T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KATALİTİK OZONLAMA İŞLEMİ İLE SULARDAN DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ ÖNCÜLERİ GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Alper ALVER

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

AKSARAY, 2017

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KATALİTİK OZONLAMA İŞLEMİ İLE SULARDAN DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ ÖNCÜLERİ GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Alper ALVER

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

AKSARAY, 2017

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 122311601 numaralı Doktora öğrencisi, "Alper ALVER", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Katalitik Ozonlama İşlemi İle Sulardan Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Öncüleri Gideriminin Araştırılması" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı	:	Yrd. Doç Dr. Ahmet KILIÇ Aksaray Üniversitesi
Jüri Üyeleri	:	Prof. Dr. Şükrü DURSUN Selçuk Üniversitesi
Jüri Üyeleri	:	Doç. Dr. Levent ALTAŞ Aksaray Üniversitesi
Jüri Üyeleri	:	Doç. Dr. Mehmet Emin ARGUN Selçuk Üniversitesi
Jüri Üyeleri	:	Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ Aksaray Üniversitesi

Teslim Tarihi: 08.02.2017

Savunma Tarihi: 20.01.2017

ÖNSÖZ

Yeraltı ve yüzeysel su kaynakları içerisinde doğal organik maddelerin (DOM) varlığı, bu kaynakların içme suyu kaynağı olarak kullanımını sınırlandıran önemli bir unsurdur. Yapılan çalışmalar doğal organik maddelerin dirençli yapılarından dolayı klasik yöntemlerle arıtılmış sularda varlığının devam ettiğini ve su içerisindeki diğer kirleticileri taşıdığını işaret etmektedir. Bu durum klasik yöntemlerle arıtılmış suların başta içme suyu olmak üzere farklı alanlarda kullanımını sınırlamaktadır. Ülkemizde bulunan klasik içme suyu arıtma tesislerinin hemen hemen tamamında dezenfeksiyon işlemi için klor kullanılmaktadır. Dezenfeksiyon işlemi sırasında kullanılan klorun, doğal organik maddelerle reaksiyonu sonucu dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşmaktadır. DOM'ların kontrollerinin sağlanabilmesi ile birlikte DYÜ oluşumunun azalması beklenmektedir.

Ülkemizde su kirliliği kontrolü hedefine yönelik olarak, içme suyu arıtma tesislerinde dezenfeksiyon yan ürünlerinin izlenmesi ve kısıtlanması gerekmektedir. Daha önce yapılan birçok epidomolojik çalışmada DYÜ'lerin insan sağlığı üzerine olumsuz etkilere (kanserojen vb.) sahip olduğu ortaya konulmuştur. Günümüze kadar içme ve kullanma sularında 600'ün üzerinde dezenfeksiyon yan ürününün varlığı tespit edilmiştir. Bunlar arasında trihalometanlar (THM) ve haloasetik asitler (HAA) gibi karbonlu dezenfeksiyon yan ürünleri literatürde en çok bilinen ve çeşitli ülkeler tarafından konsantrasyonlarına düzenlemeler getirilen türlerdir.

Dezenfeksiyon yan ürünü giderimine yönelik olarak katalitik oksidasyon işlemlerinin etkili olduğu bilimsel çalışmalarda açıklanmıştır. İleri Oksidasyon İşlemleri olarak isimlendirilen bu bileşik sistemlerin etkinliği, yüksek reaktiviteye sahip ve reaksiyonlarında seçici olmayan hidroksil radikallerinin (OH•) oluşumlarına bağlanmaktadır.

Bu çalışmada, demir kaplı pomza (DKP) ozonlama sisteminde katalizör olarak kullanılmıştır. Bu kombinasyonların uygulanması sonucu DYÜ öncüleri giderim verimliliği ve yeni oluşan DYÜ'ler tespit edilmiştir. Arıtım mekanizmasının, kompleks yüzey reaksiyonları içermesi ve bu konudaki çalışmaların sınırlı sayıda olması, sistemin detaylı çalışmalarla açıklanmasını gerekli kılmaktadır.

DOĞRULUK BEYANI

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışımda alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Alper ALVER

TEŞEKKÜR

Sevgili ailem,

Hayatım boyunca başarılı olabildiysem sizin bana vermiş olduğunuz kendine güvenme, tuttuğunu koparma ve yeterince hırs sayesinde olmuştur. Desteğiniz ve önderliğiniz bana yaşamımda her zaman örnek teşkil etti. Nasıl yaşamam, çalışmam ve elde etmek istediklerimi nasıl kazanabileceğim konusunda kimsenin bana veremeyeceği dersleri verdiniz. Hep yanımda olduğunuz için hepinize sonsuz teşekkürler.

Sevgili hocam,

Doktora boyunca sizinle birlikte geçirdiğim zaman, hayatımı, geleceğimi, kişiliğimi ve sorumluluklarımı tam anlamıyla kavramamı ve doğru kararları tartışmamı sağladı. Bu dört yıllık olağanüstü deneyimi yaşamak benim için eşi benzeri bulunmaz bir fırsattı. Bu fırsatı yakaladığım için gerçekten çok şanslıyım. Doktora eğitimime ilk başladığım andan itibaren bütün eğitimim boyunca özveriyle bilgisini, sabrını ve insani ilgisini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Dr. Ahmet KILIÇ'a ve doktora çalışmalarımı yönlendirmede bana yardımcı olan Sayın Dr. Levent ALTAŞ ve Sayın Dr. Şükrü DURSUN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana destek ve yardımlarını esirgemeyen birlikte yol aldığımız değerli çalışma arkadaşım Emine BAŞTÜRK'e teşekkürü ayrıca bir borç bilirim.

Sevgili arkadaşlarım,

Bölümümüz araştırma laboratuvarlarını paylaştığım güler yüzlü ve çok değerli arkadaşlarım; İsmail ŞİMŞEK, Şevket TULUN, Tolga BAHADIR, Samet ÖZCAN, Özgül ÇİMEN MESUTOĞLU ve Emine ERDEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Aksaray Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından 2015-050 nolu 68003-Doktora Projesi olarak desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **i**
DOĞRULUK BEYANI ..... **ii**
TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiv**
ABSTRACT ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. LİTERATÜR **6**
2.1 Doğal Organik Maddeler ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri İle İlişkisi 6
2.1.1 Doğal organik maddelerin sınıflandırılması 7
2.1.1.1 Hümik maddeler 8
2.1.1.2 Düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler 8
2.1.2 Doğal sulardaki DOM içerikleri ve miktarları 9
2.2 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Neden Kontrol Edilmelidir? 9
2.3 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Tarihçesi 10
2.4 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri 12
2.4.1 Trihalometanlar 12
2.4.2 Haloasetik Asitler 13
2.4.2.1 Monohaloasetik asit 14
2.4.2.2 Dihaloasetik asit 14
2.4.2.3 Trihaloasetik asit 15
2.4.3 İnorganik dezenfeksiyon yan ürünleri 15
2.4.4 Diğer halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri 16
2.4.5 Ozonlama yan ürünleri 17
2.4.5.1 Aldehitler 17
2.4.5.2 Ketoasitler 18
2.4.5.3 Karboksilik asitler 18
2.5 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşumu 18
2.5.1 Oluşum mekanizması 18
2.5.1.1 Trihalometanlar 19
2.5.1.2 Haloasetik asitler 19
2.5.1.3 Diğer halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri 20
2.5.1.4 Ozonlama yan ürünleri 20
2.5.2 DYÜ oluşumunu etkileyen faktörler 20
2.5.2.1 Doğal organik maddenin etkisi 21
2.5.2.2 Klor dozunun etkisi 22
2.5.2.3 Klorlama süresinin etkisi 24
2.5.2.4 pH'ın etkisi 25
2.5.2.5 Bromürün etkisi 27

2.5.3 Arıtılmış sularda DYÜ oluşumunun değerlendirilmesi 28
2.5.3.1 Oluşum potansiyeli testi 29
2.5.3.2 Dağıtım sistemi simülasyon testi 30
2.5.3.3 Üniform oluşum koşulları testi 31
2.6 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Analizi Ve Verilerin Yorumlanması 32
2.6.1 Dezenfeksiyon yan ürünleri için onaylanmış analiz yöntemleri 32
2.6.1.1 Trihalometanlar 33
2.6.1.2 Haloasetik Asitler 34
2.6.1.3 Bromat ve Klorit 36
2.6.2 Tipik analitik problemler 36
2.6.2.1 Bromür kirliliği 37
2.6.2.2 Kloroform kirliliği 37
2.6.2.3 Yetersiz metilasyon 38
2.6.2.4 Numune bozunması 38
2.6.2.5 Analitik ürünler 39
2.7 Doğal Organik Madde Giderim Yöntemleri 39
2.7.1 Ozon 41
2.7.1.1 Ozonun tarihçesi 43
2.7.1.2 Ozonun genel özellikleri 43
2.7.1.3 Ozon üretimi 44
2.7.1.4 Ozonun sudaki reaksiyonları 45
2.7.1.5 Sucul ortamda ozonlamaya etki eden faktörler 58
2.7.1.6 Sucul ortamda ozonun dekompozisyon hızı 61
2.7.1.7 Ozonlama sonucu oluşan yan ürünler 64
2.7.2 Katalitik ozonlama 64
2.7.2.1 Homojen katalitik ozonlama 65
2.7.2.2 Heterojen katalitik ozonlama 65
3. MALZEME VE YÖNTEM 67
3.1 Kullanılan Kimyasallar 67
3.1.1 Model çözeltinin hazırlanması 67
3.2 Demir Kaplı Pomza Katalizörünün Sentezlenmesi 68
3.3 Analiz Yöntemleri 69
3.3.1 pH ölçümü 69
3.3.2 Toplam organik karbon analizi 69
3.3.3 Spektrofotometrik analizler 69
3.3.4 Bakiye klor analizi 70
3.3.5 Ozon analizi 70
3.3.5.1 İndigo metodu ile ozon analizi 71
3.3.5.2 Ozon kalibrasyonu 72
3.3.5.3 Ozon ölçüm metotlarının karşılaştırılması 73
3.3.6 THMOP analizi 73
3.3.7 HAAOP analizi 74
3.3.8 Oksidasyon ara ürünlerin analizi 75
3.4 Deneysel Prosedür 76
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 79
4.1 Katalizörün Karakterizasyonu ve Katalitik Etkisi 79
4.2 Katalitik Ozonlama İle Hümik Asit Giderimi 87
4.2.1 Tekil adsorbsiyon çalışması 87
4.2.2 Tekil ozonlama ile dom giderimi 91
4.2.3 Katalitik ozonlama verimliliğine etki eden değişkenler 94

4.2.3.1 Katalizör dozu 94
4.2.3.2 Ozon dozu 98
4.2.3.3 Kirletici dozu 101
4.2.3.4 Başlangıç pH değeri 106
4.2.3.5 Fosfat dozu 110
4.2.4 DOM gideriminde çözelti ve ara yüzey reaksiyonlarının belirlenmesi ... 112
4.2.5 Katalitik ozonlama prosesinde katalizörün stabilitesi 116
4.3 Katalitik Ozonlama Sonucunda Oluşan Ara Ürünlerin Tespit Edilmesi 117
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 122
KAYNAKLAR 124
ÖZGEÇMİŞ 142

SİMGELER VE KISALTMALAR

ACS	**:**	Amerika Kimya Topluluğu
A-DYÜ	**:**	Azotlu Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
ASA	**:**	Asetilsalisilik Asit
CO_2	**:**	Karbon Dioksit
ÇİOK	**:**	Çözünmüş İnorganik Karbon
ÇOA	**:**	Çözünmüş Organik Azot
ÇOK	**:**	Çözünmüş Organik Karbon
ÇOM	**:**	Çözünmüş Organik Madde
ÇTK	**:**	Çözünmüş Toplam Karbon
DAS_{272}	**:**	Diferansiyel Absorbsiyon Spekturumu
DBKM	**:**	Dibromoklorametan
DDYÜ	**:**	Dezenfektan ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
DKBM	**:**	Diklorabromametan
DKP	**:**	Demir Kaplı Pomza
DOM	**:**	Doğal Organik Madde
DSS	**:**	Dağıtım Sistemi Simülasyonu
DYÜ	**:**	Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
DYÜOP	**:**	Dezenfeksiyon Yan Ürünü Oluşum potansiyeli
Fe	**:**	Demir
Fe_3O_4	**:**	Magnetit
FTIR	**:**	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
GC-ECD	**:**	Gaz Kromotografisi-Elektron Yakalama Dedektörü
GC-MS	**:**	Gaz Kromotografisi-Kütle Spektrometresi
H_2O_2	**:**	Hidrojen Peroksit
HA	**:**	Hümik Asit
HAA	**:**	Haloasetik Asit
HAAOP	**:**	Haloasetik Asit Oluşum Potansiyeli
HAN	**:**	Haloasetonitriller
HA_sAm	**:**	Haloasetomidler

HNM	**:**	Halonitrometanlar
ICPP	**:**	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma
ICR	**:**	Bilgi Toplama Yönetmeliği
İOP	**:**	İleri Oksidasyon Prosesleri
K-DYÜ	**:**	Karbonlu Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
Mag-PCMA	**:**	Manyetik Özellik Kazandırılmış Hibrit Tabaka
MKS	**:**	Maksimum Kirletici Seviyesi
MTBE	**:**	Metil Tert Bütil Eter
O_3	**:**	Ozon
O3-	**:**	Ozonit
OH•	**:**	Hidroksil Radikali
OP	**:**	Oluşum Potansiyeli
RAK	**:**	Reçine Adsorpsiyon Kromatografisi
SHB	**:**	Staehelin, Hoigne ve Buhler
SPME	**:**	Kat Faz Mikro Ekstraksiyon
SUVA	**:**	Spesifik UV Absorbansı
TEM	**:**	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TFG	**:**	Tomiyasu, Fukutimi ve Gordon
THM	**:**	Trihalometan
THMOP	**:**	Trihalometan Oluşum Potansiyeli
TiO_2	**:**	Titanyum Dioksit
TOK	**:**	Toplam Organik Karbon
US EPA	**:**	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV	**:**	Ultroviole
UV_{220}	**:**	220 nm'deki absorbans değeri
UV_{254}	**:**	254 nm'deki absorbans değeri
UV_{272}	**:**	272 nm'deki absorbans değeri
ÜOK	**:**	Üniform Oluşum Koşulları
VUV	**:**	Vakum Ultraviole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1: Ortalama 5 mg/L ÇOK İçeren Yüzey Suyunun Kompozisyonu. 6
Şekil 2.2: Hümik maddelerin oluşum mekanizması. 8
Şekil 2.3: Asetik asitin molekül yapısı. 14
Şekil 2.4: Monohaloasetik asitlerin molekül yapıları. 14
Şekil 2.5: Dihaloasetik asitlerin molekül yapıları. 15
Şekil 2.6: Trihaloasetik asitlerin molekül yapıları. 15
Şekil 2.7: Bilinen aldehidlerin molekül yapıları. 17
Şekil 2.8: Bilinen ketoasitlerin molekül yapıları. 18
Şekil 2.9: Bilinen karboksilik asitlerin molekül yapıları. 18
Şekil 2.10: THM oluşumu üzerine TOK'un etkisi. 21
Şekil 2.11: Suwannee Nehri DOM fraksiyonlarının Kloroform oluşturma potansiyeli. 22
Şekil 2.12: Hümik asit fraksiyonu içeren çeşitli kaynakların kloroform oluşturma potansiyeli. 23
Şekil 2.13: Kloroform oluşumuna klor dozu ve klorlama süresinin etkisi. 24
Şekil 2.14: Dikloroasetonitril oluşumuna klor dozu ve klorlama süresinin etkisi 24
Şekil 2.15: Dikloropropanon oluşumuna klorlama süresinin etkisi 26
Şekil 2.16: Trikloropropanon oluşumuna reaksiyon süresinin etkisi. 26
Şekil 2.17: pH'a bağlı olarak klorlama yan ürünlerinin oluşumu. 27
Şekil 2.18: Trihalometan oluşumuna bromürün etkileri. 28
Şekil 2.19: Trihaloasetik asit oluşumuna bromürün etkileri. 29
Şekil 2.20: Siyanojen halidlerin oluşumuna bromürün etkileri. 29
Şekil 2.21: Ozonun rezonans yapısı 44
Şekil 2.22: Ozon jeneratörü. 45
Şekil 2.23: Criegge mekanizması. 48
Şekil 2.24: İnert bir çözücü içerisinde birincil ozonide ayrışma adımı. 48
Şekil 2.25: Bir katılımcı çözücü içinde birincil ozonide ayrışma adımı. 49
Şekil 2.26: Anormal ozon ayrışımı örneği. 49
Şekil 2.27: Aromatik elektrofilik değiştirme reaksiyonunun temel adımları. 50
Şekil 2.28: Hibrit karbokasyonun rezonans biçimleri. 50
Şekil 2.29: Ozon nükleofilik değişim reaksiyonu. 51
Şekil 2.30: Farklı pH'larda tamponlanmış saf suda ozon bozunması (17˚C, ■=pH 2, C_{O3}=8.1 mg/L; •=pH 7, C_{O3}=4.2 mg/L; o=pH 8.5, C_{O3}=3.7 mg/L). 56
Şekil 2.31: pH'ı tamponlanmış saf su içinde ozon bozunumu için yalancı birinci dereceden hız sabiti değişimi (T, ºC: •=10; ▲=20; ■=30; ▼=40). 57
Şekil 2.32: Sıcaklık değişimine göre ozonun bozunma hızı. 58
Şekil 2.33: Ozonun sulu çözeltilerde diğer bileşikler (R) ile davranışı. 59
Şekil 2.34: 1 mM asetik, fosforik, sülfürik, perklorik ve nitrik asit ile pH 3 değerinde ozonun dekompozisyon hızı. 62
Şekil 2.35: Ozon dekompozisyonunun reaksiyon kinetiği (pH=3, t=25 °C). 62
Şekil 2.36: Fosforik asit içerisinde ozonun dekompozisyonu. 63
Şekil 2.37: Fosforik asit içerisinde yeniden ozonlamanın UV spektrofotometre analiz sonuçları 63
Şekil 3.1: Jumo Aquis 500 ozon analizörünün şematik görünümü. 71

Şekil 3.2: Ozon kalibrasyon eğrisi. 72
Şekil 3.3: Ozon analizi için metotların kıyaslanması. 73
Şekil 3.4: Cam ozon reaktörü. 77
Şekil 3.5: Deney düzeneği. 77
Şekil 4.1: Lewis asidik ve bazik alanlarının demir oksitler üzerindeki oluşum süreci. 80
Şekil 4.2: XRD grafiği (•: (Ca, Na)(Si, Al)$_4$O$_8$, ▼: Na(Si$_3$Al)O$_8$, ▲: α-Fe$_2$O$_3$, ■: α-FeOOH, ◊: Fe). 81
Şekil 4.3: Ham pomza ve demir kaplı pomza örneklerinin FT-IR spektrumu. 82
Şekil 4.4: Katalizörün TEM fotoğrafları; Ham Pomza (a,b) ve Demir Kaplı Pomza (c,d). 84
Şekil 4.5: Ham ve demir kaplı pomza örneklerinin gözenek çapı dağılımı..... 85
Şekil 4.6: Ham ve demir kaplı pomza örneklerinin pH$_{PZC}$ grafiği. 86
Şekil 4.7: Saf suda farklı DKP dozlarının ozonun bozunmasına etkisi ([0$_3$]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 86
Şekil 4.8: DKP ile hümik asit adsorbsiyonunda ÇOK giderimi ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 88
Şekil 4.9: DKP ile hümik asit adsorbsiyonu ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 88
Şekil 4.10: DKP (a,b) ve hümik asit adsorplamış DKP'nin (c,d) karşılaştırılması ... 90
Şekil 4.11: Tekil ozonlamanın ozon dekompozisyonuna etkisi ([HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4). 92
Şekil 4.12: Tekil ozonlamanın doğal organik madde giderimine etkisi ([HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4). 94
Şekil 4.13: Katalizör dozuna bağlı olarak ozonun dekompozisyonu ([O$_3$]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 95
Şekil 4.14: Katalizör dozuna bağlı olarak ÇOK giderimi ([O$_3$]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 95
Şekil 4.15: Katalizör dozuna bağlı olarak THMOP azalımı ([O$_3$]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 96
Şekil 4.16: Katalizör dozuna bağlı olarak HAAOP azalımı ([O$_3$]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 96
Şekil 4.17: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak ozonun dekompozisyonu ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 98
Şekil 4.18: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak ÇOK giderimi ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 100
Şekil 4.19: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak THMOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 100
Şekil 4.20: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak HAAOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 100
Şekil 4.21: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak ozonun dekompozisyonu ([DKP]=0.050 g/L, [O$_3$]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 102
Şekil 4.22: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak ÇOK giderimi ([DKP]=0.050 g/L, [O$_3$]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 103
Şekil 4.23: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak THMOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [O$_3$]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 103
Şekil 4.24: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak HAAOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [O$_3$]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 103
Şekil 4.25: Başlangıç pH değerlerine bağlı olarak ozonun dekompozisyonu ([DKP]=0.050 g/L, [O$_3$]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm). 106

Şekil 4.26: Başlangıç pH değerlerine bağlı olarak ÇOK giderimi ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm). 107
Şekil 4.27: Başlangıç pH değerlerine bağlı olarak THMOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm). 108
Şekil 4.28: Başlangıç pH değerlerine bağlı olarak HAAOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm). 108
Şekil 4.29: Katalitik ozonlama performansı üzerine fosfat etkisi..... 111
Şekil 4.30: Fosfat konsatrasyonu ve reaksiyon hız sabitilerinin lineer uyumu 112
Şekil 4.31: TBA'nın katalitik ozonlama prosesi üzerine etkisi ([HA]= 10 mg/L, [Katalizör]= 0.050 g/L, [O_3]= 10 mg/L)..... 113
Şekil 4.32: TBA'nın katalitik ozonlama üzerine etkisine bağlı olarak reaksiyon hız sabitlerinin değişimi. 114
Şekil 4.33: TBA'nın hidroksil radikali fraksiyonuna etkisi. 115
Şekil 4.34: Katalizör dozuna bağlı olarak ozonlama yan ürünlerinin değişimi..... 117
Şekil 4.35: Ozon dozuna bağlı olarak ozonlama yan ürünlerinin değişimi. 118
Şekil 4.36: Kirletici dozuna bağlı olarak ozonlama yan ürünlerinin değişimi. 118
Şekil 4.37: Başlangıç pH'ına bağlı olarak ozonlama yan ürünlerinin değişimi. 119

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1: DYÜ'lerin Ulusal Birincil İçme Suyu Yönetmeliği. 11
Çizelge 2.2: THM'lerin isim ve kısaltmaları. 13
Çizelge 2.3: HAA'ların isim ve kısaltmaları. 13
Çizelge 2.4: Ozonlama sonucu oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri. 16
Çizelge 2.5: Diğer halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri. 17
Çizelge 2.6: THM oluşum potansiyeli için standart reaksiyon koşulları. 31
Çizelge 2.7: Üniform oluşum potansiyeli testi için koşullar. 31
Çizelge 2.8: Onaylı DYÜ analiz yöntemleri. 33
Çizelge 2.9: Bazı oksidan türlerinin standart redoks potansiyelleri. 47
Çizelge 2.10: Aromatik elektrofilik değişiklik reaksiyonunun etkinleştirme ve etkisizleştirme grupları. 50
Çizelge 2.11: Staehelin, Hoigné ve Bühler göre saf sudaki ozon ayrışma mekanizması. 52
Çizelge 2.12: Tomiyasu, Fukutomi ve Gordon'a göre alkali ortamlarda saf sudaki ozon ayrışma mekanizması. 53
Çizelge 2.13: Ozonlama proseslerinde karbonat türlerinin varlığında temel reaksiyonlar. 54
Çizelge 2.14: Ozonlama proseslerinde brom türlerinin varlığında temel reaksiyonlar. 55
Çizelge 2.15: Ozon dekompozsiyonunun birinci derecede hız sabitleri ($[O_3]$=10ppm, t=25 °C). 62
Çizelge 2.16: Ozon bozunumunun birince derece reaksiyon hız sabitleri (t=25 °C). 64
Çizelge 2.17: Ozonlama sonucu oluşan yan ürünler. 64
Çizelge 3.1: Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları. 68
Çizelge 3.2: Hümik asit çözeltilerinin karakterizasyonu. 68
Çizelge 3.3: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış potasyum indigo trisülfanatın absorbans değerleri. 72
Çizelge 3.4: THM analizi için GC/MS koşulları. 74
Çizelge 3.5: THM'ler için geri kazanım yüzdeleri ve LOD değerleri. 74
Çizelge 3.6: HAA analizi için GC/ECD koşulları. 75
Çizelge 3.7: HAA'lar için geri kazanım yüzdeleri ve LOD değerleri. 75
Çizelge 3.8: DYÜ taraması için GC/MS koşulları. 76
Çizelge 4.1: Ham ve demir kaplı pomzanın DLS ve BET analizi sonuçları. 83
Çizelge 4.2: DOM'nin adsorbsiyonla giderimi için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları. 91
Çizelge 4.3: Tekil ozonlamada ozon bozunma hız sabitleri ([HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4). 92
Çizelge 4.4: Tekil ozonlamada ÇOK giderimi hız sabitleri ([HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4). 93
Çizelge 4.5: Katalizör dozuna bağlı olarak UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} azalımı ($[O_3]$=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 97

Çizelge 4.6: Ozon bozunma reaksiyon hız sabitleri. 99
Çizelge 4.7: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 101
Çizelge 4.8: HA'nın katalitik degredasyonu için regresyon katsayıları ve $k_{uygulanan}$ 105
Çizelge 4.9: HA için Langmuir-Hinshelwood kinetik parametreleri. 105
Çizelge 4.10: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} azalımı ([DKP]=0.025 g/L, $[O_3]$=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm). 106
Çizelge 4.11: Başlangıç pH değerine bağlı olarak UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} azalımı ([DKP]=0.050 g/L, $[O_3]$=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm). 110
Çizelge 4.12: Farklı reaksiyonlardaki $k_{çözelti\text{-}fosfat}$ / $k_{arayüzey\text{-}fosfat}$ oranı. 112
Çizelge 4.13: Oksidasyon tipinin ve adsorpsiyonun HA degredasyonuna katkısı. . 116
Çizelge 4.14: Katalizör stabilitesinin katalitik ozonlamya etkisi[a]. 116
Çizelge 4.15: Katalitik ozonlama sonrası tespit edilen ara ürünler. 120

ÖZET

KATALİTİK OZONLAMA İŞLEMİ İLE SULARDAN DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ ÖNCÜLERİ GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Demir kaplı pomzanın (DKP) heterojen katalitik ozonlamada kullanılması, tekil ozonlama ve adsorpsiyonla karşılaştırıldığında hibrit proseslerin sinerjik etkisinden dolayı sucul çözeltideki dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) öncüsü olarak bilinen doğal organik maddenin (DOM) giderim verimini önemli ölçüde arttırmaktadır. Katalizör yüzey özelliği, ozon uygulama verimliliği ve hidroksil radikallerinin (OH•) oluşumu açısından önemli bir faktördür. Bu yüzden DKP yüzeyindeki katalitik reaksiyon mekanizması sistematik olarak reaksiyon kinetikleri kullanılarak incelenmiştir. Karakterizasyon analizleri (XRD, FT-IR, TEM, BET, DLS ve pH_{PZC}) yüzey yapısındaki kaplama prosedürünün etkinliğini ve katalizör yüzeyinin fiziko-kimyasal özelliklerini araştırmak için gerçekleştirilmiştir. DOM bozunmasına heterojen katalitik ozonlamada direk/dolaylı ozonlamanın ve yüzey adsorpsiyonun katkıları katalizörün yüzey kaplaması dolayısıyla oluşan OH• varlığı, organik radikal harcayıcı olarak bilinen tert bütil alkol (TBA) kullanılarak reaksiyon kinetiği analizleri ile ortaya konulmuştur. İnorganik kirletici olarak fosfat kullanılmıştır ve çözeltideki OH• harcamasına bağlı olarak katalitik DOM ozonlamasındaki giderim verimini önemli bir şekilde engellediği fakat ara yüzey reaksiyonlarını engellemediği ortaya konulmuştur. DKP sucul çözeltideki DOM bozunması için etkili bir yeşil katalizördür.

Anahtar Kelimeler: Doğal Organik Madde, Dezenfeksiyon Yan Ürünü, Heterojen Katalitik Ozonlama, Demir Kaplı Pomza, Yeşil Katalizör.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF DISINFECTION BY-PRODUCT PRECURSORS REMOVAL BY CATALYTIC OZONATION PROCESS

The use of iron coated pumice (ICP) for heterogeneous catalytic ozonation significantly enhanced the removal efficiency of natural organic matters (NOMs) that are known as the precursors of disinfection by products (DBPs), in aqueous solution compared with alone ozonation and adsorbtion because of the synergistic effect of hybrid process. The catalyst surface property is a key factor due to ozone utilization efficiency and the production of hydroxyl radical (OH•), so a systematic investigation of the catalytic reaction mechanism of ICP surface was realized using the reaction kinetics. The multiple characterization analysis (XRD, FT-IR, TEM, BET, DLS, and pH_{PZC}) were employed to investigate the coating procedure efficiency on surface texture and physico-chemical properties of the catalyst surface. The contributions of direct/indirect ozonation and surface adsorption to NOM degradation by heteregenous catalytic ozonation were identified by the reaction kinetic analysis using the tert-Butyl alcohol (TBA) as a radical scavenger, confirming that surface ferrous iron loading promoted the role of the hydroxyl radical reaction. The phosphate was used as an inorganic probe and remarkably inhibited the removal efficiency of catalytic NOM ozonation due to quenching of OH• in solution, and not the interface reaction. ICP is an effective green catalyst for DOM degradation in aqueous solution.

Keywords: Natural Organic Matter, Disinfection By Product, Heterogeneous Catalytic Ozonation, Iron-Coated Pumice, Green Catalyst.

1. GİRİŞ

Doğal organik madde, makro-moleküler yapılı hümik maddeler, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddelerin tümünü ve birkaçını içeren heterojen bir karışımdır [1-6]. DOM'lar tüm yüzeysel ve yeraltı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunabilmektedir. Sulardaki doğal organik maddelerin büyük bir bölümünü hümik maddeler oluşturmaktadır. Doğal organik maddelerin yaklaşık %90'ı sularda çözünmüş formda bulunmakta ve bu çözünmüş organik maddeler içerisinde sucul hümik maddeler en yüksek miktarda bulunan fraksiyonu oluşturmaktadır. Hümik maddeler genel olarak asidik çözeltilerdeki çözünürlüklerine bağlı olarak hümik asitler, fulvik asitler ve hüminler olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır.

Doğal sularda DOM'ların bulunması içme suyu arıtımında ve şebekelerde oldukça fazla problemler oluşturmaktadır. Bunlar arasında; şebekelerde substrat olarak mikrobiyolojik yeniden büyümeye sebep olabilmesi, metalleri ve hidrofobik sentetik organikleri yapısına bağlayarak onları arıtılması zor hale getirmesi, içme suyunda tat ve koku oluşturması, arıtma proseslerinin etkinliğine zarar vermesi (örn. membranların ve aktif karbonların tıkanması) ve daha fazla kimyasal koagülant ve dezenfektan/oksidan gereksinimine sebep olması sayılabilir [7-10]. Halk sağlığı açısından en önemli husus, DOM'ların klor gibi oksidanlar/dezenfektanlar ile reaksiyonu sonucu mutajenik ve kanserojenik olmalarından şüphelenilen dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturmasıdır [11-14].

Klor ile dezenfekte edilmiş içme sularında tespit edilen ilk halojenli yan ürünler trihalometanlardır [15]. Son 40 yıldır DYÜ'lerin oluşumunu anlamaya yönelik çok sayıda çalışma yapılmış ve bu çalışmalar neticesinde içme ve kullanma sularında 600'ün üzerinde dezenfeksiyon yan ürününün varlığı tespit edilmiştir [16]. Bunlar arasında trihalometanlar ve haloasetik asitler gibi karbonlu dezenfeksiyon yan ürünleri (K-DYÜ) literatürde en çok bilinen ve pek çok ülkede standartlarında yer alan türlerdir. Azotlu dezenfeksiyon yan ürünleri (A-DYÜ) ise daha az bilinen türler olup bu grup içerisinde haloasetonitriller (HAN), halonitrometanlar (HNM) ve haloasetamidler (HAsAm) sayılabilir. Sularda tespit edilen ve mevzuatları olan dört temel THM; kloroform, diklorobromometan (DKBM), dibromoklorometan (DBKM) ve bromoform; 9 HAA;

kloro-asetik asit, bromo-asetik asit, dikloro-asetik asit, bromokloro-asetik asit, trikloro-asetik asit, dibromo-asetik asit, bromodikloro-asetik asit, dibromokloro-asetik asit ve tribromo-asetik asit ve 4 tane HAN; trikloroasetonitril, dikloroasetonitril, bromokloroasetonitril, dibromoasetonitrildir. Bu grupların (A-DYÜ) ve özellikle HAsAm'lerin K-DYÜ'lerden daha yüksek genotoksisite ve sitotoksisiteye sahip olduğu bildirilmiştir [17, 18].

Çözünmüş organik azotun (ÇOA), azotlu dezenfeksiyon yan ürünlerinin öncüsü olduğu kabul edilmekte ve tipik olarak su kaynaklarında karbonlu dezenfeksiyon yan ürünleri öncüleri olan çözünmüş organik karbondan (ÇOK) daha düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu durum içme sularında A-DYÜ'lerin genel olarak THM ve HAA'lardan daha düşük konsantrasyonlarda bulunmasının temel nedenidir. Ancak endüstriyel atıksular ve tarımsal alanlarda kullanılan gübrelerle beslenen yüzeysel su kaynaklarındaki alg patlamaları çözünmüş organik azot seviyelerinin artmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla nütrient bakımından zengin veya potansiyel olarak tehdit altındaki su kaynaklarında A-DYÜ'lerin oluşumunun araştırılması, hem sağlık risklerinin K-DYÜ'lere nazaran daha yüksek olması hem de yüzeysel kaynakların nütrient bakımından korunması nedenleriyle önemlidir.

Bunun yanında, birçok gelişmiş ülke mevzuatı DYÜ'lerin insan sağlığı üzerindeki etkilerini en aza indirmek için daha da sıkı hale getirilmekte ve önümüzdeki yıllarda yapılacak mevzuat düzenlemeleriyle DYÜ grupları yerine her bir DYÜ türü için bireysel olarak çıkış suyu standartları konulmasını planlanmaktadır. Çünkü yapılan yeni toksikolojik çalışmalar DYÜ türlerinin her birinin sağlık üzerindeki etkisinin farklı olduğunu göstermektedir. Ülkemizde 17 Şubat 2005 tarihli 25730 sayılı Resmi Gazete'de Sağlık Bakanlığı'nın yayınlamış olduğu "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'te" içme ve kullanma sularında sadece THM'lar için sınırlama getirilmiştir. Yönetmelik gereğince içme ve kullanma sularında bulunması gereken maksimum toplam THM konsantrasyonu 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L olarak belirlenmiş, bu tarihten itibaren 100 µg/L'ye düşürülmüştür.

Daha da sıkılaştırılmakta olan içme suyu DYÜ mevzuatlarının baskısıyla, DOM giderimi ve DYÜ'lerin azaltılması konusundaki araştırmalar son yıllarda hızlandırılmıştır. Global tüm bu etkin çalışmalara rağmen çoğu içme suyu arıtma tesislerinde çıkış suyu DYÜ mevzuatlarına uyum sorunu devam etmektedir. Ülkemizde de yeni uygulamaya konulan DYÜ mevzuatlarıyla su arıtma tesislerimiz benzer problemlerle karşı karşıya kalabilecektir. Dolayısıyla, ham içme suyu kaynaklarındaki çeşitli DOM türlerini etkin

ve fizibil olarak giderecek ve dezenfeksiyon sonucu oluşan DYÜ'leri en aza indirecek yeni arıtım teknolojilerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. DYÜ ile ilgili standartları içeren mevzuatlara uyum sağlayabilmek için üç temel yaklaşım mevcuttur: 1) su havzalarında DOM kontrolü ve kirlilik önleme çalışmaları ve/veya gerektiği durumlarda ham su kaynağının değiştirilmesi, 2) klor eklenmesinden önce DYÜ öncü bileşenlerinin optimum bir şekilde giderilmesi, 3) klor yerine ozon, kloramin, klordioksit gibi alternatif dezenfektanların kullanılması ve 4) DYÜ'lerin oluştuktan sonra arıtılmasıdır [19]. Ancak, her kimyasalda olduğu gibi bu alternatif dezenfektanlar da kendilerine özgü DYÜ'ler oluşturmaktadır ve bu DYÜ'lerin çoğu tanımlanamamakta ve sağlık etkileri bilinmemektedir. Ayrıca bu alternatif dezenfektanların bazılarının kararsızlığı nedeniyle kullanılacağı yerde üretilmek zorunda kalınması ve dağıtım sistemlerinde bakiye dezenfektan bırakmaması gibi kullanımını sınırlayan bazı dezavantajları bulunmaktadır.

Su arıtımında koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme, oksidasyon ve membran prosesleri gibi birçok arıtma yöntemi DYÜ oluşumuna sebep olan maddelerin gideriminde test edilmektedir. Hümik maddelerin sudan uzaklaştırılması ile ilgili olarak bireysel ve katalitik oksidasyon işlemlerinin (ozon/UV radyasyonu, hidrojen peroksit/UV radyasyonu, hidrojen peroksit/ozon, hidrojen peroksit/demir oksit) etkili olduğu bilimsel çalışmalarda açıklanmıştır. Bu teknolojiler arasında, su dezenfeksiyonunda da etkinliği bilinen ozonlama yöntemi ile endokrin sistem bozucu ilaç kalıntılarının [20], fenollerin [21], renk oluşturan bileşiklerin [22] başarılı bir şekilde sudan arıtılabildiği görülmüştür. Öte yandan ozon; UV ışığı [23], hidrojen peroksit [24], TiO_2 [25], ultra ses [22] ve metal oksitler [26] gibi çeşitli katalizörlerle birlikte kullanılmış ve bu katalitik ozonlama proseslerinin, tekil ozonlama prosesine göre daha etkin olduğu ortaya konulmuştur. Katalitik ozonlamanın içme suyu ve atık sulardan organik bileşiklerin giderilmesinde etkili olduğu bulunmuştur.

