A Case Study with K-acid (2-Naphthylamine 3,6,8-Tri Sulfonic Acid). AOTs-16 Conference, San Diego, California.

Bilimsel Araştırma Projesi:

- TÜBİTAK 108Y051 (ÇAYDAG Projesi): Endüstriyel Yüzey Aktiflerin, Aril Sülfonatların ve Bunların İleri Oksidasyon Ürünlerinin Toksisitelerinin Respirometrik Araçlarla Tayin Edilmesi, 15/07/2008-17/07/2010, Proje Nihai Raporu.