Katalitik ozonlamada kullanılan katalizörler ana hatlarıyla homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [27]. Homojen katalizleme sulu çözeltide metal iyonlarının varlığında, heterojen katalizleme ise metal oksit ya da metal/metal oksit destekli ortamda gerçekleşmektedir. Homojen katalizörler reaksiyona giren maddelerle birlikte reaksiyon boyunca çözünebilen katalizörlerdir. Bu katalizörler, tepkimeye girenler ve ürünler ile beraber çözücü içinde homojen olarak çözünmektedirler. Homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre çok daha fazla seçici olması başlıca üstünlükleridir. Dezavantajları ise çözeltiden ayrılmasının zor olması ve ekstraksiyon işlemlerinde genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılmasıdır. Heterojen katalizörler ise reaksiyon ortamı

içinde ayrı bir faz olarak görünmekte yani tepkimeye giren sıvı veya gaz tepkenlerin yanında katı bir faz olarak bulunmaktadır. Heterojen katalizlenmiş birçok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilmektedir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşmaktadır. Heterojen katalizin en önemli yanı gaz ya da çözelti fazında bulunan tepkenlerin katalizör yüzeyine tutunmalarıdır. Ancak yüzeydeki bileşenlerin hepsi katalizör görevi göremezler. Temelde heterojen kataliz; tepkenlerin adsorplanıp yüzeye yayılması, etkin bölgede tepkime ve adsorplanmış ürünlerin oluşarak katalizör yüzeyinden uzaklaşması basamaklarından oluşmaktadır. Arıtım sistemlerinde kullanılacak katalizörlerin kolay yollarla arıtım ortamından uzaklaştırılabilir olması ve yeni kirliliklere meydan vermemesi önemlidir. Bu yüzden hem heterojen katalizörler gibi süzme ya da manyetik dekantasyon yardımıyla ortamdan kolayca uzaklaştırılabilen hem de homojen katalizörler gibi etkin ve reaksiyonun her yerine eşit olarak dağılabilen, heterojen ve homojen katalizörlerin üstünlüklerini bir araya getiren nano boyutta heterojen katalizörlerin sentezlenmesi önemli çalışma konularından birisi olmuştur.

Bu çalışmada, dezenfeksiyon yan ürünü öncülerinin kontrolüne yönelik arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Sularda bulunan düşük derişimlerdeki doğal organik maddelerin gideriminde konvansiyonel arıtım yöntemlerinin yetersiz kaldığı bilinmektedir. Bu maksatla yeni ileri arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi aşamasında katalitik ozonlama proseslerinde yüksek etkinliğe sahip ucuz maliyetli heterojen katalizör sentezlenmiştir. Ülkemizde bu alanda yapılan çalışmalar oldukça az olup yapılan çalışma bu bakımdan da yenilikçidir. Çalışmada kullanılan katalizör Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında volkanik kayaçlardan olan yüksek demir içeriğine sahip pomzanın demirle kaplanması sonucu elde edilmiştir.

Arıtım çalışmalarında kullanılan katalizörlerin ozon ile kombinasyonu, parçalanması zor kirleticilerin arıtılmasında ümit vaat eden teknolojiler olarak ortaya çıkan İleri Oksidasyon Yöntemlerinden (Katalitik Ozonlama Prosesi) biridir. Demir bazlı katalitik ozonlama prosesleri ile ilgili bilimsel çalışmalar literatürde oldukça sınırlı sayıda olup mevcut çalışmalar ozonun saf suda nanopartikül yüzeyleri üzerindeki reaksiyon mekanizmasını ve bazı model kirleticilerin (hümik asit, fulvik asit, doğal organik madde, asetilsalisilik asit) giderimi ile ilgilidir [28, 29]. Dolayısıyla elde edilen bulguların, katalitik ozonlama proseslerinin gerçek su arıtım sistemlerinde uygulanması yönündeki çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bu yöntemin etkili bir şekilde su kirliliği arıtımında uygulanabilmesi için sistemi etkileyen parametrelerle birlikte reaksiyon kimyası, kinetik özellikleri ve mekanizmaları da araştırılmıştır.

Bunun yanı sıra, DOM gideriminin incelendiği çalışmaların sonuçları esasen büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin küçük molekül ağırlıklı organik maddelere okside olduğunu göstermekle birlikte nihai mineralizasyonu göstermeyebilir ve bu moleküllerin klorla olan reaksiyonlarının anlaşılmasını gerekli kılmaktadır. Büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin ozonlanması sonucu ortaya çıkması muhtemel yan ürünlerin tespit edildiği bu çalışma ile literatürdeki önemli bir veri eksikliğinin de kapatılması amaçlanmıştır. Nitekim, Ozon/Fe/MgO kombinasyonunun kullanıldığı bir çalışmada hümik asitin katalitik olarak ozonlanması sonucu yüksek molekül ağırlığına sahip hümik maddelerin, düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklere parçalandığı ileri sürülmekte ve genel olarak ileri oksidasyon proseslerinin büyük aromatik ve uzun alifatik zincirli molekülleri daha düşük molekül ağırlıklı organik yapılara dönüştürdüğü belirtilmektedir [6, 30]. Dolasıyla, yapılan arıtım çalışmalarında elde edilen bulgular arıtım öncesi ve sonrası THMOP ve HAAOP gibi DYÜ türlerinin analizleri yapılarak desteklenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada, çeşitli su kalitesi ve işletme koşullarında yürütülen deneysel çalışmalarla, arıtım öncesi ve sonrası suyun ÇOK, UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} parametrelerindeki değişimlerin yanı sıra THMOP ve HAAOP parametreleri de izlenmiştir.. Bu yönüyle, gerçekleştirilen çalışma literatürde henüz mevcut değildir.

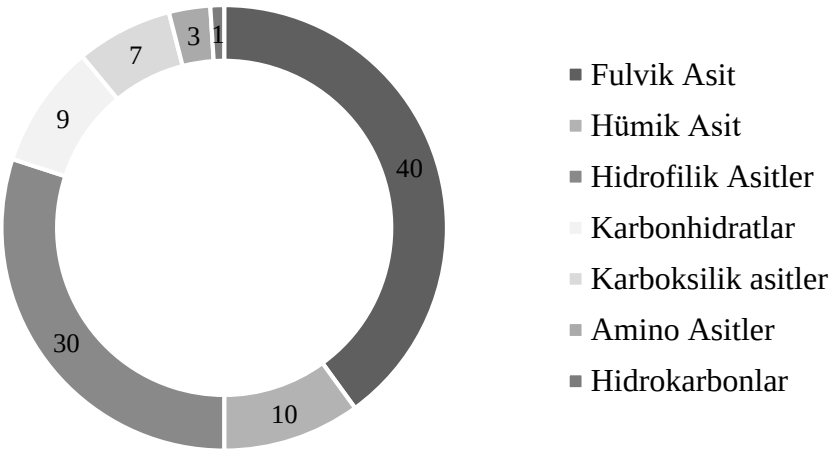
.

2. LİTERATÜR

2.1 Doğal Organik Maddeler ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri İle İlişkisi

Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunan doğal organik maddeler, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. DOM, makro moleküllü hümik maddeler, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır [31].

Yüzeysel sularda bulunan organik maddeler bitkisel, toprak, evsel ya da endüstriyel kökenlidir. Doğal olarak meydana gelen kararlı toprak organik maddesi genellikle hümik madde olarak bilinmekte ve toprak organik maddesinin yaklaşık %35-65'ini oluşturmaktadır. Bu oran renkli yüzeysel sularda %80'lere kadar çıkabilmektedir. Doğal organik madde farklı büyüklükte ve farklı fonksiyonel gruplara sahip organik moleküllerin karışımından meydana gelmektedir [32]. DOM'un bileşimi ve fizikokimyasal karakteri hem zaman hem de konum açısından çok çeşitlilik gösterebilmektedir (Şekil 2.1) [33]. DOM'un doğal sularda en çok çözünmüş halde bulunmaktadır (ÇOM).



Şekil 2.1: Ortalama 5 mg/L ÇOK içeren yüzey suyunun kompozisyonu.

Doğal organik maddelerin varlığı, doğada ve mühendislik sistemlerindeki su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. DOM'ların proton alıcı ve/veya verici olması, pH

tamponlayıcı olması, kirleticilerin bozunması ve taşınımları üzerindeki etkileri, çökelme reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almasından dolayı, sucul ortamlardaki çoğu kimyasal reaksiyonlar DOM'lar tarafından kontrol edilmektedir. DOM'lar, yüzeysel sularda ışık sızma (geçirgenlik) bölgesinin derinliğini kontrol etmekte, besi maddelerinin biyolojik kullanılabilirliğini etkilemekte ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlamaktadır [3, 31]. DOM'lar, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli mikrobiyal substratları da yapılarına bağlayabilmektedir. DOM'lar, hidrofobik organikleri (örn. pestisitler), metalleri (örn. kurşun, kadmiyum, bakır ve civa), radyonükleoitleri (örn. plutonyum ve uranyum) sorpsiyon reaksiyonları sonucu yapılarında tutarak hareketlerini ve taşınımlarını arttırmaktadırlar. Böylece, su ortamında hemen hemen hareketsiz kabul edilen bu kirleticiler, DOM'larla birleşmeleri sonucu hareketli hale gelip tahmin edilen mesafelerden daha uzaklara taşınabilmektedirler [31]. Ayrıca, DOM ile kompleks oluşturduktan sonra bu kimyasalların biyolojik kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümleri de değişebilmektedir [34].

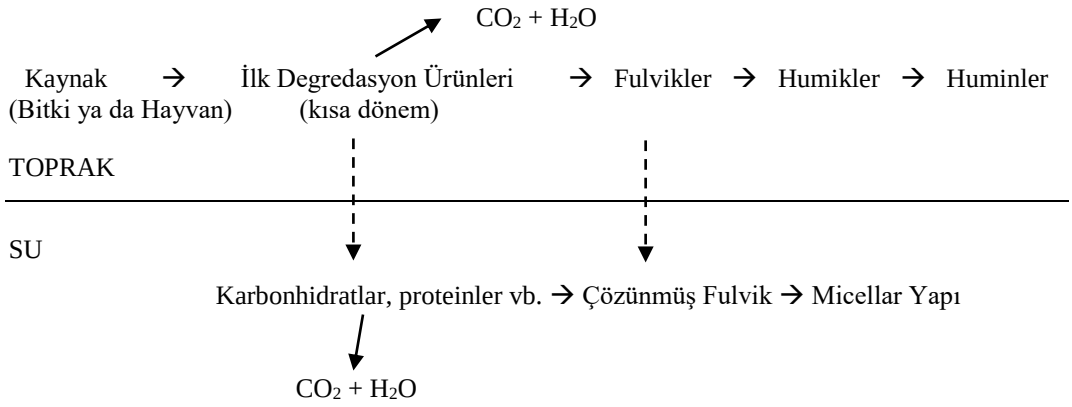
2.1.1 Doğal organik maddelerin sınıflandırılması

DOM'lar kompleks organik maddelerin heterojen bir karışımı olduğu için, sınıflandırılmasında çeşitli yaklaşımlar önerilmiş ve kullanılmıştır. Su ortamındaki DOM'lar boyutlarına göre sınıflandırılabilmektedirler. Partiküler kısım TOK'un yaklaşık %10-20'sini, ÇOM ise TOK'un kalan %80-90'nını oluşturmaktadır [35]. Çözünmüş fraksiyon, DOM bileşenlerinin 0.45 μm'lik filtreden geçen kısmı olarak tanımlanmaktadır. Doğal sularda bu iki fraksiyon arasında bir ayırım yapılamaz. Çözünmüş ve partiküler fraksiyonların kesişimi kolloidal fraksiyondur. Kolloidal fraksiyon, canlı ya da bozunmuş organizmalardan kaynaklı askıda katı maddeler ve hücre salgılarından oluşmakta ve minerallerle bağlı olarak bulunabilmektedir [36].

Yaklaşımların bir diğerinde ise, DOM hümik fraksiyon ve hümik olmayan fraksiyon olarak ikiye ayrılmıştır. Organik maddenin baskın bir gurubu hümik maddelerden geri kalan kısmı ise reçine, bal mumu ve organik asitler gibi çözünmez ve dekompoze olmamış organik maddeler olan hümik olmayan maddelerden oluşmaktadır [34].

2.1.1.1 Hümik maddeler

Hümik yapılar doğal olarak meydana gelen, biyojenik, renk olarak sarıdan siyaha değişebilen, yüksek molekül ağırlıklı ve kararlı heterojen organik yapılardır; %9'u karbonhidratlar, %7 karboksilik asitler, %3 amino asitler, %40 hidrokarbonlar, 10% hümik asit, %30 hidrofilik asitler ve %1 fülvik asittir. Hümik maddelerin bileşiminin son derece kompleks ve değişken olması ve günümüzde mevcut analitik tekniklerin hümik maddelerin tam olarak tanımlanmasında yetersiz kalmasından dolayı yapılan bu tanım çok geneldir ve açık değildir. Ayrıca, onlarca yıldır çalışılmasına rağmen hümik maddelerin oluşumundaki mekanizmaların çoğu tam olarak bilinememektedir [35]. Şekil 2.2'de hümik maddelerin oluşumuyla ilgili genel bir bilgi vermektedir [37].



Şekil 2.2: Hümik maddelerin oluşum mekanizması.

Hümik maddeler doğal organik maddeler için iyi bir model bileşik olduğu için mühendislik çalışmalarında oldukça popülerdir. Hümik maddeler belirli (özgün) veya genel bir yapıya sahip olmadıkları için, pH fonksiyonlarına bağlı sudaki çözünürlükleri temel alınarak sınıflandırılırlar:

Hümik maddeler 3 farklı bileşikten oluşmaktadır; Fulvik asit (tüm pH aralıklarında çözünen); Hümik asit (asidik ortamda -pH 1 veya 2- pıhtılaşan ve çökelen, bazik ortamda ise çözünen) ve hümin (hiç bir pH aralığında çözünmeyen, asit veya baz ile ekstraksiyonu yapılamayan) [33].

2.1.1.2 Düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler

Düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, yüzeysel sularda ve yeraltı sularındaki ÇOK'un sırasıyla yaklaşık %20-30 ve %50'sini oluşturmaktaddır. RAK (reçine adsorpsiyon kromatografisi) tekniğinde kullanılan XAD-4 reçinesiyle elde edilen ÇOM fraksiyonu düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler olarak tanımlanmaktadır. Bu asitler

hakkında hala bilinmeyen birçok nokta vardır. Bu asitlerin DYÜ'lerinin oluşumuna çok katkıda bulunabileceği düşünülmektedir. Hidrofilik asitlerin az dallanmış, fonksiyonel grupların bağlı olduğu ve hafif derecede renkli ÇOM'lar olduğu tahmin edilmektedir. Sucul fulvik asitlere göre moleküler ağırlıkları düşüktür, ancak her bir karbon atomu başına daha fazla asidik fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bu hidrofilik asitler, sucul hümik maddelerin oluşumunda ilk aşama olan organik poliasitleri içerebilirler [36].

2.1.2 Doğal sulardaki DOM içerikleri ve miktarları

Su ekosisteminin büyük çoğunluğu 0.5 ile 50 mg/L arasında ÇOK konsantrasyonuna sahiptir. ABD'de yaklaşık 100 doğal su kaynağından alınan numunelerde ÇOK'un ortalama değerinin 5 mg/L, konsantrasyon aralığının da 1.5-20 mg/L olduğu belirlenmiştir. Genelde ÇOK içeriği 3-6 mg/L olan renksiz tatlı su kaynaklarında, ÇOK'un %40-50 fulvik asitlerden ve %4-10 hümik asitlerden oluştuğu bulunmuştur. Organik maddelerce zengin ve renkli doğal sularda (Kanada, İskandinavya ve Kuzey Rusya gibi) ÇOK konsantrasyonunun artmasıyla hümik maddelerin yüzdesi de artar ve hümikler ÇOK'un %60-80'ini oluşturmaktadır [38].

2.2 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Neden Kontrol Edilmelidir?

Klorlanmış içme sularında kloroform tayini ve bunların potansiyel sağlık risklerini araştırmak için birçok epidemiyolojik çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar klorlanmış sular ile mesane ve rektum kanserleri arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir. 1992 yılında 10.000 adet kanser vakası bildirilmiş ve bunlar üzerinde yapılan 12 adet epidemiyolojik çalışma neticesinde mesane kanseri vakalarının %9 ve rektal kanser vakalarının %15 olduğunu görülmüştür. Bu kanserlerin klorlanmış sulardan ve bunların yan ürünlerinden kaynaklı olduğunu düşünülmüştür [39]. Trihalometanlar ile hamile kadınlardaki düşük vakaları arasında ilişki olduğu da ortaya konulmuştur [40]. Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) bazı su kaynaklarında DYÜ'lerin genel maruziyet düzeyinin artmasıyla kanser ile karşılaşma riskininde artabileceğini bildirmiştir [41].

Birçok toksikolojik çalışma, çeşitli DYÜ'lerin mutajenik ve kanserojenik özelliklerini incelemek için yapılmıştır. 1986 yılında U.S. EPA, ağırlığa bağlı yapılan sınıflandırmada muhtemel olarak kansere sebep olan kloroform, klor, bromoform, dikloroasetik asit ve bromat B2 Grubunda kategorilendirmiştir [41]. Bu kategori altında hayvanlar üzerinde yapılan deneysel çalışmalar insanlar üzerinde yapılan çalışmalara

göre daha fazladır. C grubunda yer alan klorodibromometan, trikloroasetik asit ve kloral hidrat, muhtemel olarak kansere sebep olmaktadır. Bu kategorinin oluşturulmasında öncelikli olarak insanlar üzerinde yapılan çalışma verileri kullanılmıştır, insanlar üzerinde yapılan çalışmalarda veri elde edilemediği durumlarda ise hayvanlar üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. D grubunda yer alan klorit, kansorejen olarak sınıflandırılamaz. Kloritin hayvanlarda kansere sebep olduğuna dair yeterli kanıt ve deneysel veri yoktur. Bununla birlikte, klorit, klorat ve klor dioksit deney hayvanları üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda yan hematolojik etkiler göstermiştir. Çeşitli DYÜ'lerin potansiyel sağlık riskleri Çizelge 1'de gösterilmiştir [42].

USEPA tarafından DYÜ'leri içme sularında yüksek oluşumları ve potansiyel sağlık riskleri nedeniyle kontrol edilmektedir. Toplam Trihalometan Kuralı, arıtılmış sularda dört trihalometan için maksimum kirletici seviyesini (MKS) 100 µg/L olarak belirlemiştir [41]. Aşama 1 Dezenfektan ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Standartı maksimum kirletici seviyesini dört THM için 80 µg/L, beş HAA için 60 µg/L, bromate için 10 µg/L ve klorit için 1 mg/L olarak belirlemiştir [41]. Aşama 2'de, Dezenfektan ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Standartında bu DYÜ'ler için MKS değişmeyecektir. Aşama 2 standartlarında DYÜ düzeylerini hesaplamak için yöntemin değişebileceği ve THM ile HAA'ların uygunluğu için konuma bağlı yıllık ortalamalar kullanılabileceği öngörülmektedir..

2.3 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Tarihçesi

Dr. J.M. Symons DYÜ tarihinin başlarında iki mükemmel değerlendirme yapmıştır [43, 44]. USEPA ile yaptığı kariyer başlangıcında DYÜ tespitine yönelik deneyler, yönetmelikler ve ilk araştırmaların birçoğunda ona ilk elden deneyim şansı vermiştir. Aşağıdaki DYÜ kronolojisi ile DYÜ tarihi hakkında hızlı bir inceleme verilmiştir.

Çizelge 2.1: DYÜ'lerin Ulusal Birincil İçme Suyu Yönetmeliği.

Dezenfeksiyon Yan Ürünleri	Maksimum Hedeflenen Kirletici Seviyesi (ppb)	Maksimum Kirletici Seviyesi (ppb)	İçilen Sularda Potansiyel Sağlık Etkileri	İçme Suyu Kirletici Kaynakları
Bromat	0	0.01	Kanser riskini arttırır	İçme suyu DYÜ
Klorit	0.8	1.00	Anemi: bebekler ve küçük çocuklar: sinir sistemi üzerindeki etkileri	İçme suyu DYÜ
Haloasetik asit (HAA_5)	uygulanamaz	0.06	Kanser riskini arttırır	İçme suyu DYÜ
Toplam Trihalometan (TTHM)	yok[a] ------- uygulanamaz[a]	0.10[a] ------- 0.08[b]	Karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi problemleri; kanser riskinde artış	İçme suyu DYÜ

a Toplam Trihalometan Kuralı
b Aşama 1 Dezenfektanlar ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Kuralı

1972 Rook klorlu içme sularında kloroform tespitini bildirilmiştir [44].

1974 Rook doğal organic madde ve klorform oluşumu arasındaki ilişkiyi bildirmiştir [15].

1975 Ulusal Organiklerin Keşif Çalışması EPA tarafından yapılmıştır [45].

1975 Birinci Klorlama Konferansı Jolly ve ark. tarafından organize edilmiştir [46].

1979 Toplam Trihalometan Kuralı USEPA tarafından ilan edilmiştir [41].

1983 USEPA THM kontrolü için en uygun teknolojilerin listesini yayınladı [42].

1983 Uden ve Miller tarafından klorlu içme sularında haloasetik asit ve kloral hidrat oluşumu rapor edilmiştir [47].

1983 Haag ve Hoigne tarafından ozonlanmış bromür içerikli sularda bromate oluşumu rapor edilmiştir [48].

1986 Klorlanmış sularda güçlü bir mutajen, MX, oluşumu Hemming, Holmbom, Reunanen ve Kronberg tarafından rapor edilmiştir [49].

1989 Ozonlanmış suda aldehidlerin oluşumu Yamada ve Somiya ve Sır, Koga ve Cancilla tarafından rapor edilmiştir [50, 51].

1992 Xie ve Reckhow tarafından glioksilik asit, pirüvik asit, ketomalonik asitleri içeren ketoasitler yeni ozonlama yan ürünü grubu olarak bildirilmiştir [52, 53].

1992 Klorlanmış sularda kloralhidrat ve üç bromlu türevleri Xie ve Reckhow tarafından bildirildi [54].

1993 Birinci Amerikan Kimya Topluluğu (ACS) Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Sempozyumu, Minear ve Amy tarafından düzenlenmiş ve Ağustos ayında gerçekleştirilmiştir [55].

1994 Bilgi Toplama Kuralı USEPA tarafından önerilmiştir [41].

1994 Aşama 1, Dezenfektanlar ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Kuralı EPA tarafından önerilmiştir [41].

1996 Bilgi Toplama Kuralı USEPA tarafından yürürlüğe konulmuştur [56].

1998 Aşama 1, Dezenfektanlar ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Kuralı EPA tarafından yürürlüğe konulmuştur [42].

1999 Singer tarafından İçme Suyu Dezenfeksiyon Ürünleri Oluşumu ve Kontrolü düzenlenmiş ve Amerikan Su İşleri Derneği tarafından yayınlanmıştır [44].

2.4 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

DYÜ, suların dezenfeksiyonu sırasında oluşan organik ve inorganik bileşikleri tanımlamak için kullanılan bir terimdir. DYÜ, dezenfektanlar ile doğal organik madde ya da inorganik maddeler arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Ozonlama gibi oksidasyon proseslerinin temel amacı oksidasyon olmasına rağmen oluşturdukları oksidasyon yan ürünleri "DYÜ" olarak adlandırılmaktadır. Dört grup DYÜnin potansiyel sağlık riskleri USEPA tarafından Aşama 1 Dezenfektan ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DDYÜ) Yönetmeliği altında düzenlenmektedir [57]. Bu dört grup; THM, HAA, klorit, ve bromatlardır. Buna ilaveten USEPA Bilgi Toplama Yönetmeliği (ICR) altında da DYÜ'ler izlenmektedir. Bunlar halopropanonlar, haloasetonitriller, trikloroasetaldehit hidrat, trikloronitroizetan ve siyanojen klorürdür. Güçlü bir dezenfektan ve oksidan olan ozonun içme suyu arıtımında kullanımı yaygınlaşmaktadır. İçme sularının ozonlanması sonucu bromatın yanı sıra, aldehitler, keto asitler ve karboksilik asit gibi üç tür organik DYÜ oluşur. İçme suyunda saptanan birçok DYÜ olmasına rağmen, molekül yapıları, oluşumu ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak; DYÜ'ler genellikle Başlık 2.4.1 ile 2.4.5 arasındaki gruplar halinde sınıflandırılırmaktadır.

2.4.1 Trihalometanlar

Triklorometan ya da kloroform, klorlu su içerisinde tanımlanan ilk DYÜ'dir [58]. Trihalometanlar genellikle THM olarak kısaltılmıştır. Dört yaygın THM vardır. Bunların isimleri, kimyasal formülleri ve yaygın kısaltmaları Çizelge 2.2'de listelenmiştir.

Çizelge 2.2: THM'lerin isim ve kısaltmaları.

İsim	Genel İsim	Formül	Kısaltma
Triklorometan	Kloroform	$CHCl_3$	TKM, KF
Bromodiklorometan	-	$CHBrCl_2$	BDKM
Klorodibromometan	-	$CHBr_2Cl$	KDBM
Tribromometan	Bromoform	$CHBr_3$	TBM, BF
Trihalometan	-	CHX_3	THM

Kloroform ve diğer THM'ler klorlu yada bromlu metanlar olarak adlandırılmasına rağmen klorlanmış sularda THM'ler, klor ile metan yada klorlu metanlar arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşmamaktadır. Bunun yerine, Denklem 2.1'de gösterildiği gibi; hümik veya fülvik maddeler gibi DOM'lar ile klor arasındaki karmaşık reaksiyonlara bağlı olarak meydana gelmektedirler.

$$\text{DOM} + \text{Klor} + \text{Bromür} \rightarrow \text{THM} \quad (2.1)$$

Bromlu ve klorlu THM'lere ek olarak iyotlu THM'ler, deniz suyu gibi iyot içeren suların klorlanması sonucu meydana gelmektedir. İyotlu THM'ler eklenmesiyle birlikte THM sayısı oldukça artmaktadır. Klor, brom ve iyot kombinasyonları göz önüne alındığında teorik olarak 27 adet THM oluşabilir.

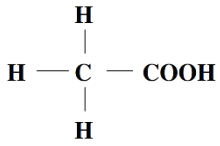
2.4.2 Haloasetik Asitler

Klorlu içme sularında THM'lerin ardından HAA'larda bir başka önemli DYÜ grubudur. Haloasetik asitler genellikle HAA olarak kısaltılırlar. 9 adet yaygın HAA vardır [59]. HAA'ların isimleri, kimyasal formülleri ve yaygın kısaltmaları Çizelge 2.3'de listelenmiştir.

Çizelge 2.3: HAA'ların isim ve kısaltmaları.

İsim	Formül	Kısaltma
Monokloroasetik asit	$CH_2ClCOOH$	ClAA, MCAA
Monobromoasetik asit	$CH_2BrCOOH$	BrAA, MBAA
Dikloroasetik asit	$CHCl_2COOH$	Cl_2AA, DCAA
Bromokloroasetik asit	$CHBrClCOOH$	BrClAA, BCAA
Dibromoasetik asit	$CHBr_2COOH$	Br_2AA, DBAA
Trikloroasetik asit	CCl_3COOH	Cl_3AA, TCAA
Bromodikloroasetik asit	$CBrCl_2COOH$	$BrCl_2$AA, BDCAA
Klorodibromoasetik asit	$CBr_2ClCOOH$	$ClBr_2$AA, CDBAA
Tribromoasetik asit	CBr_3COOH	Br_3AA, TBAA
Monohaloasetik asit	CH_2XCOOH	XAA, MHAA
Dihaloasetik asit	CHX_2COOH	X_2AA, DHAA
Trihaloasetik asit	CX_3COOH	X_3AA, THAA
Haloasetik asit	-	HAA

Şekil 2.3'de gösterildiği gibi, bir asetik asit molekülü alfa pozisyonunda ya da COOH grubunun yanındaki bir konumda üç hidrojen atomu içermektedir.



Şekil 2.3: Asetik asitin molekül yapısı.

Hidrojen atomları, halojen atomları ile kısmen veya tamamen yer değiştirerek toplam dokuz adet HAA meydana gelmektedir. Geçmişte, haloasetik asitler tek grup olarak kategorize edilmiştir. Ancak, gerçekte içerdikleri halojen sayısına bağlı olarak mono, di ve tri olmak üzere üç adet haloasetik asit grubu vardır. Bir halojene sahip HAA'lere monohaloasetik asitler (CH_2XCOOH) denir. İki halojene sahip HAA'lara dihaloasetik asitler (CHX_2COOH) denir. Üç halojene sahip HAA'lar, trihaloasetik asitler (CX_3COOH) olarak adlandırılmaktadır. HAA'ların oluşumu, kimyasal ve biyolojik özellikleri önemli ölçüde farklı olduğu için üç farklı HAA tipi olduğunu bilmek önemlidir.

2.4.2.1 Monohaloasetik asit

Monokloroasetik asit ($CH_2ClCOOH$) veya monobromoasetik asit ($CH_2BrCOOH$)'in yapısında bir adet klor ya da brom ile iki adet monohaloasetik asit bulunmaktadır. (Şekil 2.4).

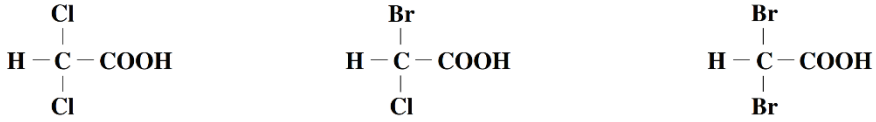


Monokloroasetik asit Monobromoasetik asit

Şekil 2.4: Monohaloasetik asitlerin molekül yapıları.

2.4.2.2 Dihaloasetik asit

Dihaloasetik asitler klorlu veya bromlu iki halojen grup içerir ve üç muhtemel kombinasyonları bulunmaktadır. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi bunlar; dikloroasetik asit ($CHCl_2COOH$) bromokloroasetik asit ($CHBrCOOH$) ve dibromoasetik asit ($CHBr_2COOH$) 'dir.

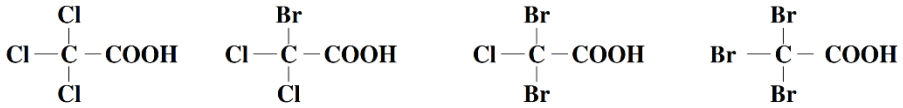


Dikloroasetik Asit Bromokloroasetik Asit Diboromoasetik Asit

Şekil 2.5: Dihaloasetik asitlerin molekül yapıları.

2.4.2.3 Trihaloasetik asit

Trihaloasetik asitler klor, brom ya da her ikisinin bileşiğinin olduğu üç halojenlilerdir ve THM'lara benzerlerdir, dört adet olası kombinasyonları vardır. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, trikloroasetik asit ($CHCl_3COOH$) bromodikloroasetik asit ($CHBrCl_2COOH$) klorodibromoasetik asit ($CHBr_2ClCOOH$) ve tribromoasetik asit ($CHBr_3COOH$) kombinasyonlarıdır.



Trikloroasetik Asit Bromokloroasetik Asit Klorodibromoasetik Asit Triboromoasetik Asit

Şekil 2.6: Trihaloasetik asitlerin molekül yapıları.

Klorlanmış sularda, asetik asit ve klor arasındaki reaksiyonlara bağlı olarak haloasetik asit oluşmamaktadır. Denklem 2.2'de gösterildiği gibi HAA'lar, doğal organik madde ve klor arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır.

$$\text{DOM} + \text{Klor} + \text{Bromür} \rightarrow \text{HAA} \qquad (2.2)$$

Dihaloasetik asitlerin ve trihaloasetik asitlerin oluşum mekanizması, monohaloasetik asitlerin ve dihaloasetik asitlerin klorlanmasına bağlı değildir. Bunlar farklı öncülere bağlı olarak oluşmaktadır.

2.4.3 İnorganik dezenfeksiyon yan ürünleri

İnorganik dezenfeksiyon yan ürünlerine, Aşama 1 DDYÜ Yönetmeliği altında MKS standartı getirilmiştir. Bunlar klorit (ClO_2^-) ve bromat (BrO_3^-)'tır. Klor dioksit ile dezenfekte edilen sularda yaygın DYÜ'lerden olan klorit oluşmaktadır. Klorit oluşumu, alternatif bir oksidan ve dezenfektan olan klordioksitin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Doğal organik maddelerin ya da başka indirgeyici maddelerin varlığında klor dioksit, Denklem 2.3'de gösterildiği gibi klorite indirgenmektedir.

$$ClO_2 \rightarrow ClO_2^- \qquad (2.3)$$

Bromat, inorganik bromür içeren ozonlanmış sularda yaygın olarak bulunan bir DYÜ'dür [60]. Denklem 2.4'de gösterildiği gibi bromat oluşumu, bromür iyonunun ozonlanmasından kaynaklanmaktadır.

$$Br^- + O_3 \rightarrow BrO_3^- \quad (2.4)$$

Klorit ve bromat oluşumu birçok karmaşık reaksiyon içermektedir.

2.4.4 Diğer halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri

Klorlanmış ya da ozonlanmış sularda THM, HAA, klorit ve bromata ek olarak birçok organik DYÜ tespit edilmiştir. Bu DYÜ'ler; trihaloasetaldehitler, haloasetonitriller, haloasetonlar, trihalonitrometan ve siyanojen halidlerdir. Bunların isimleri, kimyasal formülleri ve yaygın kısaltmaları Çizelge 2.4'de listelenmiştir.

Çizelge 2.4: Ozonlama sonucu oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri.

İsim	Genel İsim	Formül	Kısaltma
Trikloroasetaldehit	Kloral	CCl_3CHO	Cl_3Ald,CH
Bromodikloroasetaldehit	-	-	-
Klorodibromoasetaldehit	-	-	-
Tribromoasetaldehit	Bromal	CBr_3CHO	Br_3ClAld
Trihaloasetaldehit	-	CX_3CHO	X_3Ald
Dikloroasetonitril	-	$CHCl_2CN$	Cl_2AN, DCAN
Bromokloroasetonitril	-	$CHBrClCN$	BrClAN, BCAN
Dibromoasetonitril	-	$CHBr_2CN$	Br_2AN, DBAN
Trikloroasetonitril	-	CCl_3CN	Cl_3AN, TCAN
Bromodikloroasetonitril	-	$CBrCl_2CN$	$BrCl_2AN$, BDCAN
Klorodibromoasetonitril	-	CBr_2ClCN	Br_2ClAN, CDBAN
Tribromoasetonitril	-	CBr_3CN	Br_3AN, TBAN
Dihaloasetonitril	-	CHX_2CN	X_2AN, DHAN
Trihaloasetonitril	-	CX_3CN	X_3AN, THAN
Haloasetonitril	-	-	HAN
Dikloropropan	Dkloroaseton	$CHCl_2COCH_3$	Cl_2PN
Bromokloropropan	Bromokloroaseton	$CHBrClCOCH_3$	BrClPN
Dibromopropan	Dibromoaseton	$CHBr_2COCH_3$	Br_2PN
Trikloropropan	Trikloroaseton	CCl_3COCH_3	Cl_3PN
Bromodikloropropan	Bromodikloroaseton	$CBrCl_2COCH_3$	$BrCl_2PN$
Klorodibromopropan	Klorodibromoaseton	$CBr_2ClCOCH_3$	Br_2ClPN
Tribromopropan	Tribromoaseton	CBr_3COCH_3	Br_3PN
Dihalopropan	Dihaloaseton	CHX_2COCH_3	X_2PN
Trihalopropan	Trihaloaseton	CX_3COCH_3	X_3PN
Halopropan	Haloaseton	-	HPN, HKs
Trikloronitrometan	Kloropicrin	CCl_3NO_2	Cl_3NM, CP
Bromodikloronitrometan		$CBrCl_2NO_2$	$BrCl_2NM$
Klorodibromonitrometan	-	CBr_2ClNO_2	Br_2ClNM
Tribromonitrometan	-	$CBrCl_2NO_2$	Br_3NM
Trihalonitrometan	-	CBr_3NO_2	X_3NM
Siyanojen Klorür	-	ClCN	-
Siyanojen Bromür	-	BrCN	-
Siyanojen Halid	-	XCN	-

Bu DYÜ'ler henüz Aşama 1 DDYÜ Yönetmeliğine göre düzenlenmiş değillerdir. Bunlardan bazıları ICR gözetimi altına alınmıştır. Bu DYÜ'ler çeşitli reaksiyonlar

sonucunda THM ve HAA oluşumuna neden olabilirler, bu DYÜ'lerin iyi bir şekilde anlaşılması; trihalometanların ve haloasetik asitlerin oluşumunu daha iyi analiz ve kontrol etmemize yardımcı olacaktır. Gelecekte bu DYÜ'lerin çoğunun yönetmeliklerle düzenlenmesi mümkündür.

2.4.5 Ozonlama yan ürünleri

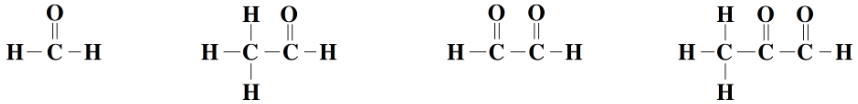
Bromat ve diğer bromlu DYÜ'lere ek olarak ozon ile DOM reaksiyona girerek başka organik DYÜ'leri oluşturmaktadır. Çizelge 2.5'de gösterildiği gibi, bu organik DYÜ'lerin üç yaygın türü; aldehitler, ketoasitler ve karboksilik asitlerdir. Birçok uygulamada ozon, bir dezenfektan olarak kullanılmaz ancak oksitleyici madde olarak kullanılır ve oluşan bu organik DYÜ'ler, oksidasyon ürünleri olarak adlandırılmaktadır.

Çizelge 2.5: Diğer halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri.

Bilinen İsim	Molekül Formülü	Sistematik İsim
Formaldehid	HCHO	Metanal
Asetaldehid	CH_3CHO	Etanal
Glioksal	OHCCHO	Etanedial
Metil glioksal	CH_3COCHO	2-oxo-Propionaldehit
Glioksilik asit	HCOCOOH	Oksoasetik asit
Purivik asit	$CH_3COCOOH$	2-oxo-Propiyonik asit
Ketomalonik asit	HOOCCOCOOH	Oksopropandiyoyik asit
Formik asit	HCOOH	Metanoyik asit
Asetik asit	CH_3COOH	Etanoyik asit
Oksalik asit	HOOCCOOH	Etandiyoyik asit

2.4.5.1 Aldehitler

Aldehitler, ozonlu içme sularında sıklıkla tespit edilmektedir [51]. Ozonlanmış sularda iki basit aldehit türü olan formaldehit ve asetaldehit yaygın olarak bulunmaktadır. Glioksal ve metil glioksal, ozonlu sularda tespit edilen yaygın dialdehit türleridir [54]. Bunların moleküler yapıları Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Daha az görülen aldehit türleri; propanal, butanal ve pentanal'dır.

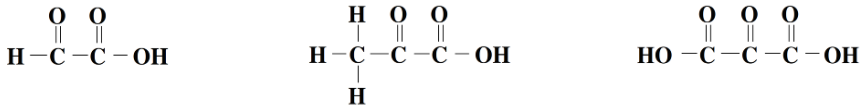


Formaldehit Asetaldehit Glioksal Metilglioksal

Şekil 2.7: Bilinen aldehidlerin molekül yapıları.

2.4.5.2 Ketoasitler

Ketoasitler, DYÜ'lerin başka bir gurubudur ve ozonlu sularda sıklıkla tespit edilmektedir [52]. Genel olarak, toplam ketoasitler konsantrasyonu toplam aldehitlerin beş ya da on kat daha fazlasıdır. Ketoasitler de, aldoasitler veya oksoasit olarak adlandırılmaktadır. Ozonlu sularda sıklıkla tespit edilen üç ketoasitler türü; glioksilik asit, pirüvik asit ve ketomalonik asittir. Bunların molekül yapıları Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

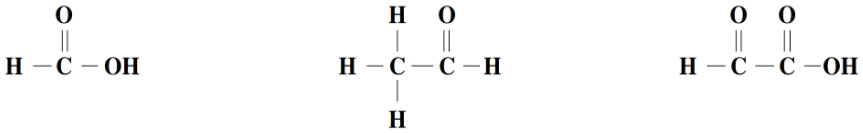


Glioksilik Asit Prüvik Asit Ketomalonik Asit

Şekil 2.8: Bilinen ketoasitlerin molekül yapıları.

2.4.5.3 Karboksilik asitler

Ozonlu içme sularında karboksilik asitlerin düzeyleri hakkında çok az bilgi mevcuttur. Bununla birlikte, µg/L seviyelerinde tespit edilen oksalik asit yaygın bir diasittir. Formik asit ve asetik asit, ozonlu sularda kolay tespit edilebilen iki yaygın asittir. Bunların molekül yapıları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Formik Asit Asetik Asit Oksalik Asit

Şekil 2.9: Bilinen karboksilik asitlerin molekül yapıları.

2.5 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşumu

2.5.1 Oluşum mekanizması

DYÜ oluşumuna hümik ve fulvik madde içeren DOM ile dezenfektanlar arasında gerçekleşen reaksiyonlar yol açmaktadır. Hümik ve fulvik maddelerin kimyasal yapıları üzerinde çok sınırlı bilgi olmasından dolayı klorlanmış sularda DYÜ oluşum mekanizmaları iyi anlaşılamamaktadır. Propanon (veya aseton), benzen ve resorsinol içeren basit moleküllü organik bileşikler, genel olarak içme suyu DYÜ oluşum mekanizmasını göstermek için kullanılmaktadır.

2.5.1.1 Trihalometanlar

THM oluşumu propanon ve klor arasındaki reaksiyon ile izah edilebilir. Denklem 2.5'de gösterildiği gibi klorlanmış sularda, propanon kolaylıkla triklorapropanon okside edilebilmektedir. Denklem 2.6'da gösterildiği gibi, triklorapropanon, özellikle yüksek pH değerlerinde, kloroform oluşturmak üzere bir hidroliz reaksiyonuna uğramaktadır.

$$CH_3COCH_3 + 3HOCl \rightarrow CH_3COCCl_3 + 3H_2O \quad (2.5)$$

$$CH_3COCCl_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CHCl_3 \quad (2.6)$$

Bromür varsa, bromlu propanonlar oluşturulabilir. Bromlu propanonlar sonra bromlu THM oluşumu ile sonuçlanmaktadır. THM'ler, diğer trihalojenli DYÜ'lerin ya da ara ürünlerin hidroliz ile oluşabilmektedir. Trihalojene DYÜ'ler içerisinde trihaloasetonitriller, trihaloasetaldehitler ve bromlanmış trihaloasetik asitler yer almaktadır. Örneğin, tribromoasetik asit yüksek pH değerlerinde bromoform oluşturmak üzere bir hidroliz reaksiyonuna uğramaktadır.

2.5.1.2 Haloasetik asitler

HAA oluşumu da propanon ve klor arasında bir reaksiyon ile kanıtlanabilmektedir. Buna ek olarak, triklorapropanon ayrıca, özellikle düşük pH değerinde, tetra-, penta- ve hexklorapropanonlar halinde oksitlenebilmektedir. Kloraproponanlar, di-, mono- ve trikloroasetik asitler oluşturmak için hidroliz reaksiyonları geçirmektedir. 2.7 ve 2.8 denklemleri pentakloropropanon ve dikloroasetik asit oluşumunu göstermektedir.

$$CH_3COCCl_3 + HOCl \rightarrow CHCl_2COCCl_3 \quad (2.7)$$

$$CHCl_2COCHCl_3 + H_2O \rightarrow CHCl_2COOH + CHCl_3 \quad (2.8)$$

Denklem 2.9 ve 2.10'da gösterildiği gibi organik madde, CH3-CO-R ve klor arasındaki reaksiyonlar sonucu genellikle Trikloroasetik asit oluşmaktadır. R, oksitlenebilir grupları temsil etmektedir [58].

$$CH_3COR + HOCl \rightarrow CCl_3COR \quad (2.9)$$

$$CCl_3COR \rightarrow CCl_3COOH \quad (2.10)$$

Bromür varsa, bromlu propanonlar veya ara yan ürünler oluşabilmektedir. Bu bromlu ara ürün daha sonra bromlu haloasetik asitlerin oluşumu ile sonuçlanmaktadır.

2.5.1.3 Diğer halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri

Denklem 2.11-2.13 'da gösterildiği gibi halopropanones oluşumu, propanon ve klor arasında bir reaksiyon ile izah edilebilmektedir. Propanon genel bir ozonlama yan ürünüdür.

$$CH_3COCH_3 + HOCl \rightarrow CH_2ClCOCH_3 \quad (2.11)$$

$$CH_2ClCOCH_3 + HOCl \rightarrow CHCl_2COCH_3 \quad (2.12)$$

$$CHCl_2COCH_3 + HOCl \rightarrow CCl_3COCH_3 \quad (2.13)$$

Denklem 2.14'de gösterilen trihaloasetaldehit oluşumu, asetaldehit ve klor arasında bir reaksiyon ile izah edilebilir. Asetaldehit genel bir ozonlama yan ürünüdür.

$$CH_3CHO + HOCl \rightarrow CCl_3CHO \quad (2.14)$$

Denklem 2.15'de gösterildiği gibi siyanojen klorür oluşumu, hidrojen siyanür ve monokloramin arasındaki reaksiyon ile izah edilebilmektedir. Hidrojen siyanür, formaldehit ve monokloramin arasındaki reaksiyonun bir ürünüdür.

$$HCN + NH_2Cl \rightarrow CNCl \quad (2.15)$$

2.5.1.4 Ozonlama yan ürünleri

Aldehit oluşumu ozon ve organik madde arasındaki reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Denklem 2.16'da gösterildiği gibi aldehitler, doğal organik maddelerin doymamış bağlarına bağlanma reaksiyonu ile oluşabilmektedir.

$$R_1R_2C{=}CR_3R_4 + O_3 \rightarrow R_1COOH + R_1COR_2 + R_3COR_4 \quad (2.16)$$

Ketoasitler ve karboksilik asitler, sırasıyla dialdehitler ve ketoasitlerin oksidasyonunun devam etmesiyle oluşabilmektedir. Denklem 2.17'de gösterildiği gibi, metil glioksal oksidasyonunun devam etmesiyle piruvik asit oluşumuna neden olabilmektedir.

$$CH_3COCHO + O_3 \rightarrow CH_3COCOOH \quad (2.17)$$

Denklem 2.18'de gösterildiği gibi oksalik asit oluşumuna glioksilik asitin oksidasyonunun devam etmesi neden olabilmektedir.

$$OHCCOOH + O_3 \rightarrow HOOCCOOH \quad (2.18)$$

2.5.2 DYÜ oluşumunu etkileyen faktörler

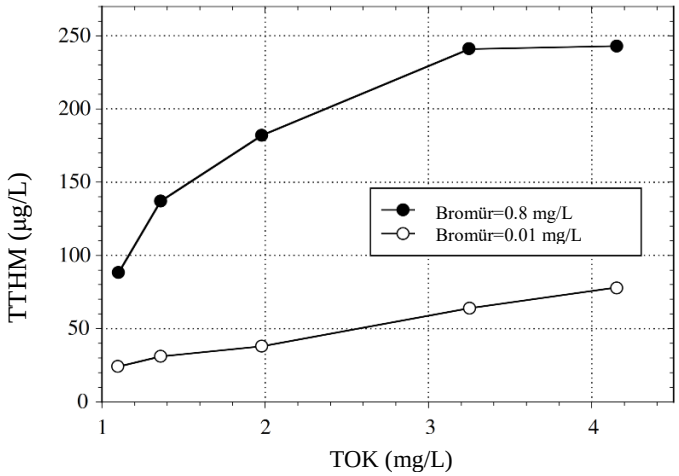
DYÜ konsantrasyonunu ve türleşmesini, DOM konsantrasyonu, kalıntı klor, reaksiyon süresi, pH ve bromür konsantrasyonu gibi birçok su kalite parametresi ve ortam koşulu etkileyebilmektedir.

2.5.2.1 Doğal organik maddenin etkisi

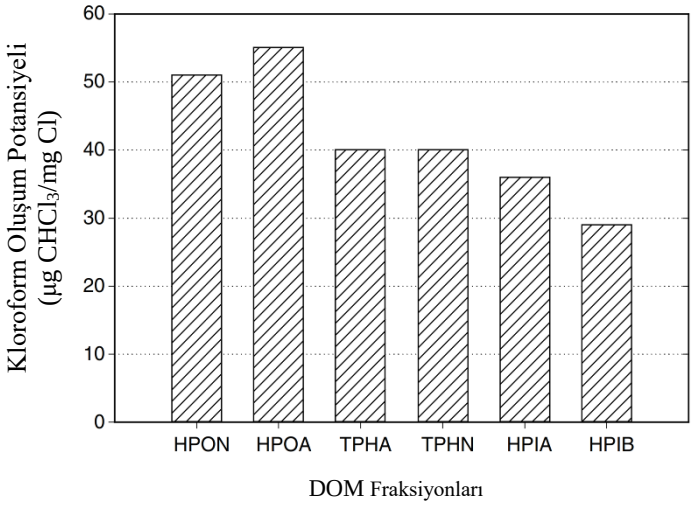
DOM, içme suyu arıtım sürecinde oluşan DYÜ'lerin öncüleridir. DOM konsantrasyonu ve özellikleri önemli ölçüde DYÜ'lerin oluşumunu etkilemektedir. DOM seviyeleri genel olarak, TOK ya da ÇOK olarak ölçülmektedir. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi genel olarak, klorlanmış sularda DOM seviyelerinin artması DYÜ oluşumunu da arttırmaktadır [61].

DOM seviyesinin artması iki yolla DYÜ gelişimini etkilemektedir. (1) DOM seviyesinin artmasıyla DYÜ öncülerinin seviyesini artmakta ve böylelikle DYÜ oluşumu artmaktadır ve (2) DOM seviyesinin yükselmesi suyun klor ihtiyacını arttırmaktadır. Dağıtım şebeke sistemlerinde bakiye klor seviyesini yüksek tutumak için depolardaki klor dozu seviyesinin arttırılması gerekmektedir. Bu yüksek klor dozlaması, DYÜ'lerin oluşumunun daha da artmasına neden olmaktadır.

DOM pek çok fraksiyona ayrılabilir; hümik asitler, fulvik asitler, hidrofobik asitler, hidrofobik nötrler, transfilik asitler, transfilik nötrler, hidrofilik asitler ve hidrofilik nötrlemektedir. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, aynı klorlama koşulları altında, her bir fraksiyon farklı konsantrasyonlarda DYÜ oluşumuyla sonuçlanmaktadır [62].



Şekil 2.10: THM oluşumu üzerine TOK'un etkisi.



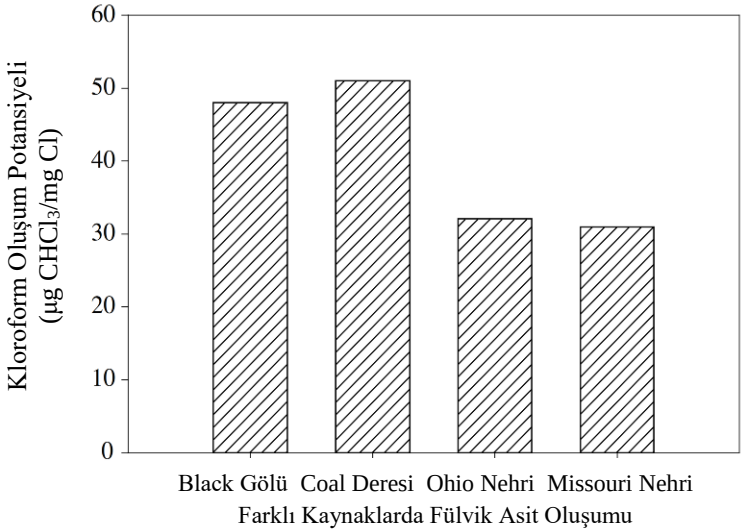
(HPON = hidrofobik nötrler; HPOA= hidrofobik asitler; T.HASAK= transfilik asitler; TPHN= transfilik nötrler; HPIA= hidrofilik asitler; HPIB= hidrofil üsleri [62])

Şekil 2.11: Suwannee Nehri DOM fraksiyonlarının Kloroform oluşturma potansiyeli.

Şekil 2.12'de gösterildiği gibi DOM kaynakları da önemli ölçüde DYÜ oluşumunu etkilemektedir [11]. DYÜ türleşmesi üzerindeki DOM etkileri hakkında kısıtlı bilgi bulunmaktadır. Bromür içeren sularda DOM seviyesi düşük olduğunda bromlu DYÜ'lerin oluşma olasılığı karbonlu DYÜ'lerinkinden daha fazladır. DOM seviyesi yükseldikçe klor dozu ihtiyacı artar, buda Bromür/Klor oranının düşmesine sebep olur. Tipik içme sularında, yüksek seviyedeki DOM'lar, THM, HAA, ve Ozonlama Yan Ürünlerini içeren yüksek düzeyde DYÜ'lerin oluşumna sebep olur. Bu nedenle, DYÜ'lerin kontrolünde klorlama öncesinde sulardan DOM giderimi daha etkili bir yoldur.

2.5.2.2 Klor dozunun etkisi

Klor, klorlu DYÜ'lerin oluşturulması için ana faktörlerden biridir. Klor dozu, DYÜ oluşumu için önemli bir faktördür. Bazı DYÜ'ler, klorlama reaksiyonlarının ara ürünleri, bazıları ise son ürünleridir.



Şekil 2.12: Hümik asit fraksiyonu içeren çeşitli kaynakların kloroform oluşturma potansiyeli.

Denklem 2.19-2.20'de görüldüğü gibi bu ara ürünler nihai ürünlere klor ile okside olabilir.

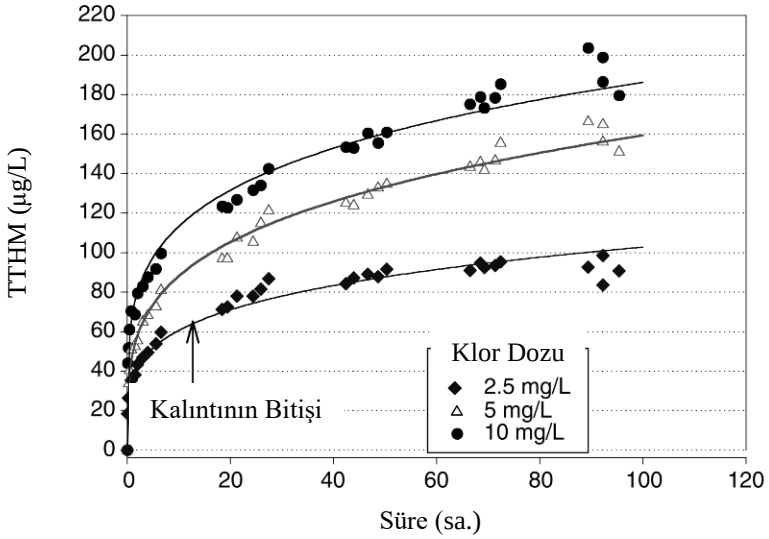
$$\text{DOM} + \text{HOCl} \rightarrow \text{Ara Ürünler} \quad (2.19)$$

$$\text{Ara Ürünler} + \text{HOCl} \rightarrow \text{Son Ürünler} \quad (2.20)$$

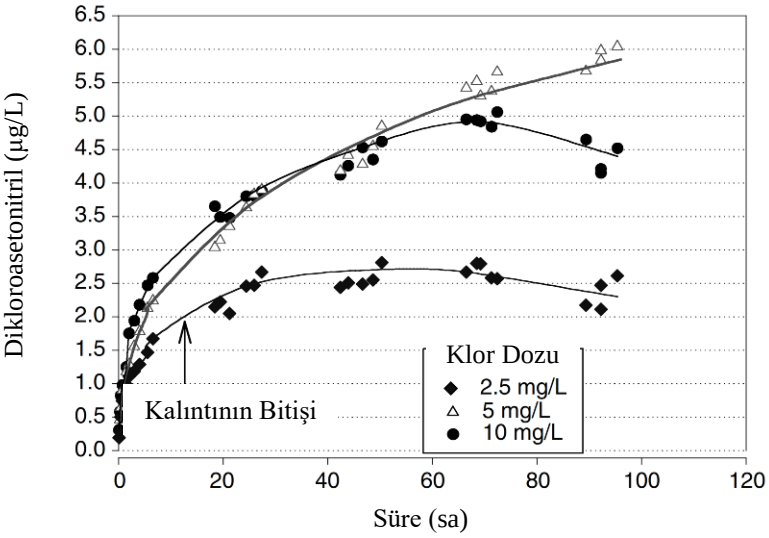
Genel olarak klor dozun arttırılması, arıtılmış sulardaki klorlu son ürünlerin oluşumunu artırır. THM, tipik bir klorlama reaksiyonu son ürünüdür. Şekil 2.13'de gösterildiği gibi kloroform oluşumu klor dozunun artmasıyla artmaktadır [63].

Monohaloasetik asitler ve dihaloasetik asitler dışında birçok monohalojenli ve dihalojenli DYÜ, ara ürünlerdir. Şekil 2.13 ve 2.14'da görüldüğü gibi, bu ara ürünlerin klorlanması, trihalojenli, dihalojenli ve diğer DYÜ'lerin oluşmasına neden olabilir. Orta seviyeli klor dozları sonucunda, dihalojenli DYÜ'ler oluşur. Ayrıca klor dozunun arttırılması dihalojenli DYÜ'lerin azalmasına ve trihalojenli DYÜ'lerin artmasına neden olur. Dikloropropanonun klorlaması sonucu oluşan tipik ara ürünler Şekil 2.15'de gösterilmiştir [63].

HAA'ler için monohaloasetik asitler ve dihaloasetik asitler son ürünlerdir. Dikloroasetik asit, trikloroasetik asitin bir ara ürünü değildir. Dikloroasetik asit ve klor arasındaki reaksiyon trikloroasetik asit oluşumu için bir mekanizma değildir. Şekil 2.14'de görüldüğü gibi dikloroasetonitril için, serbest klor artışı kloroasetik asit oluşumuna neden olabilir.



Şekil 2.13: Kloroform oluşumuna klor dozu ve klorlama süresinin etkisi.



Şekil 2.14: Dikloroasetonitril oluşumuna klor dozu ve klorlama süresinin etkisi.

Siyanojen klorür, siyanür oluşturmak üzere klor ile reaksiyona girebilir. Bu nedenle, serbest klor seviyesindeki artış siyanojen klorür konsantrasyonunda azalmaya neden olabilmektedir. Kısaca belirtmek gerekirse tipik içme sularında klor dozunun artması THM, HAA ve diğer klorlu dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumunu arttırmaktadır. DYÜ oluşumunu kontrol etmek için klor dozaj düşürmek etkili bir yoldur.

2.5.2.3 Klorlama süresinin etkisi

Denklem 2.13-2.14 'de gösterildiği üzere çok sayıda DYÜ'leri bir dizi tepkime sonucu oluşmaktadır. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi, DYÜ bir son ürün ise tepkime süresinin artmasıyla, oluşan DYÜ türü ve miktarı artmaktadır. Bu THM ve HAA'lerin her ikisi için de geçerlidir. Bununla birlikte özellike yüksek klor dozlarında DYÜ'ler bir ara ürün

olsaydı reaksiyon süresinin artmasıyla DYÜ oluşumunun azalması gerekirdi. İki tipik ara ürün olan dikloroasetonitril ve dichloropropanona klorlama süresinin etkisi Şekil 2.14-2.15'te gösterilmiştir.

Trihalopropanonlar, trihaloasetaldehitler ve trihalonitrometanlar dahil olmak üzere bazı DYÜ'ler hidroliz olmaktadırlar. Reaksiyon süresinin artmasıyla ortamda klor ve/veya DYÜ öncüleri tükenmektedir. Şekil 2.15'te görüldüğü gibi hidroliz reaksiyonun gerçekleşmesiyle DYÜ konsantrasyonu azalmaktadır.

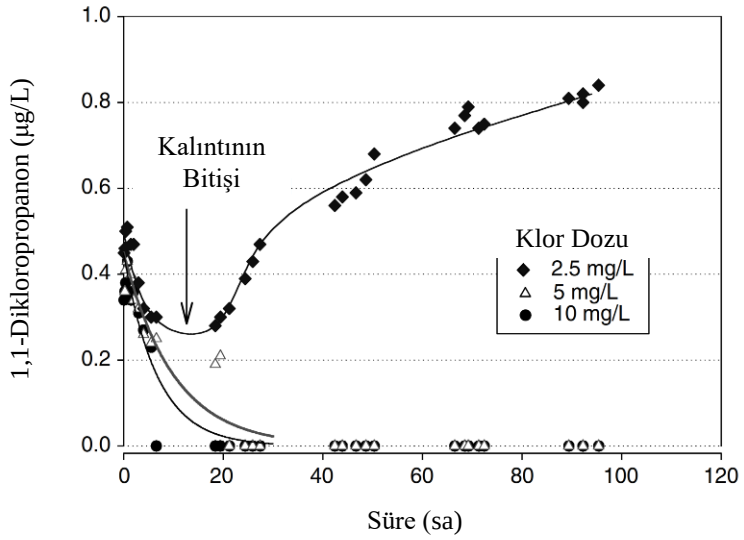
THM'ler tipik hidroliz ürünleri ve klorlama son ürünleri olduğundan, THM oluşumu genellikle reaksiyon süresi arttıkça artmaktadır.

2.5.2.4 pH'ın etkisi

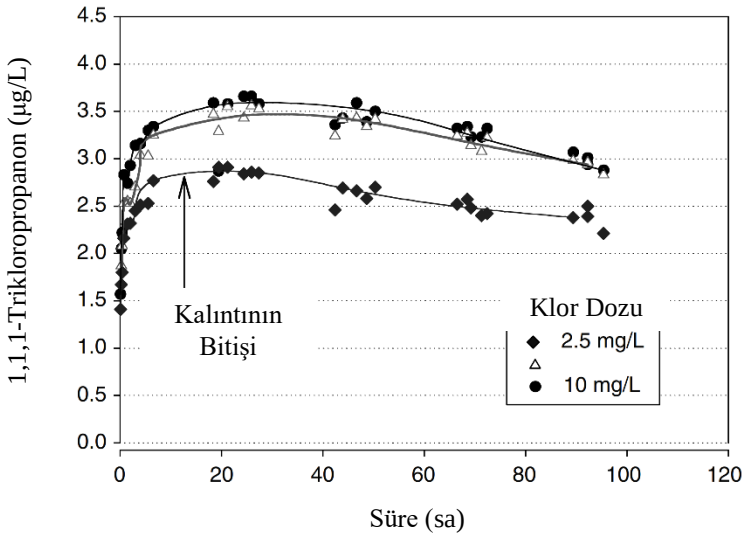
Ortamın pH değeri, bir çok yönden DYÜ oluşumunu etkilemektedir. Genelikle yüksek pH değerleri, yüksek seviyede THM oluşumuna sebep olmakta, dolayısıyla HAA ve Toplam Organik Halidleri (TOX) kapsayan diğer halojenli DYÜ'lerin oluşum oranı düşmektedir [64].

Birçok DYÜ, THM oluşturmak için hidroliz reaksiyonuna maruz kalmaktadır. Bu DYÜ'ler; trihalopropanonlar, trihaloasetonitriller, trihaloasetaldehitleri, trihalonitrometanol ve trihaloasetik asitler. Siyanojen halidler de ayni zamanda siyanat oluşturmak için hidroliz reaksiyonuna maruz kalmaktadır. Genel olarak, pH değerinin artması hidroliz reaksiyonlarının hızını arttırmaktadır. Bu nedenle pH değerinin artmasıyla çoğu DYÜ hidrolize uğrayarak oluşumları azalmaktadır. THM, tipik bir hidroliz ürünü olduğu için pH'ın artması bunların oluşumunuda arttırmaktadır.

THM ve HAA oluşumu üzerine pH etkisi, DYÜ öncülerinden birisi olan Propan ile açıklanabilmektedir. Pentakloropropan hidrolizi sonucu dikloroasetik asit oluşmaktadır. Yüksek pH değerlerinde, trikloropropanonun hidrolizi önemli ölçüde pentakloropropan ve dikloroasetik asit oluşumunu azaltmaktadır. Düşük pH değerlerinde, hidroliz reaksiyon hızının yavaşlığına bağlı olarak, trikloropropan, pentakloropropana oksitlenmekte, buda dikloroasetik asit oluşumu ile sonuçlanmaktadır.

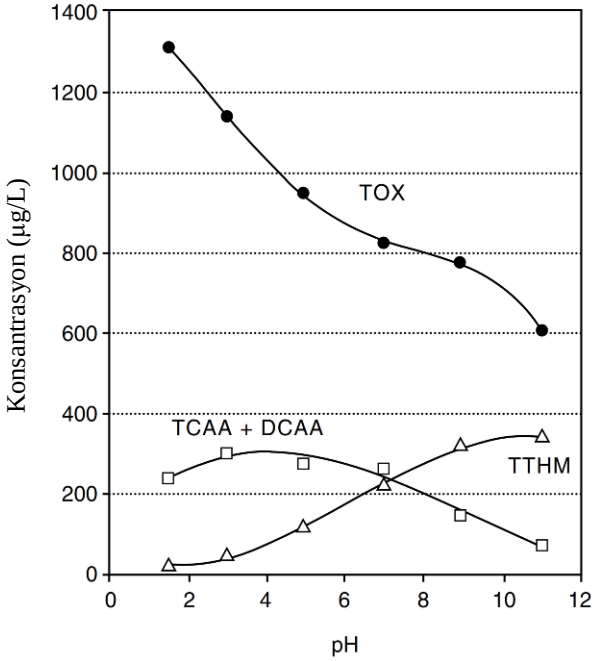


Şekil 2.15: Dikloropropanon oluşumuna klorlama süresinin etkisi.



Şekil 2.16: Trikloropropanon oluşumuna reaksiyon süresinin etkisi.

pH, klor türlerini etkileyebilmektedir. Düşük pH değerlerinde, baskın klor türü HClO olup, yüksek pH değerlerinde baskın klor türü ClO^- olmaktadır. Hipoklorit (ClO^-) ve siyanojen halidler arasındaki reaksiyon sonucu klor, yüksek pH değerlerinde CNCl ve $CNBr^-$ konsantrasyonlarını önemli ölçüde azaltmaktadır.



Şekil 2.17: pH'a bağlı olarak klorlama yan ürünlerinin oluşumu.

Genel olarak düşük pH değerlerinde HAA, trihaloasetaldehit, trihalopropanlar ve siyanojen halidler yüksek pH değerlerinde ise THM oluşumu artmaktadır.

2.5.2.5 Bromürün etkisi

Bir inorganik iyon olan bromür direk olarak DOM ile reaksiyona girmemektedir. Bununla birlikte, inorganik bromür klor ya da ozon vasıtasıyla pH değerine bağlı olarak hipobromus asit ya da hipoklorite okside olabilmektedir. Hipokloröz asit ve hipoklorit gibi hem hipobromus asit hemde hipobromit bromlu DYÜ oluşturmak üzere DOM ile reaksiyona girmektedir. Genel olarak, brom klordan daha reaktiftir ve klordan daha önce DOM ile reaksiyona girmektedir. Bromür içeren sularda klorlama ve ozonlamaya bağlı olarak bromlu DYÜ'ler oluşmaktadır. Brom, klor ile öncelikli reaksiyona girdiğinden klorlu DYÜ türlerinin oluşumu azalmaktadır. DYÜ'lerin oluşumunda bromür etkilerini inceleyen birçok çalışma yapılmıştır. THM, HAA ve siyanojen halidler üzerine bromürün etkileri sırasıyla Şekil 2.18-2.20'de gösterilmiştir [59].

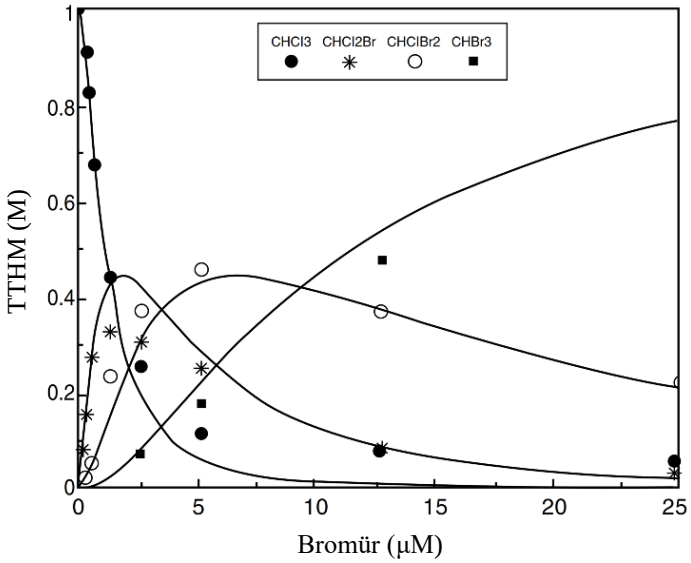
Şekil 2.20'de görüldüğü üzere su içinde inorganik bromür artışı siyanojen klorürün ve siyanojen bromürün toplam konsantrasyonu üzerinde çok az bir etkiye sahiptir [65]. Ayrıca trihaloasetik asit toplam konsantrasyonunun özellikle yüksek pH değerlerinde yüksek bromür seviyelerinde daha düşük olduğu tahmin edilmektedir. Bu özellikle bromlu THM oluşturmak için hidroliz reaksiyonuna uğrayan tribromoasetik asit gibi bromlu trihaloasetik asitlerin kararsızlığından kaynaklanmaktadır. Bromür seviyesi

arttıkça birçok bromlu DYÜ'lerin tipik hidroliz ara ürünü olan THM'lerin molar konsantrasyonu da artmaktadır.

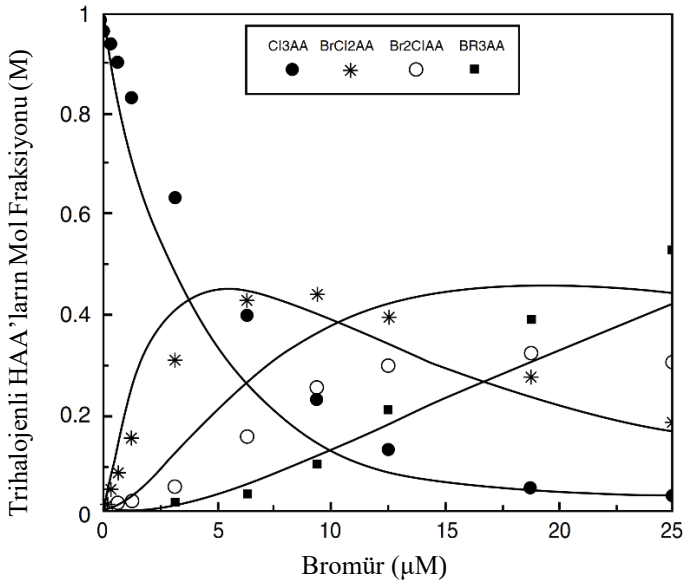
Bununla birlikte, bromun (80 g/mol) kütlesi klordan (35.5 g/mol) daha ağır olduğu için bromoform konsantrasyonu klorform konsantrasyonunda iki kat daha fazla olmaktadır. Bu nedenle aynı klorlama koşulları altında bromür konsantrasyonunun artmasıyla dört THM'nin oluşumuda artabilmektedir. THM'ler, Birleşik Devlet Çevre Koruma Kurumu tarafından Aşama 1 Dezenfektan ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DDYÜ) Yönetmeliği altında düzenlenmiştir. Bromür seviyesindeki artış klorlu HAA oluşumunu azaltırken bromlu HAA oluşumunu arttırmaktadır. Bromlu trihaloasetik asitler ve bromokloroasetik asitler halen DDYÜ yönetmeliğinde düzenlenme altına alınmamışlardır. Genellikle, bromür seviyesinin artmasıyla Aşama 1 DDYÜ Kuralı altında düzenlenen beş HAA'in seviyesi azalmaktadır.

2.5.3 Arıtılmış sularda DYÜ oluşumunun değerlendirilmesi

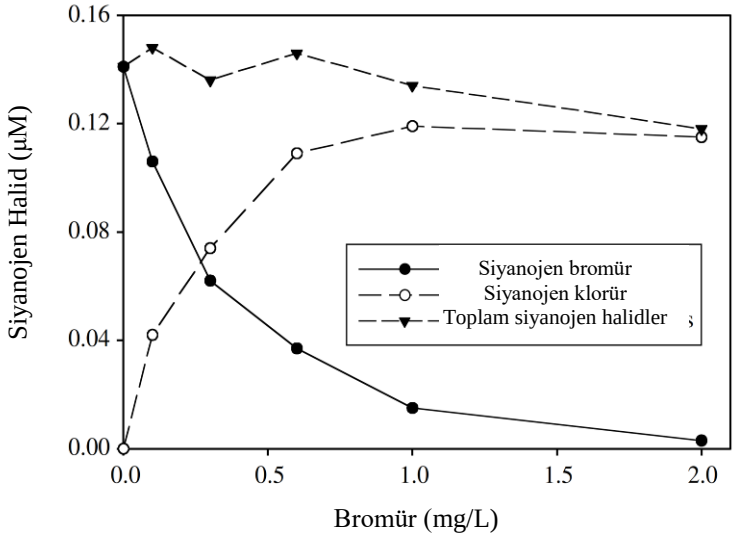
Arıtılmış sularda ve dağıtım sistemlerinde DYÜ'lerin oluşumunu kontrol etmek için DYÜ öncülerinin ya da Organik Karbon İçeriğinin (DOM, TOK, ÇOK) analiz edilmesine gereksinim vardır. Sadece organik karbon içeriğinin analiz edilmesiyle DYÜ giderimi hakkında kesin bilgi sahibi olunamaz. DOM fraksiyonu ve kökeni önemli ölçüde DYÜ oluşumunu etkilemektedir. DOM kontrolünün temel amacı DYÜ oluşumunu kontrol etmektir, bu yüzden DOM analizine göre DYÜ analizi daha önemlidir. Bu amaçla yaygın olarak üç adet standart test metodu kullanılmaktadır. Bunlar oluşum potansiyeli (OP) testi, dağıtım sistemi simülasyon (DSS) testi ve üniform oluşum koşulları (ÜOK) testidir.



Şekil 2.18: Trihalometan oluşumuna bromürün etkileri.



Şekil 2.19: Trihaloasetik asit oluşumuna bromürün etkileri.



Şekil 2.20: Siyanojen halidlerin oluşumuna bromürün etkileri.

2.5.3.1 Oluşum potansiyeli testi

Dezenfeksiyon Yan Ürünü Oluşum Potansiyeli (DYÜOP) testi, DYÜ öncülerinden ziyade arıtılmış sularda DYÜ'lerin oluşumunu değerlendirmek için bir işlemdir. Bu testte, ihtiyaç fazlası klor maksimum DYÜ oluşumunu sağlamak için ilave edilmektedir. Test koşulları genellikle standardize edilmiştir. THMOP analizi için, Standart Metot 5710B'de belirtilen standart reaksiyon koşulları Çizelge 2.6'da listelenmiştir [66]. Toplam THM'ler test sırasında yada giriş ve çıkış konsantrasyonları arasındaki farka bağlı olarak yada, THMOP'ye göre belirlenmektedir. Numuneler, aynı zamanda HAA oluşumu potansiyelinin (HAAOP) ve diğer DYÜ oluşumu potansiyellerinin belirlenmesi için de kullanılabilmektedir.

DYÜ oluşum potansiyeli testi için 20 mg/L klor dozu, 3 günlük inkübasyon süresi ve 20 °C sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir. Uzun inkübasyon sürelerinde THM oluşumu ya da THMOP artmakta, kısa inkübasyon sürelerinde ise THMOP azalmaktadır. Ortama 3 mg/L'den fazla kalıntı klor kalacak şekilde klor ilavesi yapılmakta, bu dozun üstündeki kalıntı klor değişimleri THM oluşumunu çok fazla etkilememektedir. Yüksek pH değerlerinde inkübasyon sonucunda THMOP artmakta, HAAOP ise azalmaktadır.
Bununla birlikte, oluşum potansiyeli testi sırasında oluşan DYÜ'lerin seviyesi, arıtılmış sularda veya dağıtım sistemlerinde ölçülenlere göre önemli ölçüde farklı olabilmektedir. Fazla klor dozu ve uzun inkübasyon süresi sonucunda THM ve HAA gibi DYÜ'lerin seviyesi arıtılmış sularda ve dağıtım sistemlerinde ölçülenlere nazaran çok daha yüksektir. Çünkü testte yüksek dozda klor kullanılmasından dolayı genel olarak klorlanmış DYÜ'lerin seviyeleri arıtılmış sulardakine göre çok daha yüksektir. Test sırasında brom/klor oranının düşük olmasından dolayı testte oluşan bromlu DYÜ seviyeleri, arıtılmış sulara göre çok daha düşük olabilmektedir.
DYÜOP testi DYÜ öncülerini değerlendirmek için iyi bir analiz yöntemidir. Bu test, su arıtma süreçlerinin DYÜ öncüsü giderimi üzerine etkilerini değerlendirmek için mükemmel bir araçtır. Tüm reaksiyon koşulları genellikle standardize edildiğinden, oluşum potansiyeli testi de laboratuvar sistemlerinin veya laboratuvar sistem sonuçlarının karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır. DYÜOP sonuçları, gerçek klorlama koşulları altında DYÜ oluşumunu tahmin etmek için kullanılamaz. Oluşum potansiyeli testi, gerçek koşullar altında arıtma proseslerinin DYÜ oluşumunu nasıl etkilediğini değerlendirmek için kullanılamaz.

2.5.3.2 Dağıtım sistemi simülasyon testi

Dağıtım sistemi simülasyon testi gerçek dağıtım sistemlerinde DYÜ oluşumunu tahmin etmek için geliştirilmiştir [67]. Bu teste, gerçek dağıtım sistemlerinde belirlenen pH, sıcaklık ve süre gibi ortam koşulları aynen kullanılmaktadır. Test iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Büyük çaplı (gerçek) ya da pilot ölçekli arıtma ünitelerinden klorlama sonrası numuneler toplanarak laboratuvar koşullarında saklanıp DYÜ analizi gerçekleştirilmektedir. Laboratuvar ölçekli yapılan çalışmalarda reaksiyon koşulları gerçek dağıtım sistemlerini temsil etmesi için ayarlanmalıdır. pH kontrolü için bir pH-tamponu gerekli olabilmektedir. İnkübasyondan sonra örneklerde DYÜ analizi gerçekleştirilmektedir. Son ürünlerden oluşan DYÜ'lerin konsantrasyonu, inkübasyon

öncesi DYÜ konsantrasyonu ve inkübasyon sırasında oluşan DYÜ konsantrasyonunun toplamına eşittir ve bu dağıtım sistemlerinde oluşan DYÜ'leri simüle etmektedir.

Çizelge 2.6: THM oluşum potansiyeli için standart reaksiyon koşulları.

İnkübasyon süresi	7 gün
İnkübasyon sıcaklığı	25 ± 2 °C
Kalıntı Klor$_{7GÜN}$	3-5 mg/L
pH	7.0 ± 0.2
pH Tamponu	Fosfat

DSS sonuçları, arıtılmış suların mevzuata uygunluğunu değerlendirmek için kullanılmaktadır. Sonuçlar aynı zamanda arıtma tesisi proseslerine yapılacak ekleme, çıkarma veya değiştirme işlemlerinin DYÜ oluşumuna etkilerini değerlendirmek üzere de kullanılabilmektedir. Simüle dağıtım sistemi testlerinde genellikle düşük giriş yada kalıntı klor dozları kullanılmaktadır, buda simüle dağıtım sisteminde oluşan DYÜ konsatrasyonunun DYÜOP'den çok daha düşük seviyede olmasına neden olmaktadır. Dezenfeksiyon koşulları sistemden sisteme değişmekte bu yüzden çeşitli sistemler ya da laboratuvarlarda gerçekleştirilen DSS'ler ile DYÜ'lerin karşılaştırılması mümkün olmamaktadır. Aynı sistemde, mevsime bağlı su sıcaklığının değişimi önemli ölçüde DYÜ öncüsü giderim verimliliğin tespit edilmesini kısıtlayabilmektedir. Dağıtım sistemlerinde bazı DYÜ'lerin biyolojik bozunmaya uğraması nedeniyle simüle dağıtım sisteminde oluşturulan HAA ve diğer biyobozundurulabilir DYÜ'ler gerçek dağıtım sistemlerine göre çok daha fazla olabilmektedir.

2.5.3.3 Üniform oluşum koşulları testi

DYÜ oluşum testi ile karşılaştırıldığında, üniform oluşum koşulları testi arıtılmış sularda DYÜ oluşumunu daha iyi taklit etmek için geliştirilmiştir. Simüle dağıtım sistemi testinde oluşan DYÜ'lerin aksine, üniform oluşum koşulları testinde çeşitli sistemler, laboratuvarlar ve mevsimlerin karşılaştırılabildiği standart koşullar kullanılmaktadır [68]. Üniform oluşum koşulları için standart koşullar Çizelge 2.7'de listelenmiştir.

Çizelge 2.7: Üniform oluşum potansiyeli testi için koşullar.

İnkübasyon süresi	24 ± 1 Saat
İnkübasyon sıcaklığı	20 ± 1 °C
Kalıntı Klor$_{24SAAT}$	1.0 ± 0.4 mg/L
pH	8.0 ± 0.2
pH Tamponu	Borat

Üniform oluşum koşulları altında, DYÜ türleşmesi ve konsantrasyonu gerçek klorlama koşullarına çok daha yakındır. Üniform oluşum koşulları altında klor dozu değişiminin DYÜ oluşumuna etkisi sınırlıdır.

Benzer koşullar altında gerçekleştirilen üniform oluşum koşulları testi farklı sularda DYÜ oluşumunu karşılaştırmak için kullanılabilmektedir. Test ayrıca çeşitli arıtma işlemlerinden sonra DYÜ oluşumunu karşılaştırmak ve DYÜ öncülerinin mevsimsel değişkenliğini değerlendirmek için de kullanılabilmektedir [68]. Üniform oluşum koşulları ABD dağıtım sistemlerindeki ortalama ortam koşullarını temsil etmektedir.

2.6 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Analizi Ve Verilerin Yorumlanması

1970'lerde klorlanmış içme sularında kloroform tespiti için, trihalometan, haloasetik asit ve diğer organik ve inorganik dezenfeksiyon yan ürünlerinin analizi için pek çok analiz yöntemi geliştirilmiştir. Arıtılmış sularda DYÜ'leri izlemek için USEPA tarafından Bilgi Toplama Kuralı ve Dezenfektan ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Yönetmeliği altında onaylanan yöntemler kullanılmaktadır [42, 56].

2.6.1 Dezenfeksiyon yan ürünleri için onaylanmış analiz yöntemleri

Onaylanmış yöntemler kavramı, ICR geliştirilirken başlatılmıştır. ICR öncesi THM harici DYÜ'lerin izlenebilirliği için sertifikalandırılmamış yöntemler kullanılmaktaydı. Buna ek olarak birçok DYÜ analiz yöntemi gelişimin ilk aşamalarındaydı. Birçok ülkede THM hariç DYÜ'ler için sertifikalandırılmış laboratuvar bulunmamaktaydı. Bu kısıtlamalar nedeniyle ICR'nin yayımlanmasından önce birçok ülkede metodlar ve laboratuvarlar sertifikalandırılamamıştır. Laboratuvarlarda DYÜ analizi yapmanın mümkün olmasını sağlamak için onaylanmış yöntemler ve onaylı laboratuvar kavramları önerilmiştir. Bu öneriye göre, onaylanan yöntemler US EPA tarafından yayınlanmıştır. ICR izlenebilirliği altında laboratuvar onayları US EPA tarafından yapılmaktadır.

D-DYÜ yönetmeliğe göre onaylanmış yöntemler tekrar kullanılmıştır. DDYÜ Kural altındaki yöntemlerin çoğu ICR altındaki yöntemleri ile aynıdır [42, 56]. DYÜ'lerin dört grubu için onaylanmış metotlar Çizelge 2.8'de sıralanmıştır.

Çizelge 2.8: Onaylı DYÜ analiz yöntemleri.

DYÜ'ler	Onaylı Analitik Yöntemler
THM	EPA Metot 502.2 [69], EPA Metot 524.2 [69], ve EPA Metot 551.1 [69]
HAA	EPA Metot 552.1 [69], EPA Metot 552.2 [69], ve Standart Metot 6251B [70]
Klorit (ClO_2^-)	EPA Metot 300.0 [71] and EPA Metot 300.1 [72]
Bromat	EPA Method 300.1 [72]

2.6.1.1 Trihalometanlar

Analitik yöntemler, klorlu içme sularında kloroformların keşifi için kritik bir rol oynamaktadır. Bu keşiften önce, iki zenginleştirme yöntemi; karbon adsorpsiyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu sucul fazdaki organik maddelerin analizi için kullanılmıştır [44]. Granül karbon adsropsiyonunu takiben kloroform kullanırak desorpsiyon yapılan ilk yöntemle kloroform tespiti yapılamamıştır. İkinci yöntem, buharlaştırmanın kullanıldığı sıvı-sıvı ekstraksiyonu içermektedir. Kloroformun uçucu bir organik olduğu ve ekstraktsiyon sırasında kaybolduğu için bu yöntemle de kloroform tespit edilememiştir. Rook, headspace ayırma yöntemi ve aktif silica ile zenginleştirmeyi içeren Headspace analitik yöntemini kullanarak gaz kromatografisi (GC) cihazında okuttuğu klorlanmış su örneklerinde geniş kloform piklerini görmeyi başarmıştır [73]. 1974 yılında, içme suyunda klor ve doğal organik madde arasındaki reaksiyonun bir ürünü olarak kloroform oluşumu rapor edilmiştir [15].

THM'ler, klorlanmış sularda oluşan organik DYÜ'lerin iki ana grubundan biridir. Dört tipik THM vardır; triklorometan (kloroform), bromodiklorometan, klorodibromometan ve tribromometan (bromoform). Diğer iyotlu THM'ler yüksek iyot içeriğine sahip sularda (tuzlu su ve deniz suyu) gözlenmiştir. Büyük endişelerden biri iyotlu THM'lerin neden olduğu tıbbi koku olmuştur. İyotlu THM'lerin içme sularında yaygın olarak tespit edilemediğinden dolayı, THM terimi genel olarak yukarıda sözü edilen dört THM'yi nitelendirmektedir. D-DYÜ Yönetmeliğinde [42] THM'ler için maksimum kirletici seviyesi olarak 80 µg/L belirlenmiştir. Şu anda, THM için üç onaylı analitik yöntem vardır [42]. EPA 502.2 ve 524.2'de numune hazırlığı purge and trap ünitesi ile gerçekleşir ve numune, analiz için GC'ye enjekte edilmektedir [74]. THM tespiti için, EPA 502.2 fotoiyonizör ve elektrolitik iletkenlik dedektörü kullanmakta, EPA 524.2 ise kütle spektrometresi kullanılmaktadır.

EPA 551.1'de metil tert-bütil eter (MTBE) çözücüsünün kullanıldığı mikro sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile numuneler hazırlanmakta ve GC/elektron yakalama

dedektörü (ECD) ile analiz edilmektedir [74]. THM'lere ek olarak haloasetonitriller, kloralhidrat, kloropikrin ve kloropropanonları izlemek için de EPA 551.1 kullanılmaktadır. EPA 551.1, 8 adet klorlu çözücüyü ve 16 halojenli pestisit/herbisit analiz etmek için kullanılabilmektedir.

EPA 551 ile karşılaştırıldığında, EPA 551.1'de birkaç önemli değişiklik vardır [69]. Değişikliklerden biri tuz ekstraksiyonudur. EPA 551'de sodyum klorür kullanılmıştır. Çok kararsız olan bromür, doğal organik madde ve bakiye klorla reaksiyona girer bu nedenle sodyum klorür yüksek seviyede bromlu DYÜ oluşumuna sebep olurken diğer DYÜ'ler içinde girişime sebep olmaktadır [75]. EPA 551.1'de ise ekstraksiyon tuzu olarak sodyum sülfat kullanılmaktadır. Kloralhidrat analiz edilmeyecekse EPA 551.1'de alternatif bir çözücü seçeneği olan pentan kullanılabilmektedir.

Standart metodlarda THM için üç analitik yöntem listelenmiştir [42]. Bunlar SM 6232B, 6232C ve 6232D'dir. SM 6232B, sıvı-sıvı ekstrasyonunda ekstraksiyon solventi olarak pentanın ve elektron yakalama dedektörünün kullanıldığı gaz kromatografik bir yöntemdir. Bu metot, EPA 551.1 ile benzerdir. SM 6232C, "Purge and Trap"lı GC/MS yöntemi hemen hemen EPA 524.2 ile aynıdır. SM 6232D, purge and trap'lı GC yöntemi hemen hemen EPA 502.2 ile aynıdır. D-DYÜ Yönetmeliği kapsamında bu üç standart yöntem onaylı yöntemler olarak sayılmamıştır. Birkaç farklı analitik yöntem geliştirilmektedir. Bu yöntemler, çeşitli örnek hazırlama tekniklerini kullanır; headspace, katı-faz-mikro-ekstraksiyonu (SPME), doğrudan sulu enjeksiyon. GC/ECD bu numuneler analizi için daha sık kullanılmaktadır.

Uçucu organik maddelerin yönetmeliklere göre uygunluğu analiz edilecekse EPA 502.2 ve EPA 524.2 tavsiye edilmektedir. Eğer numuneler, DYÜ oluşumu ve kontrolü için analiz edilecekse EPA 551.1 kullanılmalıdır. EPA 551,1, THM'lere ek olarak diğer DYÜ'ler hakkında da bilgi sağlamaktadır.

2.6.1.2 Haloasetik Asitler

HAA, klorlu sularda oluşan organik DYÜ'lerin diğer önemli grubudur. Tıpkı THM'ler gibi HAA'lar da doğal organik madde ve klor arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. THM'lerden sonra HAA'ların saptanması için metotlar geliştirilmiştir. HAA'lar nispeten uçucu olmayan ve hidrofilik organik bileşiklerdir. Bu özellikleri nedeniyle özellikle nötral pH'larda purge and trap, headspace ve sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemleriyle HAA'ların ayrımı daha kısıtlıdır. Buna ek olarak, bu asitler kolaylıkla

ayrılıp ve GC/ECD ile tespit edilemez. GC/ECD ile analizleri için bu asitlerin kimyasal olarak metil esterlerine veya metillenmiş HAA'lara dönüştürülmeleri gerekmektedir.

9 adet tipik HAA vardır. Bunlar; monokloroasetik asit (CLAA), monobromoasetik asitler (BrAA), dikloroasetik asit (Cl_2AA), bromokloroasetik asit (BrClAA), dibromoasetik asit (Br_2AA), trikloroasetik asit (Cl_3AA), bromodikloroasetik asit ($BrCl_2AA$), klorodibromoasetik asit ($ClBr_2AA$), tribromoasetik asit (Br_3AA). . D-DYÜ yönetmeliği 1.Aşama ile CLAA, BrAA, Cl_2AA, Br_2AA ve Cl_3AA içeren 5 adet HAA için maksimum kirletici seviyesi 60 µg/L olarak belirlenmiştir [42].

HAA analizi için üç onaylı yöntem kullanılmaktadır; EPA 552.1, 552.2 ve SM 6251B [42]. Her üç yöntemde de numune ekstraksiyonu, metilasyon ve GC/ ECD kullanılmaktadır. EPA 552.2 ve SM 6251B asidik şartlar altında MTBE ile mikro sıvı-sıvı ekstraksiyonunu kullanılmaktadır [42, 74]. Sodyum sülfat ve sülfürik asit ekstraksiyon verimliliğini arttırmak için örneklere ilave edilmektedir. EPA 552.1'de iyon değiştirici reçineler ile katı faz ekstraksiyonu kullanılmaktadır [69]. SM 6251B, HAA metilasyonu için yaygın bir metilleme reaktifi olan diazometanı kullanılmaktadır. EPA 552.1 ve 552.2'de kullanılan diazometanın tehlikeli olması nedeniyle asidik metanol ile değiştirilmiştir. Kapiler GC/ECD her üç yöntemde de kullanılmaktadır. Yüksek seviyede sülfat ve klorür içeren sularda EPA 552.1 düşük ekstraskyon verimliliğine sahip olduğu için EPA 552.2 ya da SM 6251 B'nin kullanılması önerilmektedir.

Diazometan ve asidik methanol, HAA metilasyonu için kullanılan kimyasal seçeneklerinden ikisidir. Diazometan taze hazırlanmış olmalıdır. Diazometan konsantrasyonu, çözeltinin renginden kontrol edilebilmektedir. Diazometan ve asidik metanolün her ikisininde özellikle trihaloasetik asit gibi HAA'ların metilasyonu için yetersiz olduğu birçok laboratuvar tarafından bildirilmiştir [76, 77]. HAA'ların yetersiz metilasyonundan kaynaklanan hatayı gidermek için her bir HAA örnek grubu için ayrı kalibrasyon eğrisinin hazırlanması önerilmektedir.

Geliştirilmiş EPA 552.2 ya da 552.3 halen geliştirilmektedir [78]. Bu yöntemler trihaloasetik asitlerin eksik metilasyonunu gidermek için asidik metanol hacminin artırılması ve metilasyon sıcaklığının arttırılması gibi iki büyük değişiklik içermektedir. İlk değişiklikte asidik methanol hacminin MTBE ekstraksiyon hacmine oranı arttırılmıştır. İkinci değişiklikte daha yüksek metilasyon sıcaklığı denenmiştir. MTBE'nin düşük kaynama noktasına bağlı olarak başka bir ekstraksiyon solventi olan tert-amil metil eter (TAME)'nin kullanılması metotta belirtilmiştir.

Metilasyon olmadan HAA'ların doğrudan analizi için iki yöntem bildirilmiştir. Birinde iyon kromatografisi, diğerinde ise kapiler elektroforez kullanılmaktadır [79, 80]. Ne örnek ekstraksiyon nede HAA metilasyonu her iki yöntemde de gerekli değildir. Her iki metotda, mg/L seviyesindeki HAA'ları yüksek hızda (10 ila 20 dakika) analiz etme için kullanılabilmektedir. Ancak her iki yöntemde zaman alıcı ve örnek hazırlaması zahmetlidir.

2.6.1.3 Bromat ve Klorit

Bromat, yüksek seviyede bromür içeren sularda bir ozonlama yan ürünüdür. Klorit, klor dioksit parçalanma yan ürünüdür. Mevcut DDYÜ Yönetmeliğinde bromat için maksimum kirletici seviyesi olarak 10 µg/L ve klorit içinse 1 mg/L belirlenmiştir [42]. Klorit analizi için EPA 300.0 ve 300.1 yöntemleri onaylıdır [42, 71, 72]. Her iki metotta iyon kromatografik ayıırma, basınçlandırma ve iletkenlik tespiti prensiplerine dayanmaktadır. Bromat analizi için sadece EPA 300.1 onaylanmıştır çünkü EPA 300.0, µg/L seviyesindeki konsantrasyonları belirlemede yeterince hassas değildir. Yüksek kapasiteli iyon kromatografi kolonu içeren EPA 300.1, kromatografik çözünürlüğü arttırmakta ve klorür gibi ortak anyonlarından kromatografik girişimlerini en aza indirmektedir. Eskimiş koruyucu ve analitik kolonlarda baseline düzensizleşir, çözünürlük düşer ve hassasiyet kötüleşir [18]. Çözünürlüğün dikkatlice izlenmesi gerekir ve çözünürlük bozulmaya başladığında kolon hemen değiştirilmelidir. Arıtma tesislerinde günlük rutin klorit analizleri için amperometrik titrasyon yöntemi olan SM 4500-ClO_2 E kullanılabilmektedir. Bununla birlikte, klorit seviyesinin yönetmeliklere uygunluğu için yapılan analizlerinde iyon kromatografisi kullanılmalıdır.

2.6.2 Tipik analitik problemler

Sağlık risklerinin kontrolü, yönetmeliklere uygunluğunun tespiti, arıtma proseslerinin dizaynı ve işletilmesi için DYÜ'lerin izlenebilirliği kritiktir. DYÜ analizi karmaşıklığı nedeniyle elde edilen analitik verilerin bütünlüğünün değerlendirilmesi su kalite mühendisleri ve kimyacılar için zordur. Bazı analitik problemler analitik yöntemlerle ilişkilidir, bazıları ise analitik laboratuvarlarda yapılan yanlış uygulamalarla ile ilişkilidir. DYÜ'lerin kararlıllığı hakkında çok az bilgi olduğu için uygun bir örnek koruma yöntemi seçmek zor bir iştir.

2.6.2.1 Bromür kirliliği

Bromlu DYÜ'ler bromür içeren sularda oluşmaktadır. Bromür seviyesinin artması bromlu DYÜ'lerin oluşumunu arttırmaktadır. Düşük konsantrasyonda bromür içeren sularda, bromlu DYÜ oluşumu önemsizdir. Içme sularında bromür konsantrasyonu 0.0-0.5 mg/L arasında değişmektedir.

Genellikle sodyum klorür sıvı-sıvı ayırma verimliliğini arttırmak için ekstraksiyon tuzu olarak kullanılır çünkü sodyum klorür suda kolaylıkla çözünebilmektedir. Sodyum klorür kullanıldığında bromür kirliliği meydana gelmektedir. Reaktif saflıkta sodyum klorür yüksek seviyede inorganik bromür içermektedir (Ağırlıkça %0,005-0,010). 4 g sodyum klorür eklenen 30 mL su örneklerinde 7-13 mg/L bromür görülebilmektedir. Kalıntı klor içeren örneklerde klor düzgün giderilse, teorik olarak bromür seviyesindeki hızlı artışlar bromlu DYÜ oluşumunu etkilememektedir. Bununla birlikte, serbest ya da bağlı klor formları içeren numunelerde sodyum klorürün kullanılması bromlu DYÜ'lerin seviyesini önemli ölçüde artırabilmektedir [69].

Örneklerin ekstraksiyonu sırasında yüksek düzeyde bromür içeren sodyum klorürün kullanılması genel olarak sadece tribromometan, bromoasetik asit, dibromoasetik asit, tribromoasetik asit, dibromoasetonitril ve siyanojen bromür gibi bromlu türlerin konsantrasyonunu etkilemketedir. Bu tipteki veriler kolaylıkla tespit edilebilir. Bu tipteki numunelerde klorlu DYÜ'lerin ve bromlu DYÜ'lerin seviyesi karışık bromoklorlu DYÜ'lerin seviyesinden daha yüksektir (örneğin, bromodikloroethane, klor ve bromokloroasetik asit).

EPA 551'de ekstraksiyon tuzu olarak sodyum klorür kullanılmaktadır [69]. 1995 öncesinde EPA 551 ile analiz edilmiş birçok DYÜ verisi potansiyel olarak bromür bulaşmasına maruz kalmıştır. EPA 552.2 ve diğer metotları kullanan bazı laboratuvarlar da sodyum sülfat yerine sodyum klorür kullanılmaktadır. Bu değişiklik bromür kirlenmesine neden olabilmektedir.

2.6.2.2 Kloroform kirliliği

Ekstraksiyon çözücüsü metil tert-butil eter (MTBE)'nin kloroform içermesi THM analizleri için ortak bir sorundur. Bu kirlenme, kloroform için hazırlanan kalibrasyon eğrisini etkileyebilir ve kloroform analizlerinde girişime sebep olabilmektedir. Çözücüyü saflaştırmak için iki yol vardır. Birincisi damıtma ve başka granül aktif karbonla adsorpsiyondur. Damıtma çözücünün saflaştırılması için etkili bir yöntemdir.

Damıtma işlemi, uçucu olan MTBE'nin ısıtmasıyla gerçekleştirildiği için deneyimli bir kimyager tarafından yürütülmesi gerekmektedir. Karbon adsorpsiyonu sırasında çözücü içine başka kirleticiler ve karbon kalıntıları karışabilmektedir.
Kloroform kirlenmesini önlemek için iki yaklaşım önerilmektedir. Biri yüksek saflıkta MTBE tercih etmek, diğeri ise pentan gibi farklı bir çözücü tercih etmektir. Pentan, kloral hidrat ve diğer trihaloasetaldehitlerin analizinde kullanılamamaktadır.

2.6.2.3 Yetersiz metilasyon

HAA'ların kendi metil esterlerine tam olarak dönüştürülebilmesi analiz verilerin hassasiyet ve doğruluğunu sağlamak için anahtar rol oynamaktadır. Hem asidik metanol hem de diazometan derivitizasyonu prosedürlerinde metilasyonun yetersiz olduğu bildirilmiştir [76, 77]. Diazometan derivitizasyonu prosedüründe kullanılan MTBE ekstrakları yüksek miktarda su içermektedir. Magnezyum sülfat ile kurutulmuş MTBE ekstraktı özellikle trihaloasetik asitlerin metilasyon verimliliğini arttırabilmektedir. Asidik metanol derivitizasyon prosedüründe yetersiz asidik methanol kullanılması metilasyonun eksik kalmasına yol açmaktadır. Trihaloasetik asitlerin metilasyon verimliliği, asidik metanol ile MTBE arasındaki oran artırılarak geliştirilebilmektedir. Bu gelişme ile EPA 552.3'ün kabul edilmesi muhtemeldir [78].

2.6.2.4 Numune bozunması

Birçok faktör numunelerin bozunmasında etkilidir. DYÜ'ler hidroliz, dehalojenasyon, oksidasyon, klorinasyon ve biyobozunma dahil olmak üzere birçok bozunma reaksiyonuna maruz kalabilmektedir. DYÜ örneklerini düzgün saklamak, bozunma reaksiyonlarını anlamak için önemlidir.
Trihalojenli DYÜ'lerin hidrolizi THM'lerin oluşumuna neden olabilmektedir. Bu hidroliz reaksiyonları trihaloasetonitriller, trihaloasetonlar, bromlu trihaloasetaldehidlerin yanı sıra THM'lerin kantifikasyonunu etkileyebilmektedir. Düşük pH ve düşük sıcaklık koşulları bu reaksiyonların çoğunu yavaşlatabilmekte veya önleyebilmektedir. İçme suyu örneklerindeki trihaloasetik asitlerin hidroliz ve halojenasyon reaksiyonları çok yavaştır. Bununla birlikte, haloasetik asitler özellikle oda sıcaklığında hızlıca biyolojik olarak ayrışabilmektedir. HAA örneklerini korumak için bakiye klor veya asidik koşullar gerekli olabilmektedir.
Kloralhidrat ya da trikloroasetaldehit hidratların hidrolizi çok yavaştır ve ihmal edilebilmektedir. Ortamda kloraminlerin varlığında, kloralhidrat ve bromlu benzerleri

bozunma reaksiyonlarına maruz kalmaktadırlar. Bu nedenle, kloralhidrat ve bromlu benzerlerini analiz etmek için amonyum klorür kullanılamaz.

2.6.2.5 Analitik ürünler

Analitik safsızlıklar, DYÜ analizleri için tipik girişim kaynaklarıdır. Birçok eser madde, ekstraksiyon çözücüsünün safsızlık ürünüdür. Klorinlerin ya da oksidantların bu çözücüler ile temas etmesi halinde benzersiz ürünler oluşabilmektedir. Birçok klorlu sikloheksen türevi, bakiye klor ile diklorometan içindeki sikloheksen koruyucu maddesinin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [81]. Amonyum klorür ile serbest kloru bağlı klora dönüştürmek safsızlık ürünlerinin oluşumuna engel olamaz. Yüsek bromür içeriğine sahip sular bromlu eserler oluşturulabilmektedir. Bir brom çözeltisinin MTBE ile ekstraksiyonu sonucu ekstrak içerisinde bir dizi bromlu ürün tespit edilmiştir [82]. Bu ürünlerden üç tanesi bromoaseton, 1-bromo-2-metil-2-propanol ve 3- bromo-2-metil-2-butanol olarak tanımlanabilmektedir. Halojenli ürünler MTBE, pentan ve dietil eter gibi klorlu, kloraminli ve bromlu çözücüler içinde gözlenmiştir. Bu ürünlerin birçoğunun yeni DYÜ'ler oluşturduğu bildirilmiştir.

Ekstraksiyon verimliliğini arttırmak için sodyum klorür tuzunun kullanılması, çeşitli bromlu ve iyotlu analitik ürünlerin oluşmasına sebep olabilmektedir. Bunların birçoğu belirlenememiştir. Gaz kromatogramlarında bu ürünlerin pikleri DYÜ pikleri ile üst üste örtüşmektedir buda DYÜ analizlerinde girişime sebep olmaktadır.

2.7 Doğal Organik Madde Giderim Yöntemleri

Bu bölümde sucul ortamdaki DOM'ların gideriminde etkili olan giderim yöntemleri incelenmiştir. Bunların arasında İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) geniş yer bulmaktadır. UV/H_2O_2, O_3/UV, UV/H_2O_2, TiO_2/UV, H_2O_2/Katalizör, Fenton, Foto Fenton ve ultrases gibi prosesleri kapsayan İOP'leri hakkında son yapılan çalışmalar ele alınmıştır.

İleri oksidasyon prosesleri ile DOM giderimi üzerine yapılan çalışmalar su kaynaklarının karakteristiği (organik madde miktarı ve içeriği) çok değişken olduğu için her zaman spesifiktir. Bu nedenle, sucul ortamdaki DOM karakterizasyonu İOP'lerin tasarımı ve optimizasyonunu zorlaştırmaktadır. Arıtılmış sulardaki DOM karakterizasyonunun dağıtım sistemine etkisi de mutlak belirlenmelidir. Bu nedenle, DYÜ ve DYÜOP ölçümleri İOP'nin uygunluğunu değerlendirirken önemlidir.

DOM ve diğer organik kirleticilerin giderimi için birçok oksidant, radrasyon ve katalizör kombinasyonu geliştirilmiştir (örn., O_3/H_2O_2, UV/H_2O_2, UV/O_3, UV/TiO_2, Fe^{+2}/H_2O_2, $Fe^{+2}/H_2O_2/UV$, vakum ultraviyole (VUV) radyasyon veya iyonlaştırıcı radyasyon). Bu prosesler yüksek reaktiviteye sahip OH• gibi ara ürünlerin oluşumunu içermektedir.

Literatürde yer alan ozon ve katalizör kombinasyonları ile ilgili çalışmalar ise genel olarak iki ana başlık altında toplanmıştır. Bunlardan birinci grupta yer alanlar ozonun bozunma reaksiyonlarını inceleyen çalışmalardır. İkinci grupta yer alan çalışmalar ise ozon/katalizör kombinasyonlarının uygulandığı sistemlerde kirleticilerin bozunma reaksiyonlarını inceleyen çalışmalardır. Bu çalışmalardan bir tanesinde Fe_3O_4-SiO_2-CeO_2 nanopartikülleri katalizörlüğünde ozonlama sistemiyle model kirletici olarak seçilen asetilsalisilik asitin (ASA) giderimi araştırmıştır. ASA giderimi üzerine katalitik ozonlama yüksek verimlilik göstermiştir dolayısıyla TOK giderimide göstermiştir. Fe_3O_4-SiO_2-CeO_2 nanopartikülleri katalizörlüğünde ozonlama sistemiyle 60 dk sonunda %81, Fe_3O_4-SiO_2 katalizörlüğünde ozonlama sistemiyle %66,1 ve sadece ozonlama ile %64,1 giderim verimi elde etmişlerdir. Fe_3O_4-SiO_2-CeO_2 partikülleri ozonun bozunmasını hızlandırmıştır. Yüsek giderim verimliliği gösteren Fe_3O_4-SiO_2-CeO_2 nanopartiküllerinin etkinliğinin yüzeysel reaksiyonlarla ilgili olduğu kanıtlanmıştır. Kütle spektrometresi donanımlı gaz kromatografi (GC/MS) cihazı ile ara parçalanma ürünlerini tespit ederek muhtemel ASA parçalanma mekanizmasını önermişlerdir [29].

Nie vd. (2010) yaptıkları çalışmada sodyum borohidrat tarafından demir sülfatın indirgenmesi ile Fe^0 nanoküreciklerini demir oksitle kaplamışlardır. Sentezlenen katalizör nötral pH'larda hidrojen peroksit (H_2O_2) ve UV varlığında hümik asit (HA) parçalanmasında yüksek verimlilik göstermiştir. Toplam organik karbon (TOK), UV_{254}, Geçirimli kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve GC/MS analizlerine sonucunda HA'in parçalanması aromatik fraksiyonun bozunarak hidrofilik fraksiyonun artmasıyla ve aromatik halkaların karbon dioksit (CO_2) ve küçük organik asitlere dönüşümü ile sonuçlanmıştır. HA parçalandıktan sonra oluşan yan ürünlerin klorla reaktivisinin düşük olduğunu ve dezenfeksiyon yan ürünü oluşturma potansiyelinin çok fazla azaldığını kanıtlamışlardır. Ayrıca, dezenfeksiyon yan ürünü oluşturma potasiyelinin TOK içeriğinden daha çok HA bozunmasıyla oluşan ara ürünlere bağlı olduğunu göstermişlerdir [83].

Erhayem ve Sohn (2014) yaptıkları çalışmada hümik ve fulvik asit içeren DOM'un nano-titanyum dioksit (TiO_2) yüzeyinde adsorpsiyon ile giderimini araştırmışlardır.

Çalışılan tüm koşullarda nano-TiO_2 üzerinde DOM adsorpsiyonu genel olarak hümik asit > DOM > fulvik asit sırasıyla olmuştur. En iyi DOM giderim verimliliği pH 7,8'de tek değerlikli iyonlara (sodyum ve potasyum) göre iki değerlikli iyonların (magnezyum ve kalsiyum) varlığında elde edilmiştir. Hümik asit, fulvik ve doğal organik maddenin nano-TiO_2 yüzeyinde adsorpsiyonu benzer olmasına rağmen yapısal farklılıklara bağlı olarak önemli değişiklikler gösterebilmektedir [28].

Wang vd. (2011) yaptıkları çalışmada doğal organik madde giderimi için Fe_3O_4 partikül yüzeyini meso-yapılandırılmış hibrid tabaka ile kaplayarak Mag-PCMA sentezlemişlerdir. Kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerde Mag-PCMA ile DOM adsorpsiyonu çalışılmıştır. pH 6-10 aralığında Mag-PCMA ile DOM adsorpsiyon verimliliği %80'nin üstünde bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uyumlu olduğu ve DOM gideriminde Mag-PCMA'nın kaplanmamış Fe_3O_4'e göre daha yüksek verimlilik gösterdiği belirlenmiştir. Mag-PCMA'nın yeniden kullanılabilirliğinin de araştırıldığı çalışmada yeniden kazanım sonucunda Mag-PCMA'nın etkinliğini koruduğu kanıtlanmıştır [84].

Günümüzün popüler teknolojilerinden biri olan nanoteknolojinin; homojen ve heterojen katalizörlerin avantajlarını bir araya getirmesi, pomzanın yapısında demirin bol miktarda bulunması ve sentezleme işlemlerinin kolay aynı zamanda maliyeti düşük yöntemlerle yapılabilmesi su arıtımında işlemlerinde kullanımlarını cazip hale getirmektedir. Ancak sistemin kompleks yüzey reaksiyonları içermesi ve bu konudaki çalışmaların sınırlı sayıda olması sistemin daha fazla ve detaylı çalışmalarla açıklanmasını gerekli kılmaktadır. Yöntemin etkili bir şekilde su kirliliği arıtımında uygulanabilmesi için sistemi etkileyen parametrelerle birlikte reaksiyon kimyası, kinetik özellikleri ve mekanizmaları hakkında detaylı araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

2.7.1 Ozon

1970'lerin sonunda içme sularında keşfedilen Trihalometanlar, ham sularda bulunan doğal organik maddenin klorlanması sonucu oluşmaktadır [15, 85] ve bunlar iki farklı açıdan ele alınmaktadır: (1) doğal organik maddelerin yapısının belirlenmesi (örn. hümik maddeler) ve (2) organoklorlu bileşiklerin oluşumudur [86, 87]. Klor ile dezenfeksiyon işleminden sonra içme suyu arıtımında ozonun kullanılması ve sucul fazdaki ozonun reaksiyon kinetikleri üzerine birçok araştırma yapılmıştır [88, 89]. Bu araştırmalar halen devam etmektedir. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda yüzeysel

suların klorla arıtımında organohalojenli bileşiklerin oluştuğu ve diğer klor türevli dezenfektan/oksidanların (örn: kloramin) ozona göre çok daha fazla sayıda dezenfeksiyon yan ürünü oluşturduğu tespit edilmiştir [90, 91]. Buna rağmen, klor su kirliliğini etkileyen tek faktör değildir. Diğer bileşenler sıklıkla doğal sulara ya da topraklara deşarj edilmekte ve burdanda yeraltı sularına karışmaktadır. Bunun sonucu olarak kuyular ve akifer gibi su kaynakları kirlenmektedir. Literatür taramalarına göre yeraltı sularında bulunan kirleticiler; uçucu aromatikler (benzen, toluen, ksilen (BTX) ve MTBE) ve uçucu organoklorlu bileşiklerdir [92-95]. Ozonlama ya da İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) yada hidroksil radikali bazlı prosesleri diğerlerine göre sulardan bu tip kirleticilerin gideriminde daha etkili teknolojiler olduğu kanıtlanmıştır [96-98].

İçme suyu arıtımında ozon uygulamaları yaygındır. Atık su arıtımında da birçok uygulamada kullanılmaktadır. Genellikle dezenfeksiyon amaçlı kullanılan klorla ile dezenfekte edilen atık suların verildiği sucul çevrede birçok problem ortaya çıkmaktadır [99]. Bu nedenle atık suların klorlanması sonucu oluşan organoklorlu bileşikler alıcı ortamdaki organizmalara zarar verebilmektedir. USEPA, klorla dezenfekte edilmiş suların deşarj edildiği temiz sularda toplam bakiye klor konsantrasyonunun 11 µg/L ya da daha düşük olmasını tavsiye etmiştir [100, 101]. Bu nedenle atık su arıtma tesisi operatörleri atık suyun dezenfekte edilmesine yetecek kadar klor ihtiyacının karşılamak ve alıcı ortama verilen klor miktarının limit değerler içerisinde tutmakla yükümlüdürler. Bundan dolayı atık su arıtımında alternatif dezenfektan/oksidanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Dikkat edilmesi gereken bir diğer konuda diğer oksidanlar gibi ozonda bromür içeren sularda zararlı olabilecek bromat gibi yan ürünler oluşturmaktadır [102]. EPA 1.Aşama Dezenfektan ve Dezenfeksiyon Yan Ürünlerini düzenlemek amacıyla bazı bileşiklerin maksimum konsantrasyon limitini belirlemiştir [103]; Bromat 10 µg/L, Klorit 1 mg/L, THM 80 µg/L, HAA 10 µg/L. İçme suyu arıtımında ozon kullanıldığında oluşacak dezenfeksiyon yan ürünlerinin olabildiğince azaltılmasına yada yok edilmesine dikkat edilmelidir.

THM'lerin klorlanmış içme sularında keşfedilmesinde itibaren ozonun içme suyu arıtımında kullanılması yeni değildir. Avrupada ozonun dezenfektan olarak yaygın kullanımı19.yy sonlarında başlamıştır [104]. Klorun temel oksidan olarak kullanılması 1. Dünya Savaşı sırasında kimyasal silah olarak kullanılmasına ve düşük maliyetine dayanmaktadır.

Günümüzdeki içme suyu arıtan birçok tesis, dezenfeksiyon yada oksidasyon proseslerinde ozon kullanmaktadır. Buna ek olarak pratik ve akademik yönlerinden dolayı bu prosesin kinetiklerine olan ilgi giderek artmaktadır. Sudaki bileşiklerin ozonlamansı sıvı-gaz heterojen reaksiyon mekanizmasıyla gerçekleştiğinden dolayı bu proses çok fazla akademik ilgi çekmektedir çünkü farklı kimyasal reaksiyon mühendisliği uygulamalarının (kütle transferi, kimyasal kinetikler, reaktör dizaynı vb.) haricinde çok az pratik uygulaması bulunmaktadır.

Ozonlama ve ozonlamayla alakalı proseslerdeki (örn: İOP) verilere göre su kirliliğinin gidermini sağlayan klasik biyolojik oksidasyon süresince atık suyun biyolojik olarak bozunurluğunu arttıran veya çöktürme tankında çökelme hızını arttıran ozon reaktörlerinin tasarımı pratik olarak ilgi çekmektedir.

Su ve atık sudaki ozon uygulamaları dezenfektan veya biyosit, organik kirleticileri gideren klasik oksidanlar ve temel işlemlerdeki öncül ya da son arıtım ajanı olarak üç kategoriye ayrılabilmaktedir.

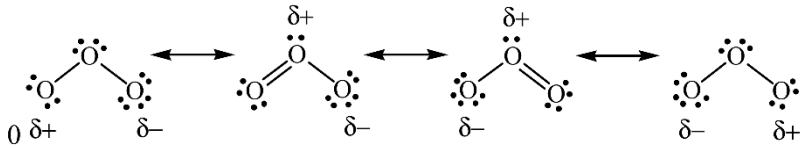
2.7.1.1 Ozonun tarihçesi

Ozon ilk olarak karakteristik kokusu sayesinde keşfedilmiştir. Ozon isminin kökeni yunanacaya dayanmakta ve “ozein” yani koku manasına gelmektedir, bu isim C.F. Schönbein tarafından 1840’da konulmuştur [105]. Günümüzde ozon çok kuvvetli bir oksidant olarak bilinir ve su arıtımı, koku giderimi kimyasal oksidant, ağartma ve yarıiltekenlerin giderimi gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır [106]. Çoğu uygulama ozonun antiseptik özellikleri ve organik maddeyi dejenere ve oksitleme kapasitesi ile bağıntılıdır. Hızlı ve yüksek reaktifliği ve mikroorganizmalara yönelik seçici olmaması ozonun avantajlarıdır. Reaktif bir molekül olan ozon ortamdaki bileşiklerle reaksiyon vermesinin yanı sıra plastik ve kauçuk gibi belirli bir kısmı organik olan malzemelerlede reaksiyona girmektedir. Aynı zamanda insan mukozası için toksiktir. Bu nedenle, ozonun stabilitesi ve reaktivitesi değiştilerek belirli bileşiklerle aktivitesini artırmak amacıyla gözenekli malzemeler kullanımıştır.

2.7.1.2 Ozonun genel özellikleri

Ozon oksijenin bir allotrobudur, oda sıcaklığında mavi renklidir ve 220-290 nm aralığında UV absorbsiyonuna sahip patlayıcı bir gazdır. Ozon, 116,8 ° 'lik bir bağ açısı ve 1,278 Å bir atomlar arası mesafeye sahip bir bent moleküldür. Erime noktası -193 °C ve kaynama noktası -112 °C’dir. Sulu çözeltiler içinde ozon çözünürlüğü 20 °C’de 14

mmol/L'dir, ancak organik bir çözelti içinde daha fazla çözünmektedir. Bu nedenle, bir hidrofobik molekül olarak kabul edilebilmektedir [105, 107-109].



Şekil 2.21: Ozonun rezonans yapısı

Şekil 2.21'de ozonun stabilizasyonunu ifade eden ozonun rezonans yapısı gösterilmektedir. Ozon yüksek konsantrasyonlarda patlayıcıdır ancak daha düşük konsantrasyonlarda nispeten daha kararlıdır.

Ozon diğer maddelere karşı çok reaktiftir. Bu insanlar için çok tehlikeli olabilir fakat tehlikeli hale geçmeden önce uzun süreli kokusundan tespit edilebilmektedir [108]. Ozon reaktif ve stabil olmaması nedeniyle yerinde üretilmek zorundadır. Ozon genelikle bir elektriksel alan içerisinden oksijenin geçirilmesiyle elde edilmekte buna sessiz korona deşarjı denilmektedir. Ozon jeneratörü çıkışında elde edilen gaz akımı, oksijen ve ozon karışımını içermektedir [110]. Al/Si zeolitleri ozon-oksijen gaz karışımından yüksek konsantrasyonlarda ozon elde etmek (konsantre) için kullanılmaktadır [111]. Bu konsantre etme işlemi, çıkış gaz akımında oksijenin tamamen tüketilmesi için yeterli değildir ve oksijen herzaman gaz akımında bulunmaktadır. Ozon elektroliz ya da UV radyasyonu kullanılarak da üretilebilmektedir. Bu yöntemler daha az verimli olup daha düşük konsantrasyonlarında ozon üretmek için kullanılmaktadır.

2.7.1.3 Ozon üretimi

Ozon stabil olmadığından dolayı, su arıtımında uygulama noktasında üretilmelidir. Genellikle oksijen molekülü ile oksijen atomunun birleşmesiyle oluşmaktadır.

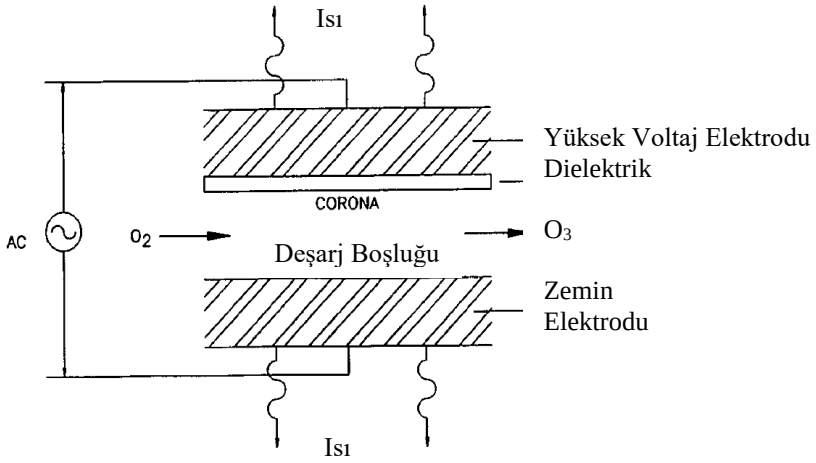
$$3O_2 \leftrightarrow 2O_3$$

Bu reaksiyon endotermiktir ve sisteme enerji girişi gerektirmektedir.

Schönbein sülfürik asitin elektrolizi ile sentetik ozon üretimini ilk olarak bulan kişidir. Ozon, korona deşarjı, oksijen gazı ile UV ışınının ışıması sonucu, elektrolitik reaksiyonlar ve diğer teknolojiler gibi birçok yolla üretilebilmektedir [112].

Korona deşarjı, dielektrik boşlukla ayrılan iki elektrottan oksijen gazı geçmesini içeren bir sistemdir. Elektrotlara voltaj uygulanarak, dielektrik boşluğunda elektron akışı meydana gelmektedir. Bu elektronlar enerji sağlayarak, oksijen molekülünün

parçalanmasını ve ozon üretimini sağlamaktadır. Bu sistem Şekil 2.22'de gösterilmektedir.



Şekil 2.22: Ozon jeneratörü.

2.7.1.4 Ozonun sudaki reaksiyonları

Ozon, elektronik düzeninden (yüksek reaktivitesinden ve oksidasyon potansiyelinin yüksek olmasından) dolayı suda farklı reaksiyonlar verir. Bu reaksiyonlar üç kategoriye ayrılmaktadır:

- Oksidasyon-indirgeme reaksiyonları
- Dipolar halka ekleme reaksiyonları
- Elektrofilik değişiklik reaksiyonları

Sucul olmayan sistemlerde nükleofilik ekleme reaksiyonları muhtemel 4.tip reaksiyonlardır [113].

Bazı durumlarda bu reaksiyonlardan serbest radikal oluşmaktadır. Bu serbest radikaller reaksiyon başlangıç basamağında çoğalarak hidroksil radikallerine dönüşmektedirler. Bu hidroksil radikalleri suda bulunan organiklerle (ve bazı inorganik) çok fazla etkileşimdedir [114]. Bu sebepten dolayı sudaki ozon reaksiyonları direk ve dolaylı reaksiyonlar olarak sınıflandırılabilmektedirler. Direk reaksiyonlar doğrudan ozon reaksiyonlarıdır yani ozon molekülünün herhangi bir tipteki kimyasal türle (moleküller ürünler, serbest radikaller vb.) reaksiyona girmesidir. Dolaylı reaksiyonlar, ozonun bozunmasıyla veya diğer direk ozon reaksiyonları sonucu oluşan hidroksil radikalinin sudaki bileşiklerle reaksiyonlarıdır. Direk ozon reaksiyonu dolaylı ozon reaksiyonlarının başlangıç basamağı olarak ifade edilebilmektedir.

Oksidasyon-indirgenme reaksiyonları

Redoks reaksiyonları bir türden (indirgeyici) diğerine (oksidan) elektron transferi olarak tarif edilebilmektedir [115]. Herhangi bir kimyasal türünün yükseltgeme veya indirgeme karakteri standart redoks potansiyeline göre belirlenmektedir. Ozon en yüksek standart redoks potansiyeline sahiplerden biri [116] olmasına rağmen redoks potansiyeli florür atomu, oksijen atomu ve hidroksil radikalinden düşüktür [117] (Çizelge 2.9). Yüksek redoks potansiyelinden dolayı ozon, reaksiyon tipine bağlı olarak birçok bileşikle reaksiyon verme kapasitesi vardır. Bu reaktivite Fe^{2+} veya I^- gibi inorganik türler açısından kısmen önemlidir. Bu reaksiyonları çoğunda elektron transferi olmamasına rağmen bunun yerine ozon molekülünden diğer bileşiğe oksijen transferi olmaktadır. Oksijen transferinin olduğu reaksiyon örnekleri çok az olmasına rağmen ozonla hidroperoksit ve süperoksit iyonunun reaksiyonları bu grupta yer almaktadır [118].

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_3^-\bullet + HO_2\bullet \quad (2.21)$$

$$O_3 + O_2^-\bullet \rightarrow O_3^-\bullet + O_2 \quad (2.22)$$

Bazı durumlarda örneğin Fe^{2+} reaksiyonu gibi bir oksijen atomu transfer edilmektedir.

$$O_3 + Fe^{2+} \rightarrow FeO^+ + O_2 \quad (2.23)$$

İnorganik iyonların bazı atomları yüksek değerlilik durumuna geçtiğinden dolayı elektron kaybetmekte ve bu reaksiyonlar elektron transferi olduğundan dolayı teorik olarak yükseltgeme-indirgeme reaksiyonları olarak sınıflandırılmaktadır. Ozonun nitritle reaksiyonu buna bir örnektir.

$$NO_2^- + H_2O - 2e^- \rightarrow NO_3^- + 2H^+ \quad (2.24)$$

$$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O \quad (2.25)$$

Standart redoks potansiyelleri redoks reaksiyonları yoluyla ozonun seçilen herhangi bir bileşikle reaksiyon girip girmeyeceğini doğrulamaktadır. Ozonun suyla reaksiyonları temel elektron iyon yarı-reaksiyonları Denklem 2.25 ve 2.26'da verilmiştir.

$$O_3 + H_2O + e^- \rightarrow O_2 + 2OH^- \quad (2.26)$$

Çizelge 2.9: Bazı oksidan türlerinin standart redoks potansiyelleri.

Oksidan Türleri	E^0, Volt	Ozonun Bağıl Potansiyeli
Florür	3.06	1.48
Hidroksil Radikali	2.80	1.35
Atomik Oksijen	2.42	1.17
Ozon	2.07	1.00
Hidrojen Peroksit	1.77	0.85
Hidroperoksit Radikali	1.70	0.82
Permanganat	1.67	0.81
Klor dioksit	1.50	0.72
Hipokloröz Asit	1.49	0.72
Klor	1.36	0.66
Brom	1.09	0.53
İyot	0.54	0.26
Oksijen	0.40	0.19

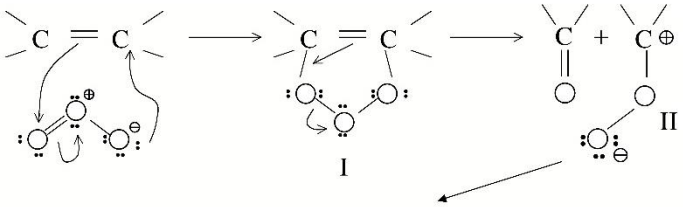
Halka ekleme reaksiyonları

Ekleme reaksiyonları iki molekülün üçüncü moleküle bağlanması sonucu oluşmaktadır [119]. Moleküllerden biri genellikle iki elektrondan fazla atom taşımakta ve diğer moleküllerde elektrofilik karaktere sahiptir. Bu doymamış bileşikler, çift bağla bağlı karbon atomlarına daha düşük dercede tutunan π elektronları oluşturur. π elektronları elektrofilik bileşiklerde kolaya bulunabilmektedir. Ekleme reaksiyonlarının ana bileşik (π elektronlu bileşikler) ve asidik bileşikler (eletrofilik bileşikler) arasında gerçekleşmektedir. Denklem 2.27'de bir ekleme reaksiyonunun genel formülü verilmiştir.

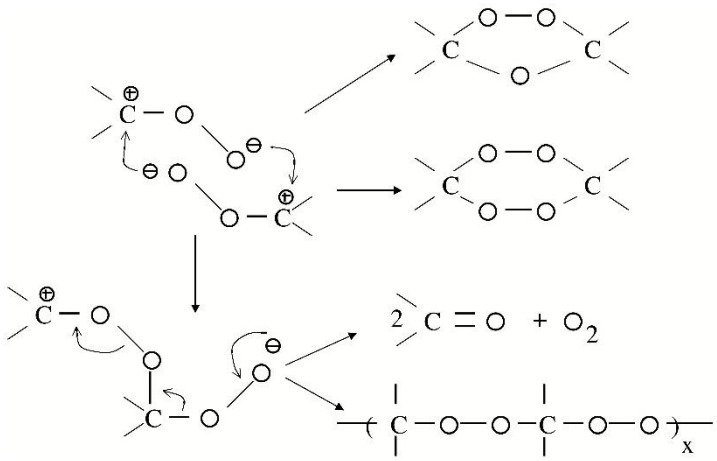
$$- C = C - + XY \rightarrow XC - CY - \qquad (2.27)$$

Uygulamada, ozon ile bir olefinik bileşik arasındaki gibi ekleme reaksiyonları farklı türde olabilir. Bu tür bir reaksiyon Criegee mekanizmasını takip eder ve bir halka ekleme reaksiyonu örneği teşkil eder [120]. Şekil 2.23'de gösterildiği gibi Criegee mekanizmasının üç basamağı vardır. İlk aşamada, bir çok kararsız beş üyeli bir halka ya da birincil ozonid oluşturulmaktadır [121]. Bu ikinci aşamada ikiz iyon (zwitterion) vermek üzere kırılır. Üçüncü aşamada ise zwitteron farklı şekillerde reaksiyona girmektedir. Reaksiyon gerçekleştiği çözücüye, deneysel koşullara ve olefinik bileşiğin doğasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu durumda Şekil 2.24'de gösterildiği gibi nötr bir çözücü içinde başka bir ozonid, peroksit veya keton ve polimer maddeler vermek üzere parçalanmaktadır. Reaksiyon katılımcı bir çözücü (örn: protonik veya nükleofilik çözücü) içinde olduğunda bazı oksi-hidroperoksit türler oluşmaktadır (Şekil 2.25). Üçüncü bir olasılık ise anormal ozon ayrışımı olarak adlandırılan hem katılımcı

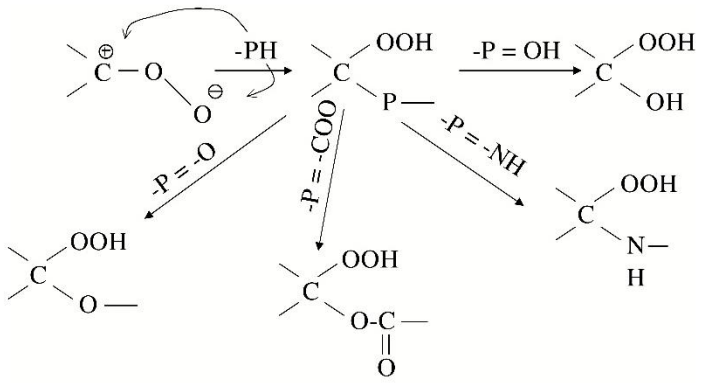
hemde katılımsız çözücüler içerisinde gelişebilen reaksiyonlardır. Bu şekilde, bir keton, bir aldehid ya da karboksilik asitler (Şekil 2.26) oluşabilmektedir. Olefinik bir bileşiğin temel ekleme reaksiyonu (2.7) sadece π bağının dağılmasına yol açarken halka ekleme reaksiyonu hem σ hemde π bağının dağılmasına yol açmaktadır. Farklı çift bağları (C=N ya da C=O) olan bileşikler bu tür reaksiyon boyunca ozon ile reaksiyona girmemektedir [122, 123]. Aromatik bileşikler ile durum böyle değildir, bunda 1,3-halka ekleme reaksiyonları ile ozon reaksiyona girebilir ve aromatik halkanın dağılmasına yol açabilmektedir. Bununla birlikte bu gibi durumlarda, halka ekleme reaksiyonu aromatik bileşiğin nükleofilik merkezinde bulunan ozon molekülünün bir terminal oksijenine elektrofilik atağa göre daha az muhtemeldir. Bunun nedeni, rezonans sonucu aromatik halkanın stabilitesidir. Halka ekleme reaksiyonu aromatik halkanın dağılmasına yol açarak aromatiklik kaybına sebep olurken elektrofilik reaksiyonlar ise aromatik halkayı korumaktadır.



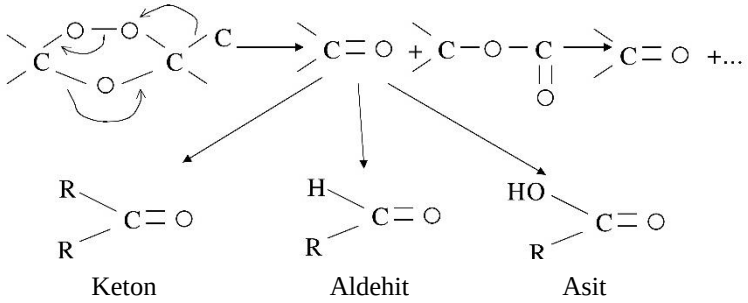
Şekil 2.23: Criegge mekanizması.



Şekil 2.24: İnert bir çözücü içerisinde birincil ozonide ayrışma adımı.



Şekil 2.25: Bir katılımcı çözücü içinde birincil ozonide ayrışma adımı.



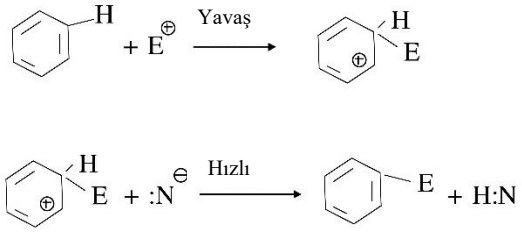
Şekil 2.26: Anormal ozon ayrışımı örneği.

Elektrofilik değişiklik reaksiyonları

Bu reaksiyonlarda, elektrofilik madde (ozon gibi) organik molekülün (örn: aromatik bileşik) bir nükleofilik konumuna saldırmakta ve bu saldırı molekülün bir kısmının (örn:, atom, fonksiyonel grup vs.) değişmesi ile sonuçlanmaktadır [119]. Bu tip reaksiyonlar, fenoller gibi aromatik bileşiklerin ozonlamasının temelidir. Aromatik bileşikler, aromatik halkanın istikrarı nedeniyle halka ekleme reaksiyonları yerine elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarına daha eğilimlidir. Örneğin, benzen molekülü kuvvetle rezonans fenomeni tarafından stabilize edilmektedir. Benzen molekülü, benzen hibritini oluşturan farklı elektronik yapılar ile temsil edilebilmektedir. Bireysel yapı ve hibrit arasındaki stabilite farkı rezonans enerjisidir. Benzen ve bireysel sikloheksatrien yapısı olması halinde sikloheksatrien ve benzen hibrit arasındaki enerji farkı olan rezonans enerjisi 36 kcal ‘dir. Bu aromatik özellikler güçlü, rezonans enerjisi büyük olduğu söylenebilmektedir. Aromatik bileşiklerin reaksiyonları bileşiğin aromatik özelliklerine bağlıdır. Elektrofilik değişiklik gerçekleştirildikten sonra aromatik özellikler hala geçerlidir ve meydana gelen moleküller aromatik stabiliteye sahiptir. Halka ekleme gerçekleştiğinde bu durum kaybolmaktadır.

Genel olarak bir aromatik değişiklik reaksiyonu Şekil 2.27'de gösterildiği gibi benzen ve bir elektrofilik ajan olan YZ için iki aşamada gelişmektedir. İlk adım olarak,

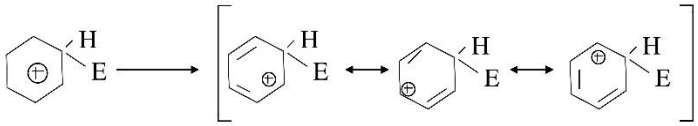
karbokatyon ($C_6H_5^+HY$) oluşmakta ve ikinci aşamada, bir baz bileşik nükleofilik konumdan bir proton almaktadır.



Şekil 2.27: Aromatik elektrofilik değiştirme reaksiyonunun temel adımları.

Çizelge 2.10: Aromatik elektrofilik değişiklik reaksiyonunun etkinleştirme ve etkisizleştirme grupları.

Gruplar	Reaksiyondaki Etkinliği	Önemi
$–OH^–$, $–O^–$, $–NH_2$, –NHR, $–NR_2$	Aktive Edici	Güçlü
–OR, –NHCOR	Aktive Edici	Orta
$–C_6H_5$, –Alkil	Aktive Edici	Zayıf
$–NO_2$, $–NR_3^+$	Deaktive Edici	Güçlü
–C≡N, –CHO, –COOH	Deaktive Edici	Orta
–F, –Cl, –Br, –I	Deaktive Edici	Zayıf



Şekil 2.28: Hibrit karbokasyonun rezonans biçimleri.

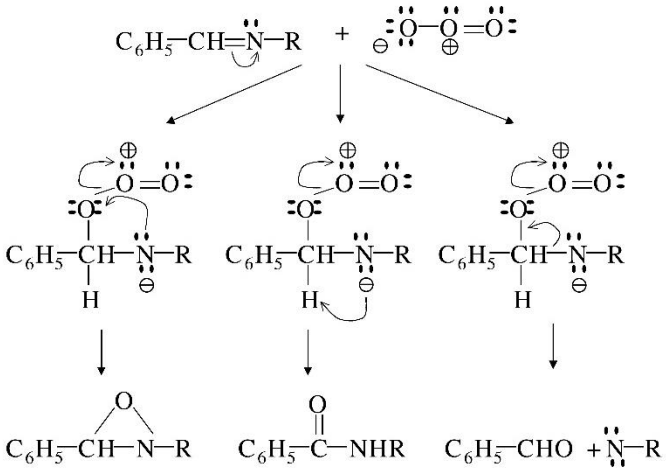
Diğer bir önemli husus ise aromatik molekül içindeki değişim gruplarının (örn: fenol, krezoller, aromatik aminler, vb.) varlığıdır. Bu gruplar elektrofilik ajanlar ile aromatik halkanın reaktivitesini fazlaca etkilemektedir. Bu durumda, HO, NO_2, Cl gibi gruplar elektrofilik değiştirme reaksiyonu için aromatik halkayı aktive yada deaktive etmektedirler. Değişen grubunun doğasına bağlı olarak, değişim reaksiyonu aromatik halkanın farklı nükleofilik noktalarında yer alabilmektedir. Böylece aktive edici gruplar kendi orto ve para pozisyonunda hidrojen atomunu değiştirmeye teşvik ederken deaktive edici gruplar meta konumunda hidrojen atomunun değişikliğini kolaylaştırmaktadırlar. Çizelge 2.10'da benzen molekülünün elektrofilik reaksiyonlarına farklı değişim gruplarının etkisini gösterilmiştir.

Değişim grupları serbestlik ya da elektron alma kapasitesine bağlı olarak karbokatyon stabilitesini arttırabilir ya da azaltabilir [119]. Şekil 2.29'da gösterildiği gibi değişim grubunun nükleofilik pozisyonda saldırdığı anda orto ya da para karbon atomuna bağlı olduğu konumda stabilize veya destabilize edici etkisi özellikle önemlidir. Örneğin alkil ya da -OH radikalleri gibi gruplar serbest elektron eğilimi nedeniyle aromatik halkayı

aktive etmektedir. -NO_2 gibi gruplar ise elektron almak için aromatik halkayı deaktive ederler. İlk durumda, karbokatyon stabil hale gelir, ikinci durumda ise gelmez.

Nükleofilik reaksiyonlar

Ozon molekülünün rezonans yapısına göre terminal oksijen atomlarından biri üzerinde negatif yük vardır. Bu yük ozon molekülüne bir nükleofilik karakter kazandırmaktadır. Bu nedenle, ozon elektrofilik pozisyonlar içeren moleküller ile reaksiyon verebilmektedir. Bu reaksiyonlar nükleofilik ekleme tipindedir ve teorik olarak farklı elektronegatiflik atomları içeren moleküller ile ikili yada üçlü bağ yapabilmektedir. Ozonlama durumunda, karbonil veya çift ve üçlü karbon azot bağlarının varlığında nükleofilik aktivite görülebilmektedir [113]. Aşağıdaki örnek, bir keton üzerinde ozon saldırısının iki olası türünü (nükleofilik ve elektrofilik) göstermektedir. Şekil 2.29'da Schiff bazları üzerinde karbon-azot ikili bağları ile ozonun nükleofilik reaksiyonu gösterilmektedir. Bununla birlikte, dikkat edilmesi gereken bir konuda bu organik bileşiklerin ozonlama mekanizması ile ilgili bilgilerin çoğu organik ortam içinde elde edilmiştir ve suyun çözücü olduğu durumda çok az bilgi mevcuttur.



Şekil 2.29: Ozon nükleofilik değişim reaksiyonu.

Dolaylı ozon reaksiyonları

Serbest radikaller, ozon ve diğer ajanları (hidrojen peroksit ya da UV radyasyonu gibi) içeren ileri oksidasyon işlem mekanizmalarının başlangıç veya çoğalma reaksiyonlarında oluşmaktadır [124]. İOP kuvvetli oksidan türlerinden biri olan hidroksil radikallerini üreten prosesler olarak tanımlanmaktadır [114]. Ozon ayrışma mekanizmalarında, hidroksil radikali dolaylı reaksiyonlardan esas sorumlu türdür. Su

içerisindeki hidroksil radikali ile mevcut bileşikler arasındaki reaksiyonlar dolaylı ozon reaksiyonlarını oluşturmaktadır.

Weiss'in 1934 yılında ilk modeli önermesinden beri su içindeki ozonun ayrışma mekanizmasını açıklığa kavuşturmak için çeşitli çalışmalar geliştirilmiştir [125]. Günümüzde Staehelin, Hoigné ve Buhler (SHB) mekanizması su içindeki ozonun mekanizması olarak genelde kabul edilmekte [126, 127] ancak pH yüksek olduğunda Tomiyasu, Fukutomi ve Gordon (TFG) mekanizmasının daha fazla kabul gördüğü söylenebilmektedir [128]. Çizelge 2.11 ve 2.12'de tüm mekanizmalar gösterilmektedir.

Çizelge 2.11: Staehelin, Hoigné ve Bühler göre saf sudaki ozon ayrışma mekanizması.

Reaksiyon	Hız Sabiti	Reaksiyon No.
Başlangıç Reaksiyonları		
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_1} HO_2\bullet + O_2^-\bullet$	$k_1 = 7.0\ 10^1\ M^{-1}s^{-1}$	(2.28)
Yayılma Reaksiyonları		
$HO_2\bullet \xrightarrow{k_2} H^+ + O_2^-\bullet$	$k_2 = 7.9\ 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$	(2.29)
$O_2^-\bullet + H^+ \xrightarrow{k_{-2}} HO_2\bullet$	$k_{-2} = 5\ 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$	(2.30)
$O_3 + O_2^-\bullet \xrightarrow{k_3} O_3^-\bullet + O_2$	$k_3 = 1.6\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	(2.22)
$H^+ + O_3^-\bullet \xrightarrow{k_4} HO_3\bullet$	$k_4 = 5.2\ 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$	(2.31)
$HO_3\bullet \xrightarrow{k_{-4}} O_3^-\bullet + H^+$	$k_{-4} = 3.3\ 10^2\ s^{-1}$	(2.32)
$HO_3\bullet \xrightarrow{k_5} HO\bullet + O_2$	$k_5 = 1.1\ 10^5\ s^{-1}$	(2.33)
$HO\bullet + O_3 \xrightarrow{k_6} HO_4\bullet$	$k_6 = 2.0\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	(2.34)
$HO_4 \xrightarrow{k_7} HO_2\bullet + O_2$	$k_7 = 2.8\ 10^4\ s^{-1}$	(2.35)
Sonlanma Reaksiyonları		
$HO_4\bullet + HO_4\bullet \xrightarrow{k_8} H_2O_2\bullet + 2O_3$	$k_8 = 5\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	(2.36)
$HO_4\bullet + HO_3\bullet \xrightarrow{k_9} H_2O_2\bullet + O_3 + O_2$	$k_9 = 5\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	(2.37)

Hidroksil ve hidroperoksit iyonları ile ozon reaksiyonları, su içindeki ozon ayrışım mekanizmasının ana başlangıç reaksiyonları olarak düşünülebilmekte ancak UV radyasyon veya katı katalizörler gibi diğer maddeler mevcut olduğunda başka başlangıç reaksiyonları gelişebilmektedir. Bu durumda doğrudan ozon fotolizi ile hidrojen peroksit ve serbest radikallerin ya da ozon adsorpsiyonu ve aktif türleri elde etmek üzere katalizör yüzeyi üzerinde ayrışma elde edilmektedir [129, 130]. Bu aynı zamanda başlangıç reaksiyonlarına örnektir.

Ozonun su içerisinde ayrışmasına ve stabilizasyonuna yol açan başka reaksiyonlar da bulunmaktadır. Bu maddeler ozon ayrışımının başlatıcıları, inhibitörleri ve hızlandırıcıları olarak adlandırılmaktadır [131]. Süperoksit iyon radikali vermek üzere doğrudan ozon ile reaksiyona giren hidroperoksit iyonu (hidrojen peroksitin iyonik şekli) başlatıcı grubundandır (Denklem 2.21). Bu reaksiyonlar başlangıç reaksiyonlarıdır. Süperoksit iyon radikali serbest radikal türlerinin oluşması için anahtar konumundadır çünkü bu radikaller ozonit iyon radikali (Denklem 2.22) gibi serbest

radikalleri oluşturmak üzere ozon ile hızla reaksiyona girmekte ve sonunda hidroksil radikali oluşturmaktadır (Çizelge 2.11 ya da 2.12). Hızlandırıcılar, hidroksil radikali ile reaksiyona girerek serbest radikal elde etmek için radikal zinciri oluşturan türlerdir. Bu maddelere örnek olarak metanol, formik asit ya da hümik maddeler verilebilir [131]. Ozon bozunma mekanizmasında hidrojen peroksit rolü özel ilgi konularından biridir. Aslında hidrojen peroksit Tomiyasu ve arkadaşları tarafından ozon ayrışımının başlatma maddesi olarak önerilmiştir ve Çizelge 2.12'de ozon ayrışmasında hızlandırıcı olarak da hareket ettiği görülmektedir [132].

Çizelge 2.12: Tomiyasu, Fukutomi ve Gordon'a göre alkali ortamlarda saf sudaki ozon ayrışma mekanizması.

Reaksiyon	Hız Sabiti	Reaksiyon No.
Başlangıç Reaksiyonları		
$O_3 + OH^- \; k_{10} \rightarrow HO_2 + O_2^-$	$k_{10} = 40\ M^{-1}s^{-1}$	(2.38)
$O_3 + HO_2^- \; k_{11} \rightarrow HO_2\bullet + O_3^-\bullet$	$k_{11} = 2.2\ 10^6\ M^{-1}s^{-1}$	(2.21)
Yayılma Reaksiyonları		
$HO_2\bullet \; k_{12} \rightarrow O_2^-\bullet + H^+$	$k_{12} = 7.9\ 10^5\ s^{-1}$	(2.29)
$O_2^-\bullet + H^+ \; k_{12} \rightarrow HO_2\bullet$	$k_{-12} = 5\ 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$	(2.30)
$O_3 + O_2^-\bullet \; k_3 \rightarrow O_3^-\bullet + O_2$	$k_3 = 1.6\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	(2.22)
$HO_2 + O_3^-\bullet \; k_{13} \rightarrow OH\bullet + O_2 + OH^-$	$k_{13} = 20\text{-}30\ M^{-1}s^{-1}$	(2.39)
$HO\bullet + O_3^-\bullet \; k_{14} \rightarrow O_2^-\bullet + HO_2\bullet$	$k_{15} = 6\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	(2.40)
$HO\bullet + O_3^- \; k_{15} \rightarrow O + HO_2\bullet$	$k_{15} = 3\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	(2.41)
$HO_2^- + H^+ \; k_{16} \rightarrow H_2O_2$	$k_{16} = 5\ 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$	(2.42)
$H_2O_2 \; k_{-16} \rightarrow HO_2^- + H^+$	$k_{-16} = 0.25\ s^{-1}$	(2.43)
Sonlanma Reaksiyonları		
$HO\bullet + O_3^- \; k_{17} \rightarrow O_3 + OH^-$	$k_{17} = 2.5\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	(2.44)
$HO\bullet + CO_3^{=} \; k_{18} \rightarrow OH^- + CO_3^-\bullet$	$k_{18} = 4.2\ 10^8\ M^{-1}s^{-1}$	(2.45)
$CO_3^-\bullet + O_3 \; k_{19} \rightarrow (O_2 + CO_2 + O_2^-\bullet)$	Veri yok.	(2.46)
$HO\bullet + H_2O_2 \; k_{20} \rightarrow HO_2\bullet + H_2O$	$k_{20} = 2.7\ 10^7\ M^{-1}s^{-1}$	(2.47)
$HO\bullet + HO_2^- \; k_{21} \rightarrow HO_2\bullet + OH^-$	$k_{21} = 7.5\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	(2.48)

Bununla birlikte, hidrojen peroksit aynı zamanda, ozon bozunmasının dolaylı engelleyicisi olarak hareket edebilmekte ve konsantrasyonu çok yüksek olduğunda ozon/hidrojen peroksit reaksiyonu kütle transfer kontrollü haline gelmektedir.

Son olarak, ozonun bozunmasında engelleyici olan türler hidroksil radikali ile reaksiyona giren radikal zincirlerini sonlandırmaktadır. Bu guruba tert-butanol, p-klorobenzoat iyonu, karbonat ve bikarbonat iyonları ya da başka bir hümik maddeler örnek olarak verilebilir [97, 126-131, 133]. Engelleyiciler aynı zamanda serbest hidroksil radikal harcayıcıları olarak adlandırılmakta ve onların varlığı bu radikallerin hedef kirletici üzerindeki etkisini sınırlamakta ya da durdurmaktadır. Örneğin, doğal sularda karbonatın varlığı suda bulunan dirençli kirletici maddelerin oksitlenmesi için ozonlama verimliliğini düşürmektedir. Bu maddelerin önemi nedeniyle SHB ve TFG

mekanizmalarına alternatifler önerilmiştir. Bu nedenle, *Doğal Engelleyiciler* olarak adlandırılan karbonat türlerinin (karbonat ve bikarbonat iyonları) suda varlığında ozon bozunma mekanizmaları özellikle önemlidir. Karbonat iyonu türleri ozon bozunumuna tek etki eden engelleyici türü olarak kabul edilemez. Bu durumda özellikle hidrojen peroksit belirgin bir konsantrasyonda ortamda mevcut ise Çizelge 2.11 ve 2.12'de gösterilen mekanizmalara başka reaksiyonların da eklenmesi gerekir, Bu reaksiyonlar Çizelge 2.13'de gösterilmiştir. Çizelge 2.13 de görüldüğü gibi karbonat türleri ile hidroksil radikallerinin reaksiyonları sonucunda radikal karbonat iyonu oluşmaktadır. Bir çok durumda, bu serbest radikaller aktif değildir. Radikal karbonat iyonu hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek karbonat iyonlarını yeniden oluşturmaktadır (Çizelge 2.13). Ayrıca, radikal karbonat iyonu bazı maddelerle reaksiyona girerekte başka tür oksidasyonlara örnek teşkil edebilmektedir [134-136]. Bu reaksiyonların hız sabiti ilgili daha fazla bilgi diğer çalışmalardan elde edilebilmektedir [114, 134].

Çizelge 2.13: Ozonlama proseslerinde karbonat türlerinin varlığında temel reaksiyonlar.

Reaksiyon	**Hız Sabiti**	**Reaksiyon No.**
$HCO_3^- + HO\bullet \; k_{c1} \rightarrow HCO_3\bullet + OH^-$	$k_{c1} = 8.5\ 10^6\ M^{-1}s^{-1}$	(2.49)
$CO_3^{=} + HO\bullet^- \; k_{c2} \rightarrow CO_3^-\bullet + OH^-$	$k_{c2} = 4.2\ 10^8\ M^{-1}s^{-1}$	(2.50)
$HCO_3^- \; k_{c3} \rightarrow CO_3^{=} + H^+$	$k_{c3} = 2.2\ s^{-1}$ *	(2.51)
$HCO_3^- + H^+ \; k_{,c3} \rightarrow CO_3^{=}$	$k_{,c3} = 5\ 10^{10}$ *	(2.52)
$H_2CO_3 \; k_{c4} \rightarrow HCO_3^- + H^+$	$k_{c4} = 2.25\ 10^4$ *	(2.53)
$HCO_3^- + H^+ \; k_{,c4} \rightarrow H_2CO_3$	$k_{,c4} = 5\ 10^{10}$ *	(2.54)
$HCO_3\bullet \; k_{c5} \rightarrow CO_3^-\bullet + H^+$	$k_{c5} = 500\ s^{-1}$ *	(2.55)
$CO_3^-\bullet + H^+ \; k_{,c5} \rightarrow HCO_3\bullet$	$k_{,c5} = 5\ 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$	(2.56)
$CO_3^-\bullet + H_2O_2 \; k_{c6} \rightarrow HCO_3^- + HO_2\bullet$	$k_{c6} = 4.3\ 10^5\ M^{-1}s^{-1}$	(2.57)
$CO_3^-\bullet + HO_2^- \; k_{c7} \rightarrow CO_3^{=} + HO_2\bullet$	$k_{c7} = 5.6\ 10^7\ M^{-1}s^{-1}$	(2.58)
$CO_3^-\bullet + O_2^-\bullet \; k_{c8} \rightarrow CO_3^{=} + O_2$	$k_{c8} = 7.5\ 10^8\ M^{-1}s^{-1}$	(2.59)
$CO_3^-\bullet + O_3^-\bullet \; k_{c9} \rightarrow CO_3^{=} + O_3$	$k_{c9} = 6\ 10^7\ M^{-1}s^{-1}$	(2.60)
$CO_3^-\bullet + B \; k_{c10} \rightarrow CO_3^{=}$ + Ürünler	[134].	(2.61)

* Protonasyon reaksiyonlarının hızı sabiti difüzyon kontrollü olduğunu gözönüne alındığında $5\ 10^{10}$ olarak bulunmuştur. Tersinir reaksiyon hız sabiti ilgili pK ve protonasyon reaksiyonu için belirtilen değerden hesaplanmıştır

Yaygın sağlık etkileri nedeniyle literatürde incelenen bir başka konuda, ozonlu sularda bromür iyonunun varlığıdır [137, 138]. Ozon bromür iyonunu okside ederek hali hazırda toksik bir kirletici olan bromat iyonunu oluşturmaktadır. Çevre kuruluşları sudaki bromat iyonu için MCL değerleri belirlemişlerdir. Bromür-ozon reaksiyonları Çizelge 2.14'te gösterilmiştir. Türler arasındaki farklı reaksiyonlar bu mekanizmada görünmektedir. Bromat oluşumu hidrojen peroksit ya da amonyak gibi ozonu tüketen

diğer maddelerin varlığına son derece bağlıdır. Ayrıca amonyak bromaminler vermek üzere hipobromik asit ile reaksiyona girmektedir [139, 140].

Çizelge 2.14: Ozonlama proseslerinde brom türlerinin varlığında temel reaksiyonlar.

Reaksiyon	Hız Sabiti	Reaksiyon No.
$Br^- + O_3 \rightarrow BrO^- + O_2$	50 $M^{-1}s^{-1}$	(2.62)
$BrO^- + O_3 \rightarrow Br^- + 2O_2$	300 $M^{-1}s^{-1}$	(2.63)
$BrO^- + O_3 \rightarrow BrO_2^- + O_2$	100 $M^{-1}s^{-1}$	(2.64)
$BrO^- + H^+ \rightarrow HBrO$	5 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$	(2.65)
$HBrO \rightarrow BrO^- + H^+$	50 s^{-1}	(2.66)
$BrO_2^- + O_3 \rightarrow BrO_3^- + O_2$	10^5 $M^{-1}s^{-1}$	(2.67)
$Br^- + HO\bullet \rightarrow BrOH^-\bullet$	1.1 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$	(2.68)
$BrOH^-\bullet \rightarrow Br^- + HO\bullet$	3.3 10^7 $M^{-1}s^{-1}$	(2.69)
$BrOH^-\bullet \rightarrow Br\bullet + OH^-$	4.2 10^6 $M^{-1}s^{-1}$	(2.70)
$Br\bullet + Br^- \rightarrow Br_2^-\bullet$	2 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(2.71)
$Br\bullet + O_3 \rightarrow BrO\bullet + O_2$	10^{10} $M^{-1}s^{-1}$	(2.72)
$2Br_2^-\bullet \rightarrow Br\bullet + Br_3^-\bullet$	2 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(2.73)
$Br_2 + H_2O \rightarrow HBrO + Br^- + H^+$	8.24 $M^{-1}s^{-1}$	(2.74)
$BrO^- + Br_2^-\bullet \rightarrow BrO\bullet + 2Br^-$	8 10^7 $M^{-1}s^{-1}$	(2.75)
$BrO^- + HO\bullet \rightarrow BrO\bullet + OH^-$	4.5 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(2.76)
$HBrO + HO\bullet \rightarrow BrO\bullet + H_2O$	2 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(2.77)
$HBrO + O_2^-\bullet \rightarrow Br\bullet + OH^- + O_2$	9.5 10^8 $M^{-1}s^{-1}$	(2.78)
$HBrO + H_2O_2 \rightarrow Br^- + H_2O + H^+ + O_2$	7 10^4 $M^{-1}s^{-1}$	(2.79)
$BrO^- + H_2O_2 \rightarrow Br^- + H_2O$	2 10^5 $M^{-1}s^{-1}$	(2.80)
$BrO^- + Br\bullet \rightarrow Br^- + BrO\bullet$	4.1 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(2.81)
$2BrO\bullet + H_2O \rightarrow BrO^- + BrO_2^- + 2H^+$	4.9 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(2.82)
$BrO_2^- + HO\bullet \rightarrow BrO_2\bullet + OH^-$	2 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(2.83)
$2BrO_2\bullet \rightarrow Br_2O_4$	1.4 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(2.84)
$Br_2O_4 \rightarrow 2BrO_2\bullet$	7 10^9 s^{-1}	(2.85)
$Br_2O_4 + OH^- \rightarrow BrO_3^- + BrO_2^- + H^+$	7 10^8 $M^{-1}s^{-1}$	(2.86)
$CO_3^-\bullet + BrO^- \rightarrow CO_3^= + BrO\bullet$	4.3 10^7 $M^{-1}s^{-1}$	(2.87)

Su içerisinde ozon bozunma mekanizmasına etki eden diğer bir önemli bileşende doğal organik maddelerin varlığıdır. DOM'un doğasına bağlı olarak, bu maddeler ozon bozunumu için hızlandırıcı veya engelleyici olarak hareket edebilmektedirler. Bu yüzden, DOM mevcut olduğunda aşağıdaki reaksiyonlar genellikle ozon bozunma mekanizmasına dahildir [141, 142].

$$DOM + HO\bullet \rightarrow \alpha O_2^-\bullet + P \quad (2.88)$$

$$DOM + \alpha HO\bullet \rightarrow O_2^-\bullet + P \quad (2.89)$$

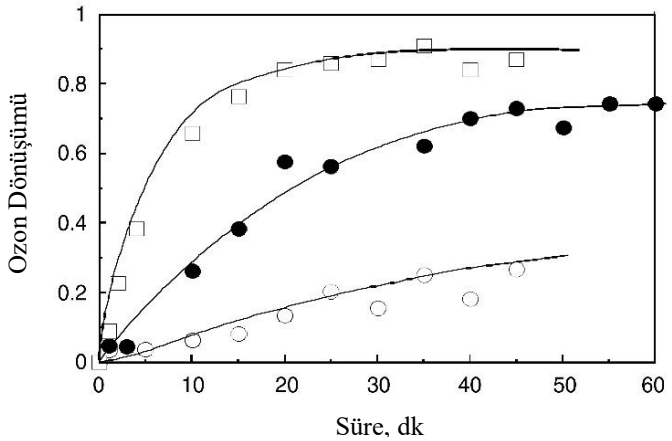
Bu reaksiyonlar temelde DOM ile reaksiyona giren hidroksil radikalinin bir bölümünü ifade eder. Hidroksil radikalleri süperoksit iyonunu oluşturmakta ve dolayısıyla DOM'un bir bölümü, ozon bozunma reaksiyonunun hızlandırıcısı gibi davranmaktadır. Suda bulunan DOM'un bir bölümü hızlandırıcı olarak ve diğer bir kısmı da engelleyici olarak hareket etmektedir. Doğal sular içerisindeki ozonun kinetik davranışı atık

sudakine benzemekte ama atık suyun organik ve inorganik matrisinin farklılığı nedeniyle daha fazla doğrudan ozon reaksiyonları ve başlatıcı, hızlandırıcı ve engelleyici reaksiyonları farklı olabilmektedir.

Ozon bozunma reaksiyonları

Ozonun suda çözünüp kararsızlaşması hem avantajlı hem de dezavantajlıdır. Bir taraftan ozon bozunduğunda serbest radikaller (özellikle hidroksil radikali) oluşmakta ve sudaki bileşiklerin oksidasyonu ileri oksidasyon (dolaylı reaksiyon) adı verilen bir prosesle gerçekleşmektedir. Diğer bir taraftan ise ozonun istikrarsızlığı nedeniyle pratikte nihai dezenfektan olarak kullanılamaz olmasıdır. Ozonun doğrudan veya dolaylı reaksiyonlar yoluyla sudaki bazı bileşikleri gidermesinin mümkün olup olmadığını tespit etmek ozon bozunmasının kinetik çalışması için gerekli adımlardan biridir.

Ozon bozunma hızı, su içinde bulunan maddelerin doğasına büyük ölçüde bağlıdır. Üç farklı pH değerlerine tamponlamış distile su içerisinde ozon bozunma verileri Şekil 2.30'da verilmiştir. Şekil 2.31 ve Çizelge 2.11-2.12'deki reaksiyon zincirlerinden anlaşıldığı gibi pH, sucul ortamda ozon bozunmasını etkileyen ana faktörlerden biridir. Genel bir kural olarak, pH 7'den küçük olduğunda ozon bozunma hızı çok fazla etkilenmez fakat 7'den yüksek pH değerlerinde ozon bozunma hızı önemli ölçüde artmaktadır [143]. Örneğin, Şekil 2.30'da pH'ın etkisiyle birinci dereceden kinetiğe uyan ozon bozunma hız sabitinin değişimi gösterilmektedir [143].



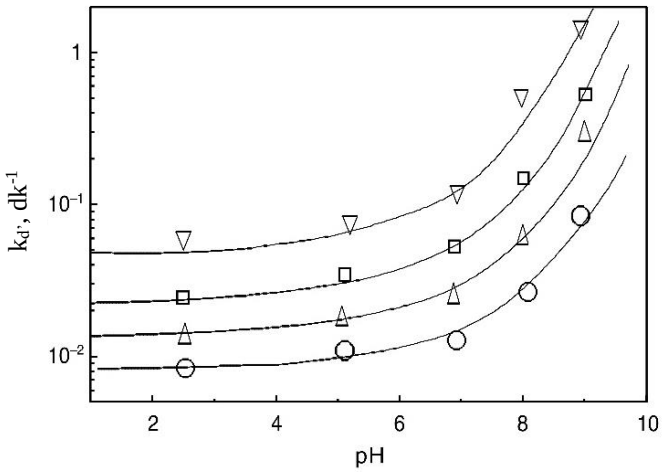
Şekil 2.30: Farklı pH'larda tamponlanmış saf suda ozon bozunması (Şartlar: 17˚C, fosfatla tamponlanmış; ■=pH 2, C_{O3}=8.1 mg/L; •=pH 7, C_{O3}=4.2 mg/L; o=pH 8.5, C_{O3}=3.7 mg/L).

Hidroksil radikali oksidasyonun önemi nedeniyle sudaki ozonun bozunması sayısız eserlere konu olmuştur. Weiss'in bu konudaki ilk çalışmalarından bu yana çok sayıda araştırmacı deneysel verilere dayalı olarak ozon bozunma kinetiğinin reaksiyon

mekanizmalarını incelemiştir [125]. Su içinde homojen bir biçimde gerçekleşen ozon bozunma reaksiyonlarında elde edilen ozon konsantrasyonuna karşılık zaman verileri teorik ozon reaksiyonlarına uymuştur. Farklı karmaşıklıktaki hız reaksiyonları birinci, ikinci, üçüncü ya da yarım dereceden reaksiyonlar olarak düşünülmüş ve sıcaklık ile pH değerinin bir fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Şekil 2.31'de görüldüğü gibi reaksiyon derecesi ve pH'ın reaksiyon hızına etkisi birçok durumda farklıdır [143]. SHB mekanizmasının doğal olarak sularda meydana gelen ozon bozunmasına uygulanması ile Denklem 2.90 elde edilmektedir;

$$-r_{O_3} = k_d C_{O_3} = \left[\sum k_{Di} C_{mi} + \left\{3k_i C_{OH^-} + \sum k_{li} C_{li}\right\}\left(1 + \frac{k_{pi} C_{pi}}{k_{si} C_{si}}\right)\right] C_{O_3} \qquad (2.90)$$

Denklemde C_{Mi}, C_{Ii}, C_{Pi} ve C_{Si} ozonla direk reaksiyona giren bileşiklerin konsantrasyonunu yani sırasıyla başlatıcı, hızlandırıcı ve engelleyici bileşikleri temsil etmektedir. C_{O3} ise çözünmüş ozon konsantrasyonunu temsil etmektedir.



Şekil 2.31: pH'ı tamponlanmış saf su içinde ozon bozunumu için yalancı birinci dereceden hız sabiti değişimi (T, ºC: •=10; ▲=20; ■=30; ▼=40).

Hoigné ve ark.'larının eserlerine bağlı kalınmaksızın bu konudaki çalışmalar hala devam etmektedir. Hız sabiti ve reaksiyon derecesinin belirlenmesi tam karıştırmalı bir tankta sucul ortamdaki ozon konsantrasyonunun azalması takip edilerek gerçekleştirilmiştir. ozonun bozunması üzerine önemli sayılabilecek herhangi bir çalışma planlanırken DOM'ların sucul ortamdaki etkileri dolayısıyla, su matrisi daha önce yapılmış çalışmalardan farklı ise spesifik ozon bozunma hız yasasının belirlenmesi tavsiye edilmektedir. Aslında doğal suların arıtımında belirgin iki ozon bozunma dönemi vardır [144]. Hızlı ozon ihtiyacı denilen ilki, yaklaşık 1 ya da 2 dakika içerisinde sadece bir kaç saniye boyunca sürmektedir. Bu süreçte, ozonun bir anda veya çok hızlı tüketimi gerçekleşmektedir. İkinci ya da uzun ozon bozunma döneminde, ozon yavaş yavaş

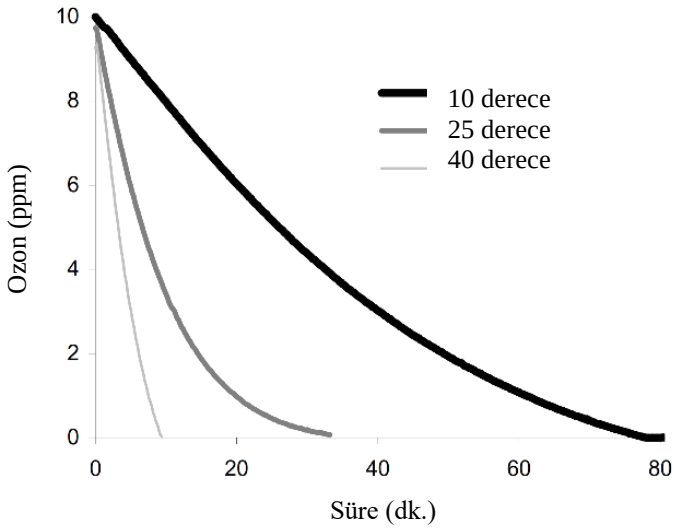
bozunmaktadır. Doğal sularda ozon bozunumu bu kinetik çalışmaların da konusu olan ikinci dönemdir. Hızlı ihtiyaç döneminde başlangıçtaki ozon ozonla kolayca reaksiyona giren maddelerin varlığı nedeniyle doğrudan reaksiyonlardır. Bu maddelerin ortamdan uzaklaştırılması ya da konsantrasyonlarının azalmasıyla uzun ozon bozunma dönemi başlamaktadır.

2.7.1.5 Sucul ortamda ozonlamaya etki eden faktörler

Saf su içerisinde ozon yavaş yavaş radikal oluşumunu içeren birden fazla adımda parçalanmaktadır. Ozon dekompozisyon reaksiyonları zincirleme bir süreçtir ve SHB ve GTF tarafından geliştirilen iki farklı mekanizma ile açıklanabilmektedir [104].

Güçlü bazik çözeltilerde ozonun tükenme hızı, zayıf alkali çözeltilerdeki davranışının tersine azalmaktadır. Ozonun oda sıcaklığındaki yarılanma ömrü, 1 M NaOH çözeltisinde 2 dakika, 5 M çözeltide 40 dakika ve 20 M çözeltide 83 saattir. Bozunma hızının azalmasının sebeplerinden biriside ozonun bozunmasında ortaya çıkan H_2O_2 veya $OH^{\bullet}$ ile reaksiyona giren ozonit (O_3^-) dir [145].

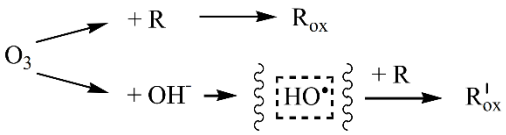
Sudaki ozonun stabilitesini etkileyen birçok faktör vardır. Örneğin, Şekil 2.32'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıktaki çözeltilerde ozon bozunumu artmaktadır.



Şekil 2.32: Sıcaklık değişımıne gore ozonun bozunma hızı.

Ortamın hidrolik şartlarına göre ozon bozunma hızı değişmektedir. Türbülanslı şartlarda desorpsiyon ile açıklanan daha hızlı bozunma durumu söz konusudur [143]. Buna ek olarak, yüksek iyonik kuvvet ozon tükenmesini hızlandırmaktadır.

1977'de, Hoigne ve Bader, Şekil 2.33'te gösterildiği gibi ozonun sudaki diğer bileşiklerle reaksiyonunu, direkt veya ozonun bozunması sırasında meydana gelen radikal türler ile olan dolaylı reaksiyon olarak açıklamıştır [104].



Şekil 2.33: Ozonun sulu çözeltilerde diğer bileşikler (R) ile davranışı.

Radikal oluşumu hidroksil radikali şeklinde gösterilmiştir.

Ozonun direkt reaksiyonu spesifik bileşikler ve fonksiyonel gruplara karşı seçicidir. Ozon aynı zamanda güçlü elektrofildir ve oksijen-atom transfer reaksiyonlarına karşı organik ve inorganik bileşiklerle hızlı bir şekilde reaksiyon vermektedir [146]. Reaktivite elektron alan gruplarla hızlanırken, elektron veren gruplarla azalmaktadır.

Radikal tip reaksiyonlarına göre, çözeltideki partiküller ve kimyasallar ozonun bozunmasını etkilemektedir [131]. Bu maddeler 4 farklı;

- Reaksiyon başlatan,
- Reaksiyona katkı veren (hızlandırıcı),
- Reaksiyon engelleyen,
- Ozonun yeniden oluşması ile birlikte reaksiyonu engelleyeci şekilde davranmaktadır.

Reaksiyon başlatıcılar; serbest redikal reaksiyonlarıyla oluşmaktadır. Formik asit ve hümik maddeler gibi birçok organik madde ve OH^- ve HO_2^- gibi maddeler örnek verilebilir. Ayrıca 254 nm dalga boyundaki UV ışıma ozonun zincir reaksiyonlarını aktifleştirmek için kullanılabilmektedir. Bu yöntem, sadece hidroksil radikalleri ile parçalanabilen, doymuş alifatik moleküller gibi bazı organik maddelerin arıtımında kullanılmaktadır.

Reaksiyona katkı veren maddeler ise, hidroksil radikalinden O_2^- iyonunu oluşturan bileşiklerdir. Diğer ozon reaksiyonları ile karşılaştırıldığında, ozon ve süperoksit anyonu arasındaki reaksiyon hızı yüksektir ($k= 1.6\ 10^9\ M^{-1}s^{-1}$). O_2^- iyonunun varlığı ozonun dekompozizasyonunu artırmaktadır. Reaksiyona katkı veren maddeler ise, ozonun kendisi, aril grubuna sahip bileşikler, birincil alkoller ve hümik asitlerdir.

Reaksiyon engelleyen maddeler ise O_2^- iyonunun yeniden oluşturmadan hidroksil radikallarini harcayan ve ozonun bozunmasını geciktiren bileşiklerdir. Asetik asit, alkil grubuna sahip bileşkiler ve üçüncül alkoller örnek olarak verilmektedir. Bikarbonat/karbonat iyonları, ozonu yeniden oluşturan ve radikal zincir reaksiyonunu engelleyen inhibitörlerdir (Denklem 2.91 ve 2.92) (25-28).

$$CO_3^{2-} + HO\circ \rightarrow CO_3\circ^- + OH^- \qquad (2.91)$$

$$CO_3^{\circ-} + O_3^{\circ-} \rightarrow CO_3^{2-} + O_3 \quad (2.92)$$

Bu yüzden bikarbonat birçok ozon seçici reaksiyonlarda kullanılmaktadır (29, 30). Ozonun bozunması pH değerine bağlıdır ve alkalinitenin artması bozunmayı artırmaktadır. Diğer pozitif etki ise, karbonatın tampon kapasitesidir. Diğer iyonlar ile birlikte karbonat iyonlarının olması alkalinitenin artmasını engellemektedir.

Ozon konsantrasyonunun ozonlamaya etkisi

Henry kanununa göre, ozon içeren bir gaz karışımı ile sıvı arasındaki denge reaksiyonunda sıvı faz içerisindeki ozon konsantrasyonu gaz fazındaki ozon konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle her iki evrede de ozon konsantrasyonun ozon prosesinin verimliliğini etkilediği düşünülmektedir. Sıvı fazda gerçekleşen reaksiyonlarda sıvı faz içerisindeki ozon konsantrasyonu esas olarak ele alınmıştır. Von Gunten, U. [147] yaptığı çalışmada sıvı faz içerisinde organikler ile ozonun reaksiyon kinetikleri bağımsız olarak incelenmiştir; ozonun ve kirleticinin bozunması tipik olarak birinci derece olduğu, ikisinin birlikte reaksiyonları ise ikinci derece olduğunu belirlemiştir. Bu nedenle maddelerin parçalanma hızı Denklem 2.93'te gösterilmiştir.

$$r = \frac{dC_p}{dt} = kC_pC_{O_3} \quad (2.93)$$

Bu denklemde; k ozon reaksiyon sabiti, C_p organik bileşiğin konsantrasyonu ve C_{O3} sıvı faz içerisindeki ozon konsantrasyonudur. Beltrán, F. J., F. J. Rivas [148] yaptığı çalışmada ozonun su içerisinde hızla biriktiğini ve birkaç dakika içinde denge konsantrasyonuna ulaştığını ve sıvı faz içerisindeki ozonun bozunmasının yavaş bir kinetik rejimle geliştiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak, ozon konsantrasyonunun artması organik maddelerin ozonla parçalanma hızında bir artışa neden olacaktır ancak reaktör koşullarına bağlı olarak, ozon yeterli bir konsantrasyona ulaştıktan sonra ozonun bozunma hızının sıvı faz içierisindeki ozon konsantrasyonundan bağımsız olduğu kabul edilir [149]. Düşük konsantrasyonlardaki yüzey aktif maddelerin varlığı ozonun çözünmesini arttırmaktadır ve bunun sonucu olarak çözelti içerisindeki ozon doygunluk seviyesinin yanısıra dolaylı hidroksil radikali oluşumu da artar [150].

Ortam pH değerinin ozonlamaya etkisi

Sıvı faz içerisindeki ozonun stabilitesinde pH önemli bir faktördür ve bunun yanı sıra ozonlama işleminin gerçekleşme şeklini belirler. Sıvı faz içerisindeki herbir kimyasal

bileşik için kritik pH değeri tanımlanmıştır ve farklı çözeltiler için değişken olduğu tahmin edilmektedir. Oksidasyon reaksiyonları, pH değeri kritik seviyesinin altında iken moleküler ozona, üzerinde iken ise hidroksil radikallerine bağımlıdır. Asidik koşullar ile karşılaştırıldığında, alkali koşullarda hidroksil iyonları ozon bozunumunu hızlandırıcı olarak kullanılır ve böylelikle daha hızlı OH radikalleri oluşur; bu bazik şartlarda oksidasyon sürecinin neden daha hızlı gerçekleştiğinin kanıtıdır fakat daha az seçicilik göstermektedir [150]. Bazı özel atıksularda, dolaylı oksidasyon reaksiyonları ağırlıklı olarak pH 2'de gerçekleşir [151].

Sıcaklığın ozonlamaya etkisi

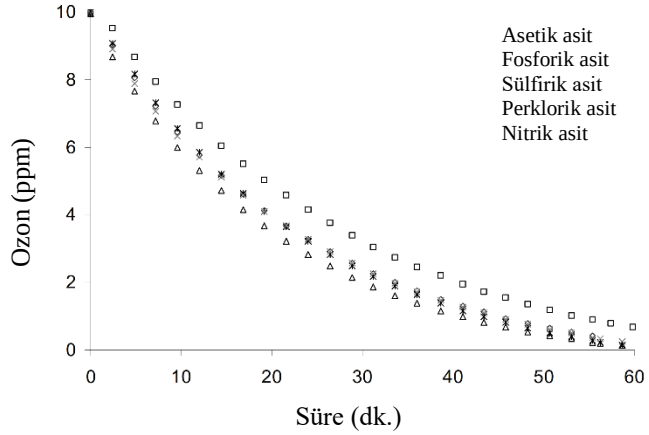
Sıcaklık değişimleri ozonlama sistemlerini iki şekilde etkilemektedir, bunlar genellikle birbirlerine zıt olarak kabul edilebilir. Çözelti içerisindeki sıcaklığın artmasıyla sıvı faz içerisindeki ozon çözünürlüğü azalmakta ve ozonun bozunma hızı artmaktadır [152]. Homojen ve heterojen katalizörler, başlatıcılar yada engelleyiciler gibi reaksiyon mekanizmasına etki eden faktörlerin bulunması reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığını oldukça karmaşık bir şekilde etkilemektedir. Genel olarak, reaksiyon hız sabiti ve sıcaklık arasındaki korelasyon Arrhenius kanunu (Denklem 2.94) ile ifade edilmiştir; burada k reaksiyon hız sabiti, A sıklık faktörü, E_A ise aktivasyon enerjisi (J/mol), R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol.K) ve T sıcaklıktır (K) [153]. Frekans faktörü, moleküllerin ne sıklıkta ve hangi zaman periyotlarında çarpıştığına ve moleküllerin düzgün dizilimli olup olmadığına bağlıdır [154].

$$k = A\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \tag{2.94}$$

2.7.1.6 Sucul ortamda ozonun dekompozisyon hızı

Farklı tampon çözeltilerin etkileri

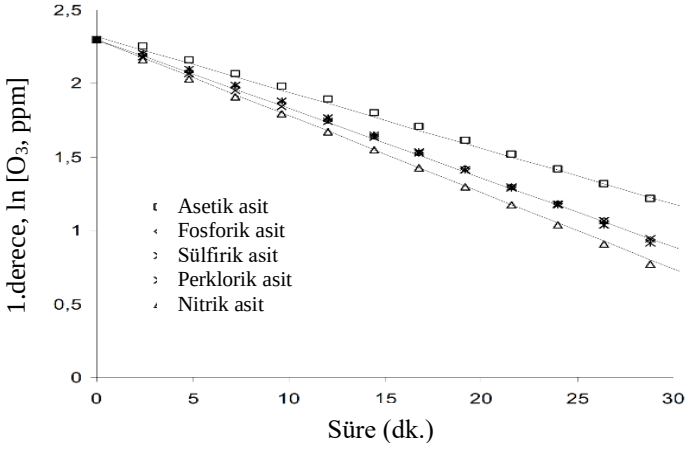
Sulu çözeltiler içinde ozon dekompozisyon oranı baz katalizörlü olarak gerçekleştiği için ortamın pH değeri ayarlanmalı ve pH değişikliğinin etkilerinden kaçınmak için kinetik reaksiyonlar sırasında pH sürekli izlenmelidir. pH değerini ayarlamak için esas olarak sülfürik, perklorik veya fosforik asit tampon çözeltileri kullanılmaktadır. Bu tampon çözeltilerin ozonun dekompozisyon hızına etkisi Şekil 2.34'de gösterilmiştir.



Şekil 2.34: 1 mM asetik, fosforik, sülfürik, perklorik ve nitrik asit ile pH 3 değerinde ozonun dekompozisyon hızı.

Şekil 2.34'de, sülfürik, perklorik ve fosforik asit tampon çözeltileriyle pH ayarlaması yapılan ortamda ozonun dekompozisyon hızları karşılaştırılmıştır. Bilinen bir radikal giderici olan asetik asit kullanıldığında dekompozisyon hızı yavaşlamakta, nitrik asit kullanıldığında ise artmaktadır.

Asidik sulu çözeltiler içinde ozon dekompozisyon kinetiği karmaşıktır. Çizelge 2.15 ve Şekil 2.35'de görüldüğü gibi bozunma reaksiyonları birinci dereceden kinetik sabitine sahiptir.



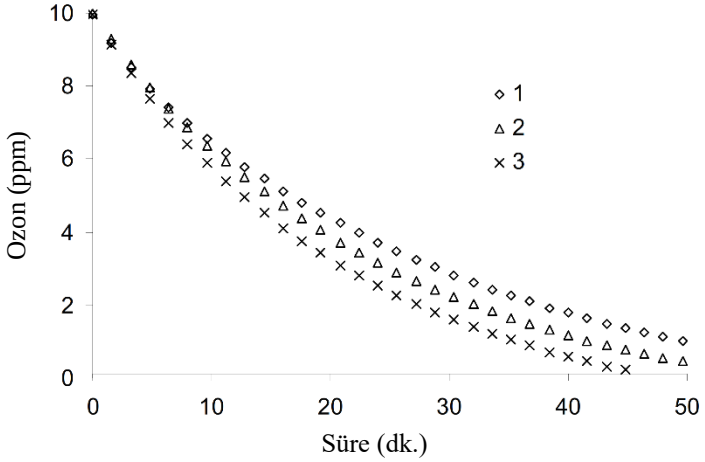
Şekil 2.35: Ozon dekompozisyonunun reaksiyon kinetiği (pH=3, t=25 °C).

Çizelge 2.15: Ozon dekompozsiyonunun birinci derecede hız sabitleri ([O_3]=10ppm, t=25 °C).

Asit	**10^{-4} k [s^{-1}]**
Asetik asit	6.3
Fosforik asit	7.8
Sulfürik asit	7.8
Perklorik asit	7.8
Nitrik asit	8.6

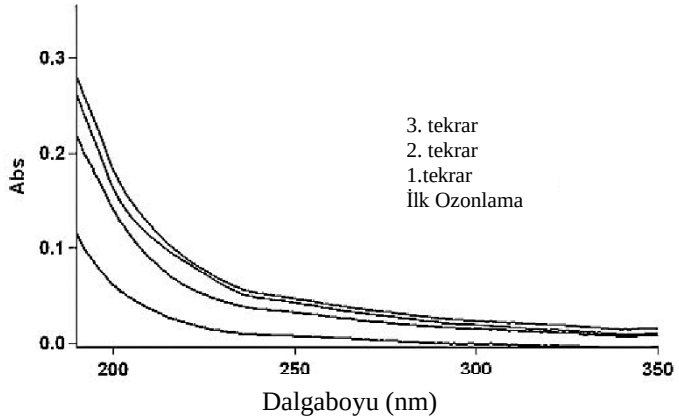
Ön ve tekrar ozonlamanın etkisi

Kinetik deneylerden bazıları önceden ozonlanmış sucul ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde ozon dekompozisyon hızları yüksek gibi görünüyordu, bu nedenle ozonlamış numulerde kinetik ölçümler yeniden yapılmıştır. Sonuç olarak ozon bozunma hızı her ozonlama tekrarında artmıştır. Şekil 2.36'da fosforik asit sonuçlarını gösterilmiştir.



Şekil 2.36: Fosforik asit içerısında ozonun dekompozisyonu.

Tekrar deneylerinin etkisi yeniden ozonlanan numunelerle belirlenmiştir. Her ozonlamadan sonra alınan örneklerde ozon dekompozisyon analizleri UV spektrofotometre ile 190 nm civarında absorbsiyon pikleri izlenerek gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.37). Bu sulu çözeltiler içinde ozonun bilinen bir ürünü olan hidrojen peroksitin göstergesidir. Bu numuneler üzerinde ozonun yokluğunda alıkonulmuş oksidatif gücü göstermek amacıyla iyot titrasyonu da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.37: Fosforik asit içerisinde yeniden ozonlamanın UV spektrofotometre analiz sonuçları.

Daha önceden açıklandığı gibi yeniden ozonlamanın bozunma reaksiyon kinetikleri birince dereceye yakın olarak bulunmuştur. Deneysel veri eğrilerinden en küçük kareler metodu ile hesaplanan k değerleri Çizelge 2.16'da verilmiştir. Deneyler asidik sulu çözeltinin üç kez ozonlanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.16: Ozon bozunumunun birince derece reaksiyon hız sabitleri (t=25 °C).

Asit	**10^{-4} k [s^{-1}]**		
	1.Tekrar	**2.Tekrar**	**3.Tekrar**
Asetik asit	6.3	7.0	7.5
Fosforik asit	7.8	8.8	9.7
Sulfürik asit	7.8	8.7	9.8
Perklorik asit	7.8	8.8	9.8
Nitrik asit	8.6	9.7	11.3

Hidrojen peroksitin ozon bozunmasını başlattığı bilinmektedir. Yeniden ozonlama sonrasında ozon bozunma hızında olan artış yeterli miktarda hidrojen peroksitin üretilmesi ve üretilen hidrojen peroksitin ozonun bozunmasına etki etmesi ile açıklanabilir.

2.7.1.7 Ozonlama sonucu oluşan yan ürünler

Ozonun sulu çözeltilerdeki kimyası ve oluşan yan ürünlerin sağlığa etkileri komplekstir. Sudaki maddelerle ozonun reaksiyonları sonucu bazı dezenfeksiyon yan ürünleri meydana gelir [155] (Çizelge 2.17). Yapılan pek çok çalışmada ozonlama reaksiyonları yan ürünlerinin, klorlama sonucu açığa çıkan yan ürünlere göre daha az toksik olduğu bildirilmiştir. Ozonlamayla meydana gelen birçok reaksiyon dozlama ve pH'ya bağlıdır ve bu sebeple farklı şartlarda farklı sonuçlar ortaya çıkmaktadır [104].

Çizelge 2.17: Ozonlama sonucu oluşan yan ürünler.

Aldehitler	**Asitler**	**Aldo-Ketoasitler**	**Brom Bileşikleri**
Formaldehit	Oksalik Asit	Pirüvik Asit	Bromat İyonu
Asetaldehit	Formik Asit	Hidrojenperoksit	Bromoform
Glioksal	Asetik Asit	Diğer	Bromopikrin
Metilglioksal	Süksinik Asit		Bromlu Asetik Asit

2.7.2 Katalitik ozonlama

Çeşitli katalizörler eşliğinde ozonun oksidasyon özelliklerinin geliştirilmesi organik bileşiklerin gideriminde yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon proseslerindendir [156, 157]. Katalitik ozonlama, tekil ozonlama ve katalitik proseslere göre reaksiyon mekanizmasını değiştirerek arıtım süresini kısaltmakta ve verimliliği arttırmaktadır

[158]. Gracia, R., J. Aragües [159] yaptığı çalışmada ozonla birlikte katalizörlerin kullanımının ozon tüketimini ve reaksiyon süresini azalttığını, ozonlama verimliliğini ise arttırdığını ortaya koymuşlardır [157].

2.7.2.1 Homojen katalitik ozonlama

Bu proseste, çözelti içerisinde bulunan geçiş metallerinin varlığında, ozon moleküllerinin bozunmasıyla hidroksil radikallerinin üretilmektedir [160]. Fe(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Ag(I) ve Cr(III), katalitik ozonlamada en fazla kullanılan metal iyonlarıdır [161]. Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziółek [162] göre kullanılan doğal metal iyonlarının reaksiyon hızını, seçiciliği ve ozon tüketimini belirlemektedir. Son yıllarda yeni katalizörlerin bulunmasına rağmen, katalitik ozonlama mekanizmaları hala net değildir [163]. Homojen katalitik ozonlamada genellikle iki ana mekanizma tarif edilmiştir; (1) metal iyonları ile ozon bozundurulur ve hidroksil ya da diğer serbest radikaller oluşur [160, 164] ve (2) metal iyonları ile organik bileşikler arasında bir kompleks oluşur ve ozon tarafından bu kompleksin oksidasyonu neticesinde son ürünler oluşur [165-167].

Bozunma hızı pH değeri azaldıkça artmıştır ve bu koşullar altında hidroksil radikal oluşumu önemli bir rol oynamamaktadır. Buna ek olarak, ters-butanol gibi radikal süpürücü reaktifleri eklenmesi bozunma verimliliğini etkilememektedir ve bu süreçte hidroksil radikalleri aktivite göstermemektedir.

2.7.2.2 Heterojen katalitik ozonlama

TiO_2, Al_2O_3 ve MnO_2 gibi metal oksitlerinin ya da Cu-TiO_2, Fe_2O_3/Al_2O_3, Ru-CeO_2, vb. gibi başka metallerle zenginleştirilmiş metal oksitlerin yüzeyinde ozonun bozundurulması heterojen katalitik ozonlama olarak bilinmektedir. Bu tür ozonlama proseslerinin etkinliği esas olarak, metal oksit yüzeylerinin (yüzey alanı, gözeneklilik, yoğunluk, gözenek hacmi, saflık, kimyasal stabilite, mekanik mukavemet, yüzey aktif sitelerinin varlığı vb.) fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve çözeltinin pH değerine bağlıdır. Reaksiyon ortamında en önemli değişkenlerden biri olan pH değeri, katalizör yüzeyindeki aktif siteleri, katalizörün yüzey yükünü, adsorpsiyon kapasitesini ve sucul çözeltilerdeki ozonun bozunma mekanizmasını etkilemektedir [162]. Katalizör yüzeyi üzerinde ozon ve/veya organik bileşiklerin adsorbsiyonu, heterojen katalitik ozonlama için önemli bir aşama olarak kabul edilmektedir. Ozonun katalizör yüzeyinde adsorplanabilmesi ve aktif hidroksil radikalleri oluşturarak bozunabilmesi, katalizör

aktivitesinin belirlenmesindeki faktördür [163]. Bu prosesde kullanılan katalizör türüne bağlı olarak, çeşitli mekanizmalar açıklanmıştır. Faria, P., J. Órfão [168], aktif karbonların yüzeyi üzerinde adsorbsiyon ve ozon reaksiyonlarının gerçekleşmesi sonucunda kirletici molekülleri bozunduran serbest radikallerin oluştuğunu kanıtlanmışlardır. Katalizör yüzeyindeki bağ yapmamış hidroksil grupları, hidroksil radikali oluşumunu arttırmak için aktif alanları sağlamaktadır [30]. Ozon molekülleri katalizatördeki Lewis asit aktif yüzeylerinde bozundurulmaktadır [169]. Katalizör yüzeyinde bulunan Lewis aktif yüzeylerinin fazla olması ozonun bozunma hızını artmasına yol açmaktadır. Özetle, literatürde heterojen katalitik ozonlama için iki ana mekanizma rapor edilmiştir: (1) katalizör yüzeyinde ozon moleküllerin adsorplanması sonucu hidroksil radikallerin üretimi ve ozon moleküllerin bozunması [170, 171] ve (2) katalizörün yüzeyi üzerinde adsorbsiyon ve ozon moleküllerinin ayrışması aktif oksidatif yüzeylere bağlı O radikallerin üretimine yol açmaktadır [172, 173].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Çalışma basamakları sırasıyla aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

- Demir kaplı pomza katalizörünün sentezlenmesi ve karakterizasyonun incelenmesi,
- Katalizörün saf suda ozon dekompozisyonuna etkisinin incelenmesi,
- Tekil adsorbsiyonun DOM giderimine ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyeline etkisinin incelenmesi,
- Tekil ozonlamanın DOM giderimine ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyeline etkisinin incelenmesi,
- Katalitik ozonlamanın DOM giderimine ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyeline etkisinin incelenmesi.

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

3.1.1 Model çözeltinin hazırlanması

Yüzeysel sularda tespit edilen HA konsantrasyonlarında (2.5, 5, 10 ve 20 mg/L) hazırlanan sentetik çözeltiler deneylerde kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlamasında ultra saf su ile hazırlanmış 0.1 N NaOH çözeltisi kullanılmış ve çözelti 2 saat süreyle karıştırıldıktan sonra 0.45 µm membran filtre kağıdından süzülerek kullanılmıştır. Çizelge 3.2'de hümik asit çözeltilerinin UV_{220}, UV_{254}, UV_{272}, ÇOK, Çözünmüş Toplam Karbon (ÇTK), Çözünmüş İnorganik Karbon (ÇİOK) karakterizasyonu verilmiştir.

Çizelge 3.1: Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları.

Kimyasal Madde	% Saflık	Firma	CAS No	Kullanım Alanı
Hümik Asit Sodyum Tuzu	Teknik	Sigma Aldrich	68131-04-4	Model Çözelti
Metil Tert-Bütil Eter	≥%99.8	Sigma Aldrich	1634-04-4	DYÜ Analizleri
Trihalometan Mix				
Bromodiklorometan			75-27-4	
Bromoform	CRM	Restek	75-25-2	DYÜ Analizleri
Kloroform			67-66-3	
Dibromoklorometan			124-48-1	
Haloasetik Asit Mix				
Bromokloroasetik asit			5589-96-8	
Bromodikloroasetik asit			71133-14-7	
Klorodibromoasetik asit			5278-95-5	
Dibromoasetik asit	CRM	Restek	631-64-1	DYÜ Analizleri
Dikloroasetik asit			79-43-6	
Monobromoasetik asit			79-08-3	
Monokloroasetik asit			79-11-8	
Tribromoasetik asit			75-96-7	
Trikloroasetik asit			76-03-9	
Sodyum Sülfit	≥%98.0	Sigma Aldrich	7757-83-7	DYÜ Analizleri
Bakiye Klor Test Kiti		Sigma Aldrich		Klor Analizi
Hidroklorik Asit	≥%37.0	Sigma Aldrich	7647-01-0	Katlizör Sentezi
Aseton	≥%99.5	Sigma Aldrich	67-64-1	Katlizör Sentezi
Demir (III) Klorit Heksahidrat	≥%99.0	Merck Millipore	10025-77-1	Katlizör Sentezi
Potasyum İndigo Trisülfanat		Sigma Aldrich	67627-18-3	Ozon Analizi
Sodyum Hidroksit	≥%98.0	Sigma Aldrich	1310-73-2	pH ayarı
Asetik Asit	≥%99.0	Merck	64-19-7	pH ayarı
Sodyum Bikarbonat	≥%99.5	Shimadzu	144-55-8	Karbon Kaynağı
Sodyum Karbonat	%100	Shimadzu	497-19-8	Karbon Kaynağı

Çizelge 3.2: Hümik asit çözeltilerinin karakterizasyonu.

Parametre	Denklem (n=4)	R^2	LOD	LOQ
UV_{220}, Abs.	0.0275 x HA + 0.0380	0.9997	0.0009	0.0030
UV_{254}, Abs.	0.0235 x HA + 0.0209	0.9995	0.0015	0.0050
UV_{272}, Abs.	0.0211 x HA + 0.0191	0.9994	0.0018	0.0060
ÇOK, mg/L	0.2089 x HA - 0.0608	0.9984	0.0048	0.0160
ÇTK, mg/L	0.2195 x HA + 0.3429	0.9979	0.0063	0.0210
ÇİOK, mg/L	0.0106 x HA + 0.4038	0.9744	0.0768	0.2560

3.2 Demir Kaplı Pomza Katalizörünün Sentezlenmesi

Pomza örnekleri Aksaray İli Hasan Dağı bölgesinde bulunan bir taş ocağından temin edilmiştir. Ham pomza örnekleri kırılarak parçalandıktan sonra elek analizleri ile çeşitli partikül fraksiyonlarına (<0.25, 0.25 - 0.50, 0.50 - 0.75, 0.75 - 1.0 mm) ayrılmış ve demirle kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Farklı tane boyutlarındaki pomza örneklerinin kaplaması işleminde analitik saflıkta $FeCl_3.6H_2O$ kullanılmıştır. Kaplama

işleminde Lai vd (2000) ve Lai ve Chen (2001) tarafından belirlenen metod bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmıştır [174, 175]. Pomzalar önce 1M HCl asit çözeltisinde pH 1' de oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Ultra saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 103 ^{o}C'de 36 saat kurutulmuştur. Kurutulan pomza numuneleri 1L'lik ısıya dayanıklı pyrex cam beherlere alınarak tüm pomza numuneleri gömülünceye kadar 0.5M Fe^{3+} stok çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti sürekli karıştırılarak pH değeri 9.5 olana kadar damla damla 3N NaOH eklenmiştir. pH ayarlaması yapıldıktan sonra karıştırma işlemine 30 dk daha devam edilmiştir. Karışım 50±1 ^{o}C'de ilk 50 saatinde karıştırma yapmak suretiyle toplam 100 saat kurutulmuştur. Sonra kurutulan karışım yıkama suyundaki renk ve bulanıklık (< 0,1 NTU) giderilene kadar ultra saf su ile yıkanmıştır. Son olarak da pomza numuneleri içerdikleri nem uzaklaştırılana ve sabit tartıma gelene kadar 80 ^{o}C'de 24 saat ve 50 ^{o}C'de 72 saat kurutulmuştur.

3.3 Analiz Yöntemleri

Çalışma kapsamında analizi yapılan parametrelerin tamamı için kalibrasyonlar oluşturularak deneysel metotlar uygulamalı olarak denenmiştir. Bu bölümde deneyler üç tekrarlı gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak ortalama değerler alınmıştır.

3.3.1 pH ölçümü

Su örneklerinde pH ölçümü SM 4500 H^{+} metoduna göre Hach HQ411D dijital laboratuvar pH metresi ile gerçekleştirilmiştir. pH metre probu her kullanımdan önce saf su ile iyice temizlenmiş ve ardından standart pH çözeltileri (pH=4, 7 ve 10) yardımıyla doğrulaması yapılmıştır. pH ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2 Toplam organik karbon analizi

Su örneklerindeki toplam organik karbon miktarı Standart Metotlar 3510 B'de tanımlanan yüksek sıcaklıkta yakma metoduna göre Shimadzu TOC-V_{CPN}/TN_{M-1} cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Toplam organik karbon; toplam karbon ve inorganik karbon farkı alınarak hesaplanmıştır. ÇOK ölçümleri ise aynı metoda göre numuneler 0,45µm'lik filtreden süzüldükten sonra gerçekleştirilmiştir. TK, İK, ve TA parametrelerinin her biri için 0.1-50 mg/L aralığında kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır.

3.3.3 Spektrofotometrik analizler

Doğal organik maddeler genel olarak hidrofobik özelliktedir. Doğal organik maddelerin oksidantlarla reaksiyonları sonucunda hidrofilik fraksiyonların da artış olmaktadır.

UV_{254} değerinin hümik maddeler gibi yüksek moleküler ağırlığına sahip organik maddelerin hidrofobikliğinin ve alifatik içeriğinin tespitinde kullanılan önemli bir temsil edici parametre olduğu ortaya konulmuştur [202, 203]. UV_{220} değeri ise okside olmuş organik madde fraksiyonlarının molekül ağırlığı dağılımını göstermektedir [176]. Bunun yanında UV_{272} değeri, DOM molekülü ile klor arasındaki reaksiyonlar sırasında fenolik ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar içeren aromatik yapıların bozulmasına karşılık DOM'nin UV absorbansında meydana gelen kayıpları göstermektedir [177]. $SUVA_{\lambda}$, su numunelerinde ölçülen ÇOK (mg/L) değerinin UV_{λ} (cm^{-1}) absorbans değerine bölünmesi ile aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$SUVA_{\lambda}\left(\frac{L}{mg.m}\right) = 100 \times \left(\frac{UV_{\lambda}(cm^{-1})}{ÇOK\ (\frac{mg}{L})}\right) \quad (3.1)$$

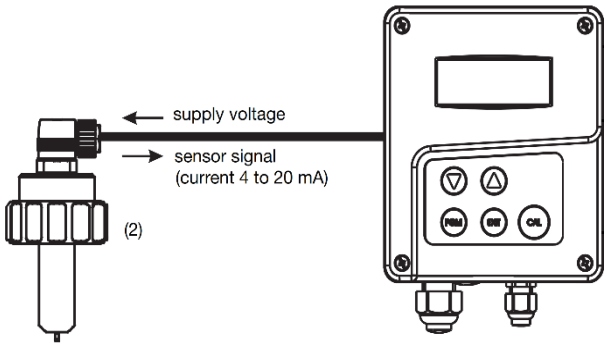
UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} absorbans ölçümleri Standart Metotlar 5910 B'ye göre 1 cm'lik kuvars hücreye sahip Shimadzu UV-1280 UV-VIS spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerde girişime sebep olabilecek süspanse maddeler 0.45 µm membran filtreden süzme işlemi ve santrifüj işlemi ile elimine edilmiştir. Bu ölçümler, klorlama sırasında DOM'un UV absorbansında meydana gelen değişiklikleri göstermek için klorlama öncesi ve sonrasında 220, 254 ve 272 nm dalga boylarında UV absorbans farkları alınarak gerçekleştirilmiştir. Klorlu numunelerin UV ölçümlerinden önce klor ile DOM arasındaki reaksiyonları durdurmak için Na_2S0_3 çözeltisi kullanılmıştır. Farklı hümik asit konsantrasyonların da hazırlanan çözeltilerin 254 nm dalga boyundaki absorbans değerleri ile ilişkisi Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

3.3.4 Bakiye klor analizi

Klorlama işlemi, Standart Metotlar 5710 B'ye göre hazırlanan 5 mg/mL'lik stok sodyum hipoklorit çözeltisi ile yapılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda bakiye kloru tespit etmek için 0-50 mg/L aralığında ölçüm yapabilen Sigma Aldrich Quantofix klor test kiti kullanılmıştır.

3.3.5 Ozon analizi

Deneysel çalışmalarda kullanılan ozon reaktöründe ozon ölçümleri su sirküle edilerek ozon analizörü vasıtasıyla yapılmıştır (Şekil 3.1).

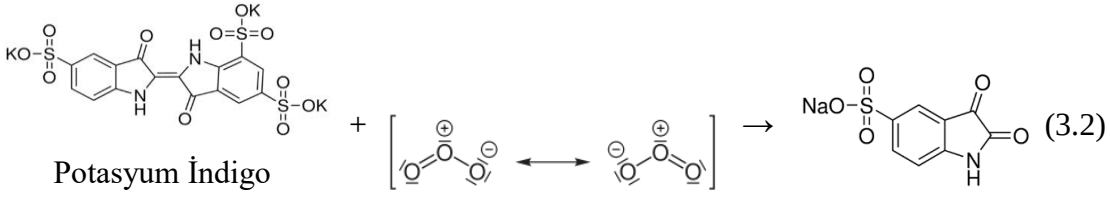


Şekil 3.1: Jumo Aquis 500 ozon analizörünün şematik görünümü.

Jumo Aquis 500 ozon analizörü 3 Aralık 2014 tarihinde Jumo Gmbh & Co Kg Moritz-Juchheim-Strasse 1 36039 Fulda Germany şirketi tarafından 20141203-E201387 numaralı sertifika ile patentlenmiştir. Ozon probunun uç kısmında bulunan seçici membran sayesinde sadece ozon molekülleri analizörle temas etmekte olup analizör sayesinde 4 ile 20 mA orp değerlerine karşılık gelen ozon konsantrasyonları okunabilmektedir. Deneysel çalışmalar sırasında ozon analizörünün kalibrasyonu 0-10 mg O_3/L (4 mA= 0 mg O_3/L, 20 mA= 10 mg O_3/L) aralığında yapılmıştır. Analizörün doğruluk testleri ise reaktörden eş zamanlı örnekler alınarak SM 4500-0_3 B İndigo metodu ile ozon analizi yapılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.5.1 İndigo metodu ile ozon analizi

Sucul ortamda çözünmüş ozonun analizi ozonla stokiyometrik olarak reaksiyona giren parlak renkli indigo trisülfanatın renksizleşerek isatin sülfanata dönüşmesi sayesinde yapılmaktadır (Denklem 3.2). İndigo boyasının son derece kuvvetli bir absorbansa (≈20000 $M^{-1}cm^{-}$, 600nm) sahip olması nedeniyle bu metot 260 nm ozonun doğrudan ölçümüne kıyasla çok daha yüksek hassasiyete sahip ve daha az girişim eğilimlidir.
Ozon ortamda hızla bozunmaktadır. Su kalitesine bağlı olarak ozonun yarılanma süresi birkaç saniyeden birkaç dakikaya kadar değişebilmektedir. Bu metot ayrıca gaz fazındaki ozonun analizinde de kullanılabilmektedir [178, 179].



(3.2)

3.3.5.2 Ozon kalibrasyonu

Stok indigo çözeltisi 1.25 mM'dır. Stok çözeti kattan kat yöntemiyle seyreltilerek 0.0125, 0.0100, 0.0075, 0.0050, 0.0025, 0.0010, 0.0005 ve 0.0001 mM konsantrasyonlarında çalışma standartları hazırlanmış ve 600 nm'de okunan absorbans değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

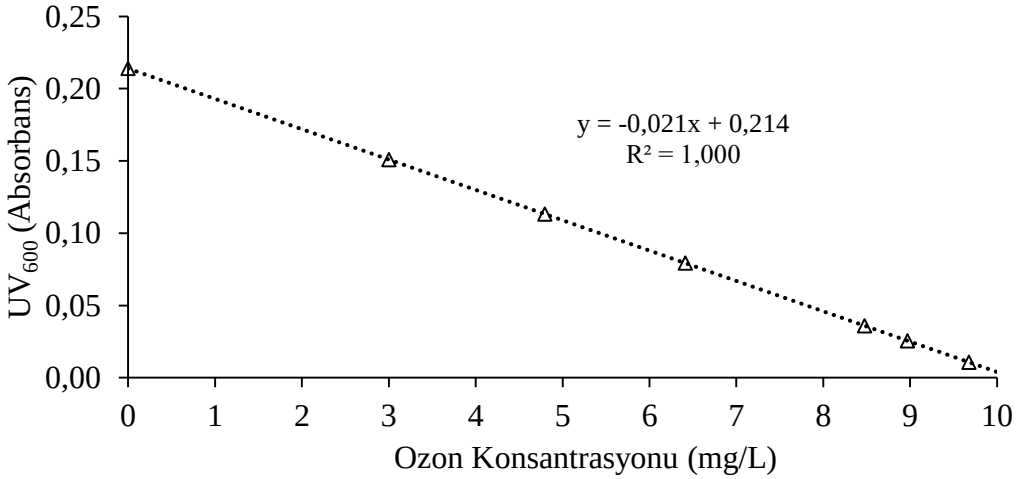
Çizelge 3.3: Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış potasyum indigo trisülfanatın absorbans değerleri.

ITS (mM)	Absorbans	Ozon (mg/L)
0.0125	0.2140	0.000
0.0100	0.1510	3.000
0.0075	0.1133	4.795
0.0050	0.0793	6.414
0.0025	0.0360	8.476
0.0010	0.0256	8.971
0.0005	0.0108	9.676
0.0001	0.0001	10.19

Elde edilen absorbans değerleri SM 4500-O_3 B'de yer alan hacimsel analiz formülünde (Denklem 3.3) yerine konularak bu değerlere karşılık gelen ozon konsantrasyonları hesaplanmıştır.

$$mg\ O_3/L = \frac{100 \times\ \Delta A}{f \times b \times V} \tag{3.3}$$

Bu denklemde ΔA: Kör numune ile örnek arasındaki absorbans farkını, f:0.42/cm/mg/L, b: ışık yolunu ve V: numune hacmini (5 mL) ifade etmektedir. 600 nm de saf ozonun orantı sabiti 0.42 ± 0.01/cm/mg/L'dir. Formülden hesaplanan ozon konsantrasyonlarına karşılık absorbans değerlerinin kalibrasyon grafiği Şekil 3.2'de verilmiştir.

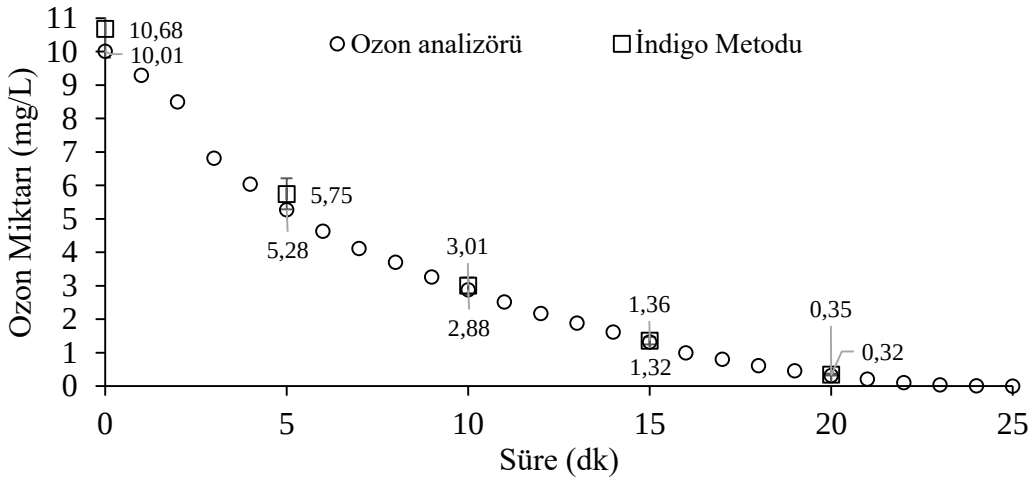


Şekil 3.2: Ozon kalibrasyon eğrisi.

100 mL balon joje içerisine 1 mL stok indigo çözeltisi, 10 mL asetik asit ve 5 mL ozonlanmış örnek ilave edilmiş ve 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan ağzı kapalı örnek iyice çalkalandıktan sonra oluşan baloncukların gitmesi için 30 sn beklenip spektrofotmetre ile 600 nm dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur.

3.3.5.3 Ozon ölçüm metotlarının karşılaştırılması

Ozon probunun doğru ölçüm yapılabilmesi için ölçüm hücresinde minimum 500 mL/dk akış sağlanması gerekmektedir. Suyun sirkülasyonu sırasında bir miktar ozon konsantrasyonunun kaybedildiği düşünülmektedir. Bu kaybın ortaya konulabilmesi için ozon probuyla ölçülen değerler ile reaktör içinden eşzamanlı olarak alınan numunelerde indigo metodu ile ölçülen değerler birbiriyle karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Ozon analizi için metotların kıyaslanması.

Sonuçların birbirleriyle ilişkilerini ortaya koymak için grafik üzerinde standart sapma çubukları eklenmiş ve her iki analiz yönteminin standart sapma aralığında yer aldığı tespit edilmiştir.

3.3.6 THMOP analizi

Su örneklerinde THMOP analizi, suyun kloroform oluşturma potansiyeli baz alınarak SM 5710 B'ye göre gerçekleştirilmiştir. THMOP analizinin amacı su örneklerinde oluşabilecek maksimum THM miktarını belirlemektir. Alınan su örneklerinde Cl_2/ÇOK oranı 2.5 olacak şekilde klor ilavesi yapılmış ve örnekler oda sıcaklığında 168 saat boyunca inkubasyona bırakılmıştır. İnkubasyon süresi sonunda doğrulama amaçlı bakiye klor testi yapılmıştır. Klorlama reaksiyonları teflon kapaklı sızdırmaz 40 mL'lik

viallerde gerçekleştirilmiştir. İnkubasyon süreleri sonunda THM ölçümleri EPA 551.1'e göre sıvı sıvı ekstraksiyon metodu ile RTX-624 (60m*0.25mm*1.40µm) kapiler kolonu donanımlı Shimadzu GC QP2010 Plus/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. 7.5 mL örnek ile 2.5 mL MTBE çözücüsü 45 dk. boyunca cam baloncuk ilave edilmiş cam şişe içerisinde BIOSAN Multi RS-24 programlanabilir rotator yardımıyla çalkalanmış ve faz ayrımı gerçekleştikten sonra 2 mL'lik viallere aktarılmıştır.

Bilinen dört adet THM'yi (Triklorometan, Bromodiklorometan, Klorodibromometan, Tribromometan) içeren Restek 501 Trihalometan Mix stok çözeltisinden 1-500 µg/L (ppb) aralığında kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve 100 ppb'lik standart üzerinde geri kazanım çalışması gerçekleştirilmiştir. Cihazın işletme şartları Çizelge 3.4'te ve analizler sonucunda elde edilen dedeksiyon limiti ve geri kazanım yüzdeleri Çizelge 3.5'de sunulmuştur.

Çizelge 3.4: THM analizi için GC/MS koşulları.

Cihaz	Shimadzu GC QP2010 Plus / MS		
Kolon	RTX-624 (60m*0.25mm*1.40µm)		
Enjeksiyon	Enjeksiyon sıcaklığı 200 ºC; 2 mm düz kuvars astar; enjeksiyon hacmi 2 µL; Splitless enjeksiyon @ 61.1 mL/dk.		
	MTBE için		
GC Programı		45 ºC	3 dk.
	5 ºC/dk.	90 ºC	3 dk.
	10 ºC/dk.	150 ºC	3 dk.
	5 ºC/dk.	220 ºC	4 dk.
Dedektör	MS; detektör sıcaklığı 200 ºC, interfaz sıcaklığı 200 ºC, çözücü kesme süresi 3.5 dk.		
Taşıyıcı Gaz	Helyum (UHP), taşıyıcı gaz başlangıç hızı (45 ºC) 35 cm/sn.		

Çizelge 3.5: THM'ler için geri kazanım yüzdeleri ve LOD değerleri.

Bileşen	**Ortalama Süre (dk.)**	**Geri Kazanım (%) (n=10)**	**LOD (µg/L)**	**LOQ (µg/L)**
Kloroform	10.81	92.7 ± 2.8	0.41	1.37
Boromodiklorometan	15.14	96.3 ± 1.9	0.76	2.53
Klorodibromometan	19.48	93.4 ± 1.5	0.55	1.83
Boromoform	23.16	97.2 ± 0.6	0.76	2.53

3.3.7 HAAOP analizi

72 saat boyunca oda sıcaklığında inkubasyonda bekletilmiş klorlanmış su örneklerinde HAA analizi, EPA 552.3 yöntemine göre sıvı sıvı ekstraksiyon metodu ile RTX-1701 (30m*0.32µm*0.25mm) kapiler kolonu donanımlı Shimadzu GC QP2010 / ECD cihazında gerçekleştirilmiştir. HAA numunelerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için 25 ml örnek alınmış, 2 ml H_2SO_4 eklendikten sonra, 8 gr şartlandırılmış sodyum sülfat

eklenmiş ve 4 ml MTBE eklenip 3 dakika çalkalanarak üst kısımda organik fazın oluşması beklenmiştir. Oluşan organik fazdan alınan 3 ml örnek başka bir viale aktarılmış ve üzerine 3 ml asidik metanol (%10 H_2SO_4-%90 Metanol) eklenerek 2 saat 50 ºC su banyosunda bekletilmiştir. 2 saatin sonunda oda sıcaklığına gelen numuneler üzerlerine 7 ml 150 mg/L'lik sodyum sülfat ve 2 ml doygun sodyum bi karbonat çözeltisi eklenerek hafifçe çalkalanmış ve üst fazdan alınan örnek 2 mL viale aktarılmıştır.

Bilinen beş adet HAA'yı (Monobromoasetik asit, Dibromoasetik asit, Monokloroasetik asit, Dikloroasetik asit ve Trikloroasetik asit) içeren Restek Haloasetik Asit Mix stok çözeltisinden 1-500 µg/L (ppb) aralığında kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve 100 ppb'lik standart üzerinde geri kazanım çalışması gerçekleştirilmiştir. Cihazın işletme şartları Çizelge 3.6'da ve analizler sonucunda elde edilen dedeksiyon limiti ve geri kazanım yüzdeleri Çizelge 3.7'de sunulmuştur.

Çizelge 3.6: HAA analizi için GC/ECD koşulları.

Cihaz	Shimadzu GC QP2010 / ECD		
Kolon	RTX-1701 (30m*0.32µm*0.25mm)		
Enjeksiyon	Enjeksiyon sıcaklığı, 210 ºC; 2 mm düz kuvars astar; enjeksiyon hacmi 1 µL; 45 saniye boyunca Splitless enjeksiyon, 30 mL/dk. MTBE için		
GC Programı	-	40 ºC	10 dk.
	2.5 ºC/dk.	65 ºC	-
	10 ºC/dk.	85 ºC	-
	20 ºC/dk.	205 ºC	7 dk.
Dedektör	ECD (150 µL hacim); detektör sıcaklığı, 290 ºC; detektör make up gaz 95% Ar/5% CH_4, 20 mL/dk.		
Taşıyıcı Gaz	Helyum (UHP), taşıyıcı gaz başlangıç hızı (40 ºC) 33 cm/sn.		

Çizelge 3.7: HAA'lar için geri kazanım yüzdeleri ve LOD değerleri.

Bileşen	Ortalama Süre (dk.)	Geri Kazanım (%) (n=10)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Monokloroasetik asit	5.94	87.8 ± 3.1	0.28	0.93
Monobromoasetik asit	8.76	85.6 ± 1.9	0.19	0.63
Dikloroasetik asit	9.34	86.4 ± 1.8	0.26	0.87
Trikloroasetik asit	12.28	92.3 ± 0.9	0.43	1.43
Dibromoasetik asit	16.14	94.7 ± 0.5	0.24	0.80

3.3.8 Oksidasyon ara ürünlerin analizi

Ozonlama sonucu oluşuan DYÜ'lerin tespit edilebilmesi için ozonlanmış örneklerde Na_2SO_3 ile ozon giderimi yapılmış ve klorlanan örnekler 7 gün süreyle 25 ºC'de inkubasyona bırakılmıştır. İnkubasyon süresi sonunda bakiye klor analizi yapılarak ortamda yeterli klor olduğu doğrulanmıştır. 20 mL hacmindeki örneklerin üzerine 4 mL

MTBE çözücüsü eklenerek 45 dk. boyunca BIOSAN Multi RS-24 programlanabilir karıştırıcı yardımıyla çalkalanmıştır. 5 dk.'lık bekleme süresi sonunda faz ayrımı gerçekleşen örneklerin çözücü fazı 2 mL'lik viallere aktarılmış ve RTX-5 (60m*0.25mm*0.10µm) kapiler kolonu donanımlı Shimadzu GC QP2010 Plus / MS cihazında analiz edilmiştir. Cihazın işletme şartları Çizelge 3.8'de sunulmuştur.

Çizelge 3.8: DYÜ taraması için GC/MS koşulları.

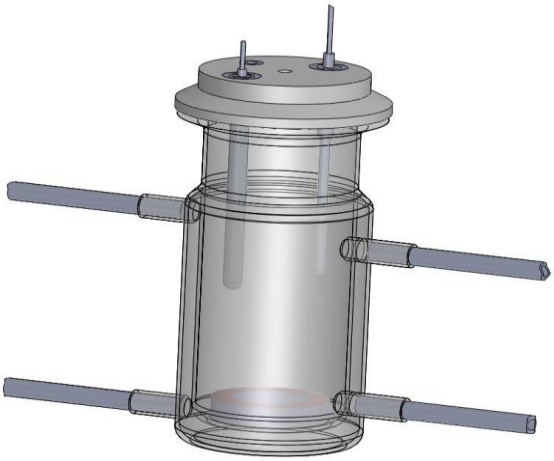
Cihaz	Shimadzu GC QP2010 Plus / MS		
Kolon	RTX-5 (60m*0.25mm*0.10µm)		
Enjeksiyon	Enjeksiyon sıcaklığı 210 ºC; 2 mm düz kuvars astar; enjeksiyon hacmi 2 µL; Splitless enjeksiyon, 43.8 mL/dk.		
	MTBE için		
GC Programı	-	40 ºC	10 dk.
	5 ºC/dk.	125 ºC	1.5 dk.
	10 ºC/dk.	205 ºC	10 dk.
	20 ºC/dk.	275 ºC	-
Dedektör	MS; detektör sıcaklığı 290 ºC, interfaz sıcaklığı 290 ºC, çözücü kesme süresi 2.5 dk.		
Taşıyıcı Gaz	Helyum (UHP), taşıyıcı gaz başlangıç hızı (45 ºC) 28.5 cm/sn.		

Taramalar sonucunda tespit edilen pikler arasında en az 0.2 sn aralığa sahip olanlar işaretlenmiş ve Wiley 2007 kütüphanesinde en az %98 eşleşme oranı girilerek taranmıştır.

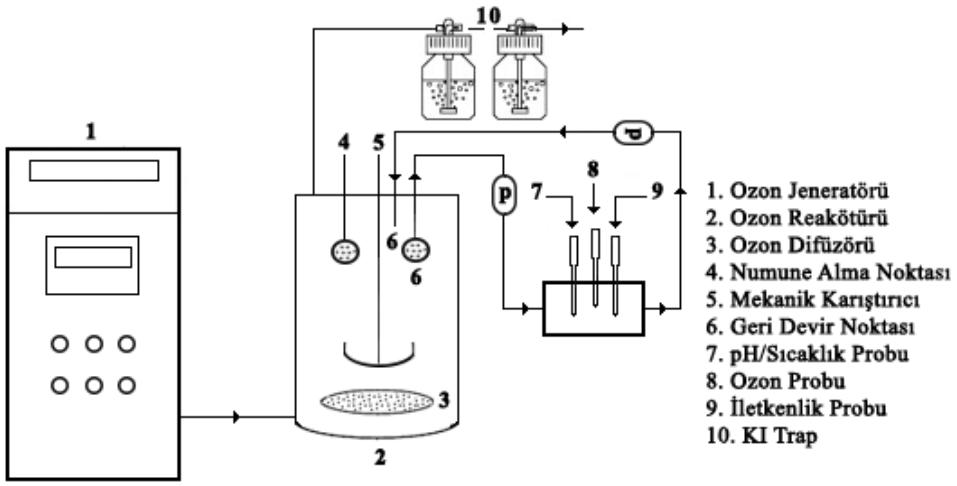
3.4 Deneysel Prosedür

Çalışma kapsamındaki deneyler Şekil 3.4 ve 3.5'de şematik olarak verilen 2 Litre hacmindeki tam karışımlı-kesikli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tüm deney düzeneği bağlantıları ozona dayanıklı teflon borular kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinde, komprasör vasıtasıyla emilen havadaki oksijen yoğunlaştırılıp nem tutucudan geçirildikten sonra debimetre tarafından sağlanan kontrollü akışla (10 m^3/sa) ozon jeneratörüne beslenmekte ve böylelikle istenilen konsantrasyonlarda ozon gazı üretilmektedir. Üretilen ozon gazı yine debimetre kullanılarak belirli akış hızlarında reaktör içerisindeki difüzör vasıtası ile sucul ortamda çözündürülmektedir. Ozon reaktöründen kullanılmadan çıkan ozonun absorblanması için reaktörü takip eden, içinde % 2'lik KI çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı 250 ml hacmindeki gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır. Numune alımı sırasında katalizörün ortamdan uzaklaşmaması amacıyla numune alma noktasında cam elyaf filtre kullanılmıştır. Ozon ile deney düzeneğinde kullanılan malzemelerin girişime yol açmasını engellenmek amacıyla deney düzeneği içerisinde ozonla temas edecek tüm parçalar ozonla reaksiyona

girmeyen materyallerden seçilmiştir. Reaktör içerisindeki çözünmüş ozon, sıcaklık, pH ve iletkenlik sürekli olarak takip edilmiştir. Reaktörde tam karışım hızı ayarlanabilir mekanik karıştırıcı ile sağlanmaktadır.



Şekil 3.4: Cam ozon reaktörü.



Şekil 3.5: Deney düzeneği.

Doğal organik maddelerin tayininde ÇOK analizlerinin yanısıra spektrofotometrik ölçümlerde yapılmakta ve DOM'ların 250 ile 400 nm aralığında pik verdiği bilinmektedir. Deneyler sırasında Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşum Potansiyelini (DYÜOP) tahmin etmek için kullanılan ΔUV_{220}, ΔUV_{254} ve ΔUV_{272} parametreleri izlenmiştir [62, 180]. UV_{254} değerinin hümik maddeler gibi yüksek moleküler ağırlığına sahip organik maddelerin hidrofobikliğinin ve aromatik içerğinin tespitinde kullanılan önemli bir temsil edici parametre ve UV_{220} değerinin ise okside olmuş organik madde fraksiyonlarını temsil eden bir parametre olduğu bilinmektedir [181, 182].

Korshin vd. tarafından yapılan çalışmalarda, DOM içeren suların klorlanması sonucunda DOM'nin aromatikliğinin azalması ile suyun UV absorbansında meydana gelen değişiklikler Denklem 3.4'te gösterilmiştir [183].

$$\Delta UV_{\lambda} = UV_{\lambda_{ilk}} - UV_{\lambda_{son}} \quad (3.4)$$

$UV_{\lambda ilk}$; klorlama öncesi λ dalga boyundaki UV absorbansı; $UV_{\lambda son}$; klorlama sonrası λ dalga boyundaki UV absorbansı ve ΔUV_{λ}; λ dalga boyundaki diferansiyel UV absorbansıdır. ΔUV_{λ} sembolü ile gösterilen diferansiyel absorbans değeri her zaman negatiftir. ΔUV_{272} değerinin negatif olması aynı zamanda klorlama sonrasında DOM'nin UV absorbansında meydana gelen azalmalarının bir göstergesidir. Bunun yanında ΔUV_{272} değeri, DOM molekülü ile klor arasındaki reaksiyonlar sırasında fenolik ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar içeren aromatik yapıların bozulmasına karşılık DOM'nin UV absorbansında meydana gelen kayıpları göstermektedir [177]. Buna karşılık aynı absorbans değerinde bulunmasına rağmen klorlama reaksiyonlarında reaktif olmayan kromoforlar diferansiyel UV spektrumunda görünmemektedir. Başka bir ifade ile 272 nm dalga boyundaki diferansiyel UV absorbans değerinin en önemli ayırt edici özelliklerinden biri klorlama reaksiyonlarında DYÜ oluşumuna neden olan aromatik kromoforların seçici bir ölçüsü olmasıdır.

Ayrıca deneyler sırasında anlık pH, sıcaklık, çözünmüş ozon ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca arıtım sırasında zamana karşılık toplanan örneklerde THMOP, HAAOP ve diğer DYÜ'nin GC-MS kütüphanesinde taramaları gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Katalitik ozonlamada ozonun bozunmasını arttırmak amacıyla katalizörlerin kullanımı ozonlamanın bazı dezavantajlarının üstesinden gelebilen hidroksil radikallerinin üretimini arttırır. Su arıtımında hem homojen hem heterojen katalitik ozonlama prosesleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte, homojen katalitik ozonlama proseslerinde çözünmüş metal iyonlarının neden olduğu ikincil kirlilik nedeniyle heterojen katalitik ozonlama prosesleri daha umut vericidir [184].

Ozonlama proseslerinde kullanılan katalizörler ağırlıklı olarak karbon malzemeler (aktif karbon, grafen, karbon nanotüp vb.), metal oksitler ve doğal mineraller içerir. Bu katalizörler arasında katalitik ozonlama prosesinlerinde metal bazlı katalizörler (Mn, Al, Ti, Fe vb.) yoğunluklu olarak çalışılmaktadır. Fe bazlı katalizörler bazı avantajları nedeniyle kullanımı daha yoğunlukludur; (1) doğada bol miktarda bulunur ve kolaylıkla sentezlenebilir, (2) toksisiteleri oldukça düşüktür [185] ve (3) bazı Fe bazlı katalizörlerin özel karakterleri vardır, örneğin Fe_3O_4 manyetik özelliktedir ve FeOOH yüksek yoğunlukta hidroksil grubuna sahiptir. Fe bazlı katalizörler, katalitik ozonlama proseslerinde yüksek katalitik aktivite göstermektedirler [186, 187].

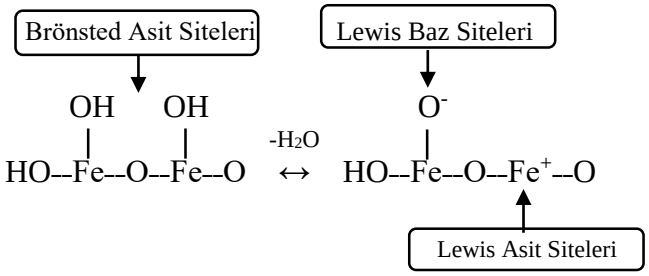
Bu çalışmada öncelikli olarak katalitik ozonlama prosesinde kullanılması planlanan demir kaplı pomzanın karakterizasyonu ele alınmıştır.

4.1 Katalizörün Karakterizasyonu ve Katalitik Etkisi

Katalizörün yüzey özellikleri, katalizörü seçerken dikkate alınması gereken önemli bir faktördür. Bunun yanısıra, sudaki heterojen katalitik ozonlama reaksiyon mekanizmasının incelenmesi için de önemlidir. Yüzey özellikleri genellikle fiziksel ve kimyasal özellikleri içerir. Fiziksel özellikler için spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı incelenmiştir. Kimyasal özellikler ise katalitik mekanizmanın araştırılmasında daha önemli bir rol oynamaktadır.

Sucul ortamdaki metal oksitlerin yüzeyi, su moleküllerinin dissosiyatif kemosorpsiyonu ile kolaylıkla hidroksile edilebilmektedir [188]. Bu hidroksil grupları, protonu serbest bırakabilmekte ve Brönsted asit bölgeleri olarak görev yapabilmektedir. Adsorbe edilen su molekülleri sırasıyla Lewis asitleri ve Lewis bazları olarak görev yapabilen metal

katyonları ve koordine olarak doymamış oksijen oluşumu ile birlikte desorbe edilebilmektedir (Şekil 4.1). Yüzey hidroksil grupları ve bu alanlar katalitik reaksiyonlardan sorumludur.



Şekil 4.1: Lewis asidik ve bazik alanlarının demir oksitler üzerindeki oluşum süreci.

Katalitik mekanizmanın incelenmesi için üç önemli nokta vardır.

(1) Yüzey hidroksil grupları ana aktif merkezler olarak kabul edilmesine rağmen, hidroksil gruplarının miktarı ve özellikleri metal oksitlerin türüne bağlıdır.α-FeOOH, β-FeOOH ve γ-FeOOH arasındaki sudaki yüzey hidroksil yoğunluğunun farklı olduğu kanıtlanmıştır [30]. Yüzey hidroksil yoğunluğunun katalitik verimlilik üzerine olumlu etkiye sahip olup olmadığı sürekli tartışmasına rağmen hidroksil gruplarının miktarı ve rolleri üzerine tartışmalar daima güncelliğini korumaktadır.

(2) Katalizörün adsorpsiyon özellikleri, katalitik aktiviteyi tartışırken çok önemlidir. Katalizörün ve çözeltinin pH_{PZC} değerleri, adsorpsiyon verimliliğinde farklılığa neden olabilecek yüzey hidroksil gruplarının durumunu etkileyebilmektedir. Genellikle metal oksitlerin yüzeyi $pH<pH_{PZC}$ olduğunda protonlanmış hale gelmekte ve anyon değiştirici olarak işlev görmektedirler. Bunun aksine çözelti pH değeri pH_{PZC} değerine yakın yani nötral duruma geldiğinde metal oksit yüzeyi protonsuzlaşmakta ve katyon değiştirici olarak işlev görebilmektedir (Denklem 4.1-4.3).

$$M - OH + H^+ \rightarrow M - OH_2^+ \ (k_1^{arayüzey}) \quad (4.1)$$

$$M - OH + OH^- \rightarrow M - O^- + H_2O \ (k_2^{arayüzey}) \quad (4.2)$$

$$pH_{PZC} = 0.5 \ (p^{k1} + p^{k2}) \quad (4.3)$$

(3) Metal oksitlerin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları ve aktif sitler sadece organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkilemekle kalmamakta aynı zamanda katalizör üzerindeki ozon ayrışımını da etkilemektedir [162]. Brönsted ve Lewis asit bölgelerinin, Fe bazlı katalizörlerin katalitik merkezi olduğu düşünülmektedir [189]. Ozon molekülü özel rezonans yapısından dolayı, bir dipol gibi davranarak yani aktif bölgelere sahip bir elektrofilik veya nükleofilik reaktif olarak reaksiyona girebilmektedir. Bir dizi reaksiyonla (Denklem 4.4-4.10), ozon hidroksil radikallerine dekompoze olabilmektedir [189].

$$O_3 + Fe - OH_2^+ \rightarrow Fe - OH\bullet^+ + HO_3\bullet \quad (4.4)$$

$$2O_3 + Fe - OH \rightarrow Fe - O_2\bullet^- + HO_3\bullet + O_2 \quad (4.5)$$

$$Fe - OH\bullet^+ + H_2O \rightarrow Fe - OH_2^+ + \bullet OH \quad (4.6)$$

$$Fe - O_2\bullet^- + O_3 + H_2O \rightarrow Fe - OH + O_2 + HO_3\bullet \quad (4.7)$$

$$HO_3\bullet \leftrightarrow H^+ + O_3\bullet^- \quad (4.8)$$

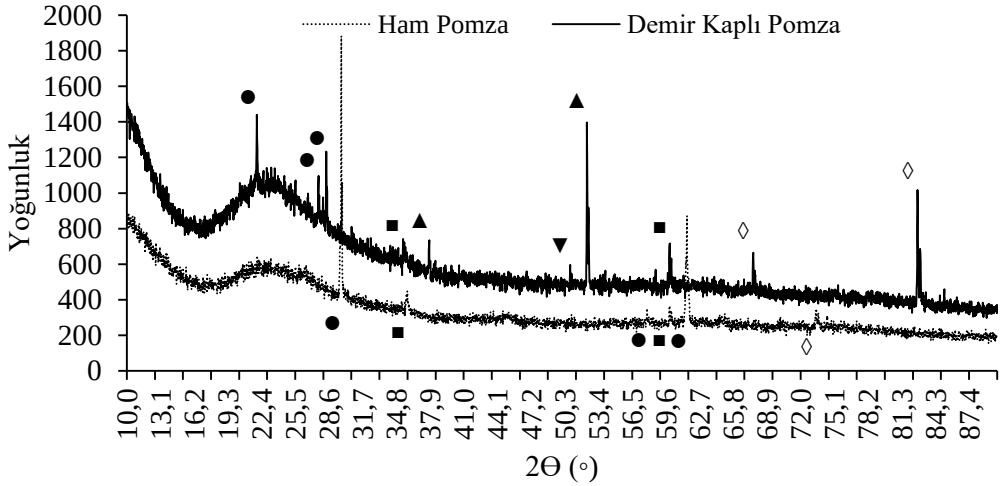
$$HO_3\bullet \rightarrow \bullet OH + O_2 \quad (4.9)$$

$$O_3\bullet^- + H_2O \rightarrow OH\bullet + O_2 + OH^- \quad (4.10)$$

Fe-bazlı katalizörlerin kimyasal özelliklerini daha ayrıntılı olarak incelemek katalitik ozonlama mekanizmalarının açıklanması için önemlidir.

Katalizörün karakteristiği ile katalitik performansı arasındaki ilişkiyi anlamak için katalizörün karakterizasyonun ve katalitik reaksiyonlarının incelenmesi gereklidir. Bu çalışmada ham pomza ve demir kaplı pomza örneklerinde demirle kaplama prosedürünün katalizörün yüzey yapısı ve kimyasal özellikleri üzerine etksini belirlemek amacıyla XRD, FT-IR, TEM, BET, DLS ve pH_{PZC} analizleri gerçekleştirilmiştir.

XRD, materyallerin faz kompozisyonunu, tane boyutunu ve kristal yapısını doğru bir şekilde belirleyebilen analitik tekniklerden en yaygın kullanılanıdır. Piklerinin dağılımına göre maddenin bileşimi, toz kırınımları karşılaştırılarak niteliksel olarak analiz edilebilmektedir. Ham ve demirle kaplanmış pomzanın XRD analiz sonuçları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

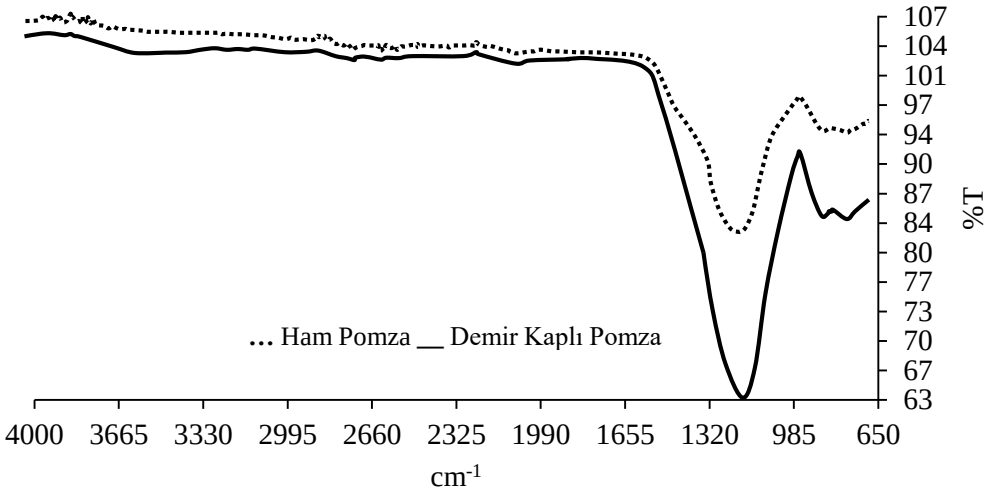


Şekil 4.2: XRD grafiği (•: (Ca, Na)(Si, Al)$_4O_8$, ▼: $Na(Si_3Al)O_8$, ▲: α-Fe_2O_3, ■: α-FeOOH, ◊: Fe).

Analiz sonuçları ham pomza ve demir kaplı pomza örneklerinin büyük bir kısmının albit, anortit ve hematit olduğunu göstermektedir. Demir kaplı pomza örneği ham pomza

örneğinden daha farklı XRD pikleri göstermektedir. Pomza örneklerinin demirle kaplanması α-FeOOH kristalinin büyümesine neden olmuştur.

FTIR, katalizörün yüzey özelliklerini karakterize etmek için önemli bir yöntem olan kızılötesi spektroskopinin bir türüdür. Spektrumdaki absorpsiyon pikinin konumu ve şekli bilinmeyen grupların belirlenmesini sağlamaktadır. Bileşik halindeki katalizörlerin herbir bileşenin içeriği absorpsiyon pikinin yoğunluğuyla belirlenebilmektedir. FTIR, katalitik ozonlama proseslerinde katalizörün bileşenlerini araştırmak için de yararlıdır.



Şekil 4.3: Ham pomza ve demir kaplı pomza örneklerinin FT-IR spektrumu.

FT-IR spektrumlarında, 3200'den 3650 cm^{-1} kadar uzanan mod aralığında yüzey hidroksil grubu pikleri gözükmektedir [190]. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi demir kaplı pomza yüzeyindeki hidroksil grupları 3453 cm^{-1}'de pik yapmıştır, bu α-FeOOH'nin bu aralıkta daha derin ve yayvan pik vermesinden kaynaklanmaktadır. Demir kaplı pomza yüzeyindeki hidroksil grubu pikleri 3390 cm^{-1} uzanan su içeren karışımları ifade etmektedir ve α-FeOOH hidroksil grubunun yüzey yapısı 3145 cm^{-1}'de pik vermiştir [191]. 1120 ve 1008 cm^{-1} aralığındaki pikler Si-O-Si ve Si-O-Al bağlarını temsil etmektedir. 800 ve 638 cm^{-1}'deki pikler ise Fe-OH bağlarının eğilme titreşimini ve Fe-O bağlarının gerilme titreşimini ifade etmektedir [191].

Şekil 4.4'te farklı partikül boyutlarındaki ham ve demir kaplı pomzanın TEM görüntüleri gösterilmiştir. Farklı partikül boyutlarındaki ham pomza ve DKP yüzeyleri incelendiğinde demirle kaplama prosedürünün verimli olduğu ve ham pomza yüzey morfolojisinin değiştiği gözlemlenmiştir. Kaplama işlemi sonrasında ham pomza yüzeyindeki mikro, makro ve mezo gözeneklerde demirin tutunduğu ve yüzey alanını arttırdığı görülmüştür. Kaplama işleminin büyük ve küçük partikül boyutlarının her

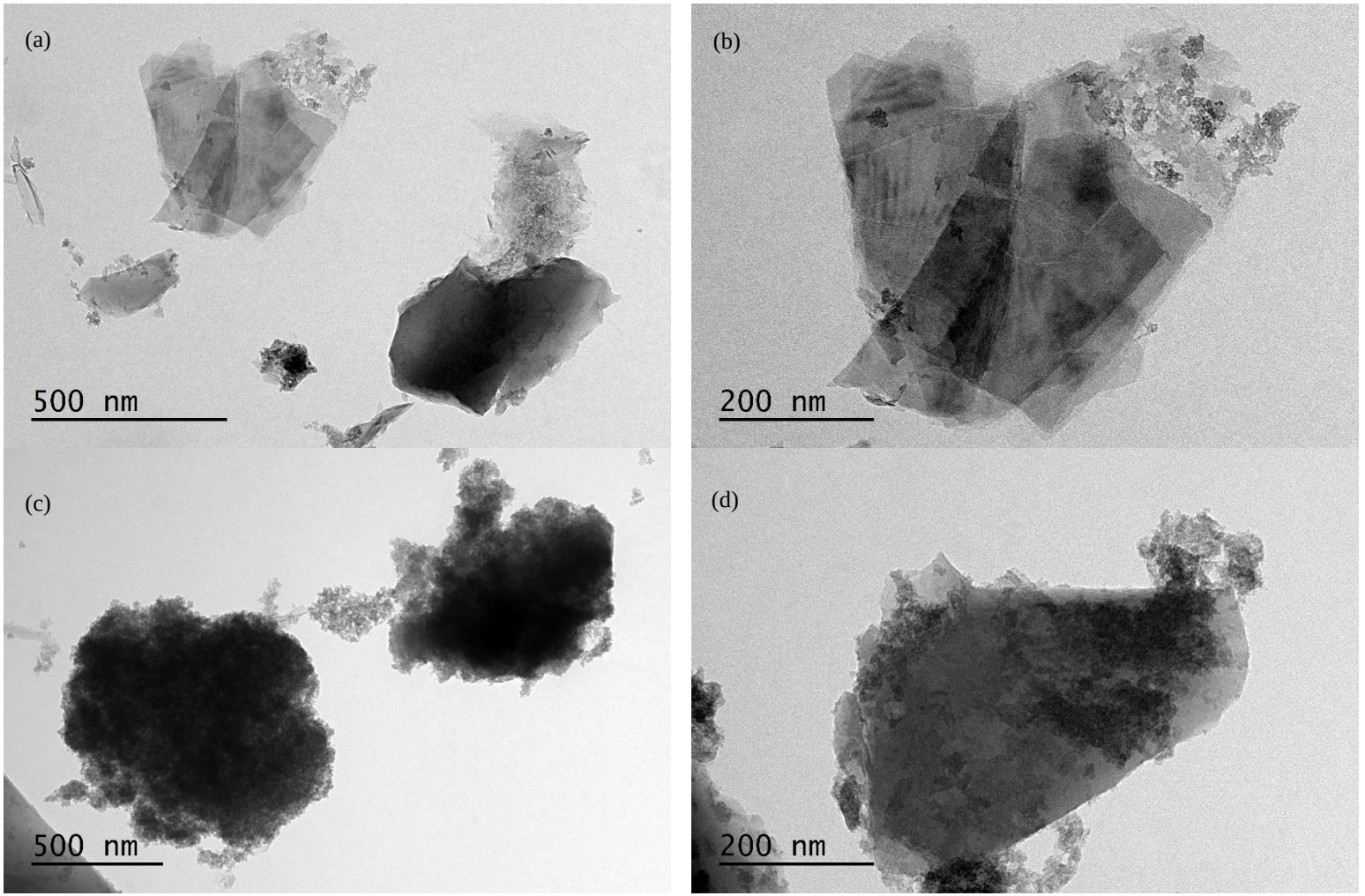
ikisinde de verimli olduğu söylenebilir. TEM analizi sonuçları BET ve DLS analizi sonuçları ile paralellik göstermektedir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1: Ham ve demir kaplı pomzanın DLS ve BET analizi sonuçları.

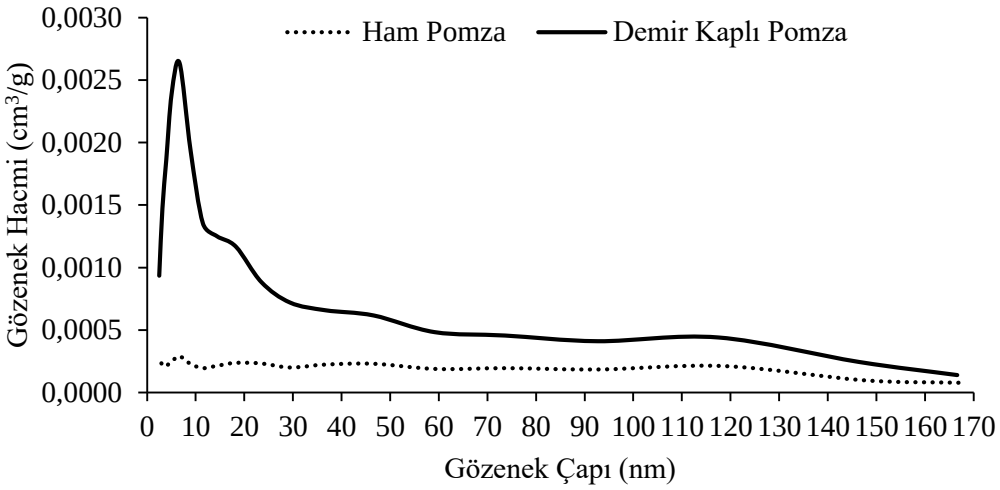
Parametre	**Ham Pomza**	**Demir Kaplı Pomza**
Ortalama Partikül Çapı (d.nm)	192.7	248.1
BET Yüzey Alanı (m^2/g)	4.6572	10.561
BJH Adsorpsiyon Kümülatif Yüzey Hacmi (m^2/g)	1.7640	11.190
BJH Desorpsiyon Kümülatif Yüzey Hacmi (m^2/g)	2.9573	13.709
Ortalama Adsorpsiyon Gözenek Çapı (nm)	4.3790	7.5452
Ortlama BJH Adsorpsiyon Gözenek Çapı (nm)	8.9828	7.1625
Ortlama BJH Desorpsiyon Gözenek Çapı (nm)	6.1181	6.0882
pH_{PZC}	6.98	7.13

Spesifik yüzey alanı, m^2/g cinsinden katalizörün gramı başına düşen toplam yüzey alanını belirtmektedir ve katalizör özelliklerini değerlendirmek için önemli bir parametredir. Gaz adsorpsiyonu BET yöntemi en çok kullanılan yöntemdir, Brunauer, Emmett ve Teller'in (BET) klasik istatistiksel teorisinden çıkarılan çok moleküllü katmanları içeren adsorpsiyon formülüne dayanmaktadır. BET analizi partikül büyüklüğü, şekli, yüzey hatası ve gözenek yapısı ile ilgilidir. Katalizörlerin spesifik yüzey alanı kimyasal ve fiziksel özelliklerini de etkilemektedir.

Kaplama prosedürleri spesifik yüzey alanını etkilemektedir. Genel olarak, partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı, yüzey adsorpsiyon kapasitesi ve katalitik kabiliyet arttırmaktadır. Alümina, aktif karbon ve karbon nanotüpler gibi geniş yüzey alanına sahip malzemeler katalizörler için destekleyici olarak kullanılmaktadır. Kaplama prosedüründe katkı maddesi olarak metal oksitlerin kullanılması bazik veya asidik yüzeylerin katalitik kabiliyetini artırabilmekte, bunun yanısıra katalizörün yüzey alanını azalatabilmektedir. Bu sebeple kaplama işleminde kullanılan metalin katalizör için optimumu oranda uygulanması gerekmektedir. Kaplama prosedürü sonrasında katalizör yüzeyindeki gözenek çaplarının değişimi Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Katalizörün TEM fotoğrafları; Ham Pomza (a,b) ve Demir Kaplı Pomza (c,d).

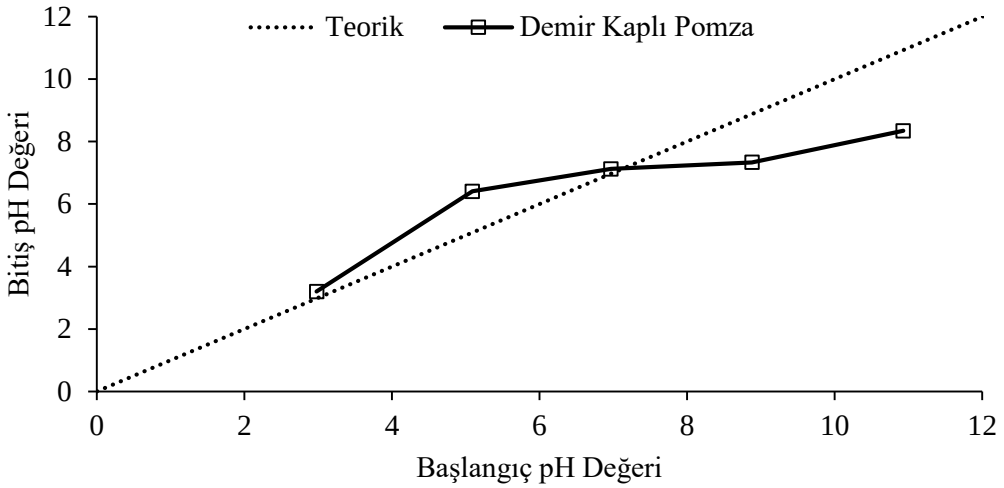


Şekil 4.5: Ham ve demir kaplı pomza örneklerinin gözenek çapı dağılımı.

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi demirle kapla işlemi sonrasında genel olarak 0-20 nm gözenek çapı aralığında dağılım gösteren ham pomza yüzeyindeki gözeneklerin dolduğu ve sabit gözenek (6.08-7.5 nm) çapına sahip yeni gözeneklerin oluştuğu tespit edilmiştir. Gözenek çapındaki bu azalma katalizörün katalitik aktivitesini ve adsorpsiyon yeteneğini arttıracağı düşünülmektedir. Ayrıca oluşuan bu yeni gözenek yapısı 9.9-22 nm aralığında değişen moleküler ağırlığa sahip hümik asitlerin tutunumu için uygundur [192].

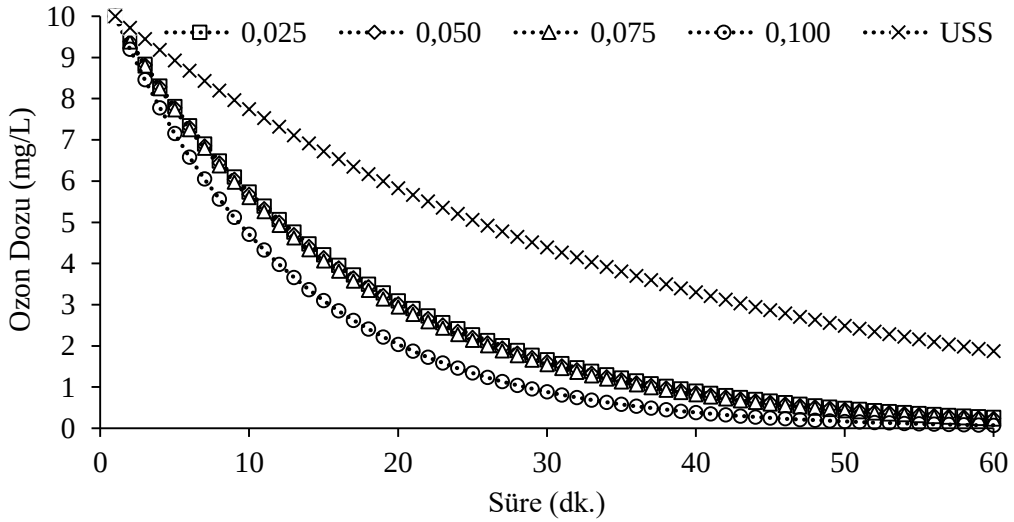
Yüzeydeki fonksiyonel gruplar ve pHpzc değeri katalizörün asitliği/bazikliği, tipi ve net yüzey yükünü etkileyen önemli karakterizasyon parametreleridir: Pomza hem asidik hemde bazik özellikleri beraber içermektedir. Yüzeydeki fonksiyonel gruplar katalizörün pH_{PZC} değerini etkilemektedir. Çözeltinin pH'ı katalizörün yüzey yükünü belirlemektedir.

Kesikli denge metodu ham pomza ve demir kaplı pomza örneklerinin pH_{PZC} değerini belirlemek için kullanılmıştır. Net bir OH^- ya da H^+ adsorpsiyonun var olmadığı $pH_{bitiş}$ değerlerinin grafiği Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Bu pH değerinde başlangıç ve bitiş $[OH^-]$ ve $[H^+]$ farkı sıfır ve katalizör yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel gruplar denge halindedir. Ham ve demir kaplı pomza için bu değerler Çizelge 4.1'de gösterildiği gibi sırasıyla 6.98 ve 7.13'tür.



Şekil 4.6: Ham ve demir kaplı pomza örneklerinin pH_{PZC} grafiği.

Demir kaplı pomza katalizörünün ozon üzerinde etkinliğinin belirlenmesi ve katalizör işlevini yerine getirip getirmediğini kontrol etmek amacıyla saf su içerisinde çözünmüş ozon dozu takibi yapılmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: Saf suda farklı demir kaplı pomza dozlarının ozonun bozunmasına etkisi ($[0_3]$=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

Katalizör dozunun artmasıyla birlikte ozonun bozunmasının hızlandığı görülmüştür. Katalizör yüzeyinde ozunun bozunması sonucu radikallerin (≡FeO•, HO_3•, O_3•, OH• vb.) oluştuğu ve oluşan radikallerin de ozonla reaksiyona girerek ozonu tükettiği düşünülmektedir. Rekasiyon mekanizmasının ise Denklem 4.4-4.10'daki gibi olduğu öngörülmektedir [193].

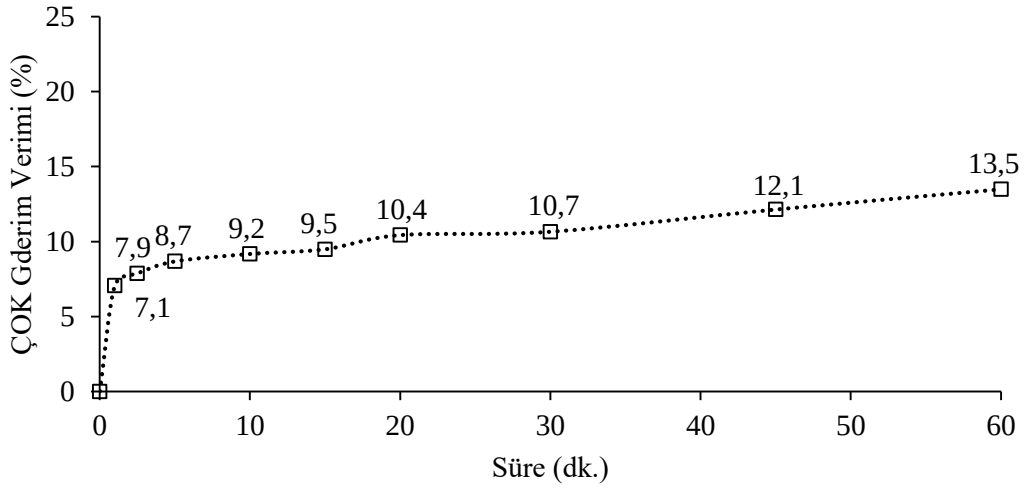
4.2 Katalitik Ozonlama İle Hümik Asit Giderimi

Katalitik ozonlama proseslerinde katalizör ve ozonun birlikte gösterdiği sinerjik etkiyle kirleticinin etkin olarak giderildiği bilinmektedir. Katalitik ozonlama proseslerinin etkinliğini ortaya koymak için proseste kullanılan katalizör ve ozonun kirletici giderimi üzerine tekil etkisinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla katalitik ozonlama sırasında kullanılan katalizör ve ozon dozlarının kirletici giderimi üzerine etkisi 4.2.1 ve 4.2.2 başlıklarında incelenmiştir.

4.2.1 Tekil adsorbsiyon çalışması

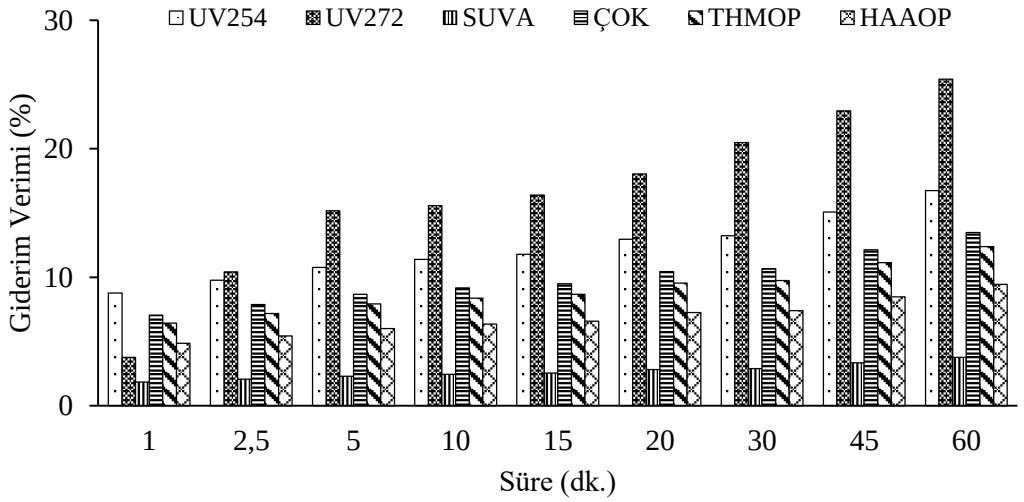
Adsorpsiyon katalitik reaksiyonlarda özellikle de heterojen katalitik reaksiyonlarda kilit bir prosestir. Katalizör yüzeyinde HA adsorpsiyonun incelenmesi katalitik ozonlama reaksiyon mekanizmasının ortaya konulmasına için önemlidir. Katalitik ozonlama deneyleri sırasında katalizör yüzeyinde tutunan kirletici miktarının belirlenmesi amacıyla katalitik ozonlama deneylerinde tespit edilen optimum katalizör dozu (0.050 g/L), 10 mg/L konsantrasyonundaki hümik asit çözeltisine eklenmiş ve 60 dk boyunca n=600 rpm'de karıştırılmıştır. Zamana bağlı olarak alınan numunelerde ÇOK, UV_{254}, UV_{272}, SUVA, THMOP ve HAAOP parametrelerinin takibi gerçekleştirilmiştir. ÇOK değerlerinin zamana bağlı giderim verimliliği Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan DKP katalizörünün pH_{PZC} değerinin 7.2 olması ve deneylerin pH 6.8±0.4'de yürütülmesi sonucunda adsorbanın yüzey yükünün az miktarda pozitif olsada sıfıra yakın olduğu bilinmektedir. Doğal organik maddelerin anyonik özellikte olduğu düşünüldüğünde adsorban yüzeyinde hümik asitin tutunacağı öngörülmektedir [194].



Şekil 4.8: DKP ile hümik asit adsorbsiyonunda ÇOK giderimi ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi ÇOK giderim ivmesi zamana bağlı olarak azalmakta ve denge konumuna ulaşmaktadır. Katalitik ozonlama deneylerinin 15 dk. süreyle yürütüldüğü göz önüne alındığında, bu süre sonunda düşük miktarda ÇOK giderimi sağlandığı tespit edilmiştir. Takip edilen tüm parametrelerin zamana göre değişimi Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

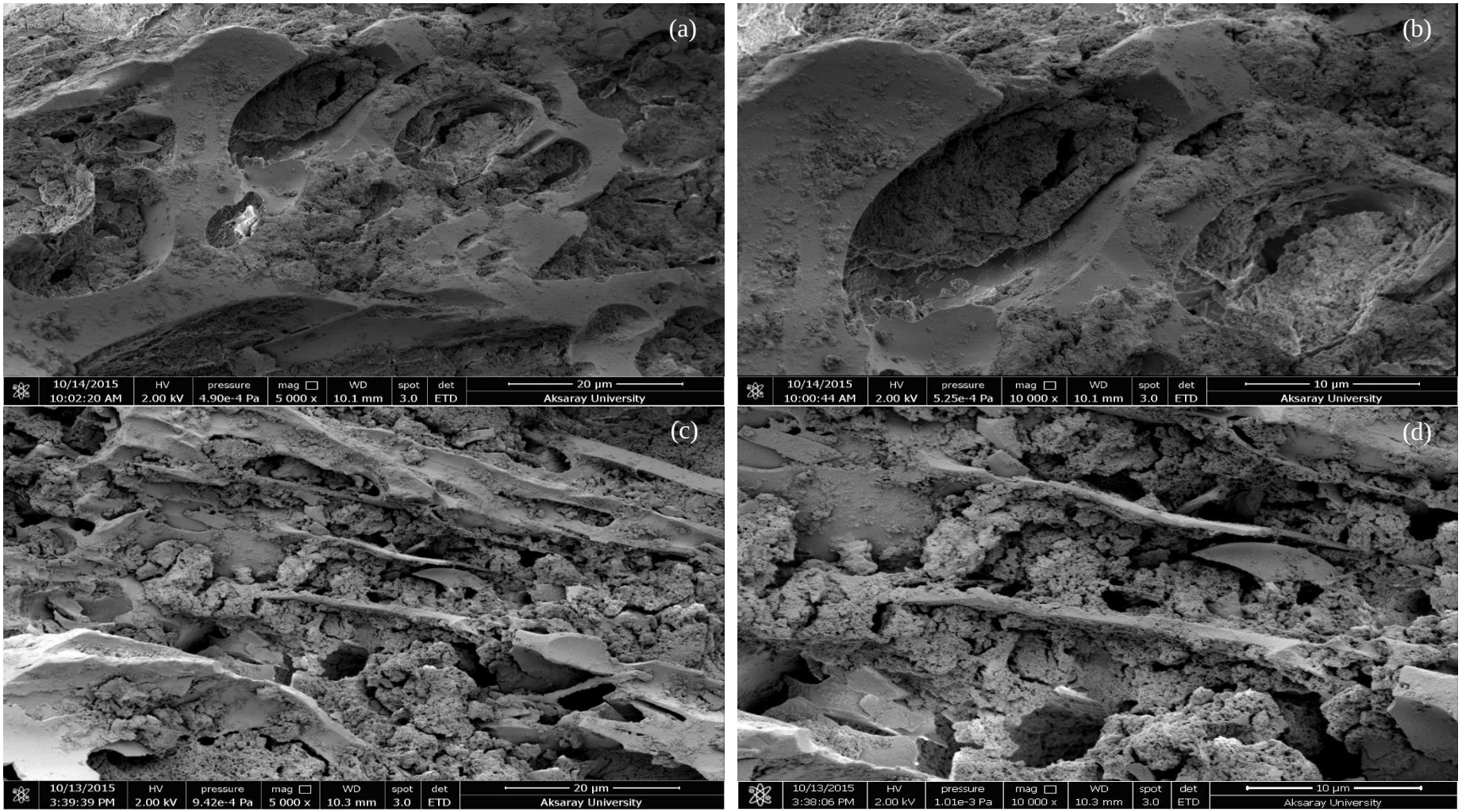


Şekil 4.9: DKP ile hümik asit adsorbsiyonu ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

Katalitik ozonlama deneylerinin kontrolü amacıyla gerçekleştirilen tekil adsorbsiyon deneylerinde 15 dk. sonunda ÇOK %9.5, UV_{254} %11.8, UV_{272} %16.4, SUVA %2.5, THMOP %8.7 ve HAAOP %6.6 oranında azalmıştır. Farklı sürelerde alınan örneklerde takip edilen tüm parametrelerin giderim verimlilikleri incelendiğinde giderim ivmesinin başlarda hızlı olduğu ve daha sonra ise yavaşladığı söylenebilir.

Kirleticinin, katalizör yüzeyinde tutunumu sırasında katalizör yüzeyinde meydana getirdiği değişimler adsorbsiyon deneylerinin 60 dk.'sında reaktörden alınan katalizör örneklerinde SEM analizi yapılarak tespit edilmeye çalışılmış ve analiz görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

Katalitik ozonlama üzerine yürütülen araştırmalarda taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok durumda morfoloji analizi, katalizör çalışması için yardımcı bir araçtır ancak araştırma yöntemlerinin ve fonksiyonlarının gelişmesi ile birlikte karakterizasyon araştırmalarında morfoloji analizinin rolü gittikçe önem kazanmaktadır. Heterojen katalitik ozonlama proseslerinde elektron mikroskop teknolojisi parçacık boyutu ölçümü, dağılım durumu ve gözenek dağılımı analizi için kullanılmaktadır. Buna ek olarak, ham ve kullanılmış katalizör arasındaki değişim her zaman elektron mikroskobu tekniği ile araştırılmaktadır. Aglomerasyon (yığılma) ve korozyon derecesi ile doğrudan yüzey morfolojisinden görülebilmektedir.



Şekil 4.10: DKP (a,b) ve hümik asit adsorplamış DKP'nin (c,d) karşılaştırılması.

Şekil 4.10'da kirleticinin katalizör yüzeyindeki mikro ve mezo düzeydeki boşluklarda tutunduğu görülmektedir. Kirletici yüzeyindeki boşlukların zamana bağlı olarak dolması sonucunda adsorpsiyonla kirletici giderim verimliliği azalmakta ve daha fazla tutunum olamayacağı için denge konumuna ulaşmaktadır. SEM analizlerinden elde edilen görüntüler ile deneysel veriler birbirini teyit etmektedir.

Adsorpsiyon kinetiğinin daha iyi anlaşılması için sıfırıncı, birinci, ikinci, yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri ÇOK veri setine uygulanmış ve elde edilen kinetik sabitler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2: DOM'nin adsorbsiyonla giderimi için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları.

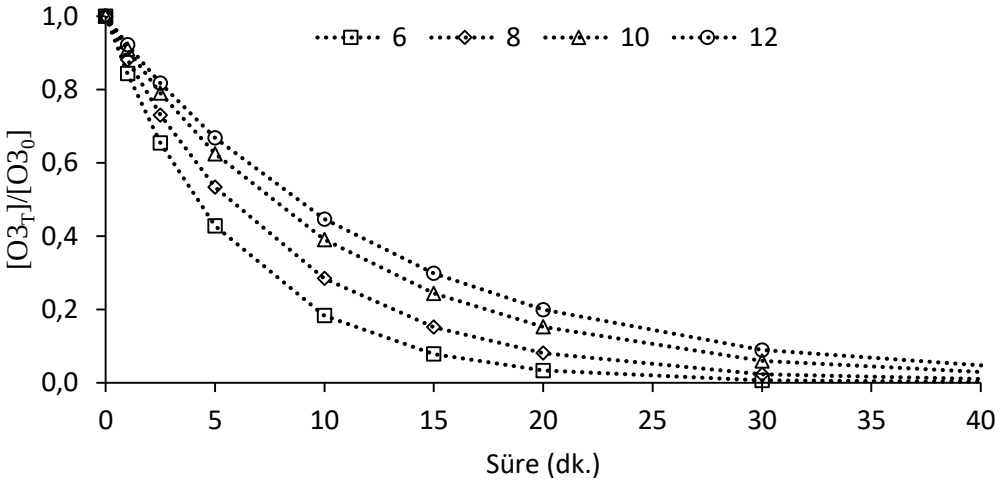
Kinetik Model									
0. Derece		**1. Derece**		**2. Derece**		**Yalancı 1. Derece**		**Yalancı 2. Derece**	
k (mol/L.dk)	**R^2**	**k (1/dk)**	**R^2**	**k (L/mol.dk)**	**R^2**	**k_1 (1/dk)**	**R^2**	**k_2 (g/mg.dk)**	**R^2**
0,0022	0,9525	0,0011	0,9562	0,0006	0,9280	0,1009	0,8343	0,0760	0,9491

Elde edilen sonuçlar ışığında DOM'un DKP üzerindeki adsorpsiyonu, birinci derece reaksiyon kinetiğine uymaktadır.

4.2.2 Tekil ozonlama ile dom giderimi

Yüzeysel suları temsil eden hümik asitle hazırlanmış model çözeltiler üzerinde tekil ozonlamanın doğal organik madde giderim verimliliğine etkisi incelenmiştir. Hümik asit konsantrasyonu 10 mg/L olan model çözeltilere kendi pH değerinde 6, 8, 10 ve 12 mg/L ozon dozları uygulanmış ve ÇOK, UV_{254}, UV_{272}, THMOP ve HAAOP parametrelerinin zamana göre değişimi incelenmiştir.

Tekil ozonlama deneyleri sırasında ozonun zamana bağlı değişimi Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: Tekil ozonlamanın ozon dekompozisyonuna etkisi ([HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4).

Şekil 4.11'de görüldüğü üzere 10 mg/L başlangıç HA konsantrasyonuna sahip sentetik numunelerde ozonun tamamı enaz 60 dk.'da dekompoze olmuştur. Tüm tekil ozonlama deney setlerinde çözünmüş ozon konsantrasyonu sürenin artmasıyla birlikte azalmaya başlamıştır. Çözünmüş ozon konsantrasyonundaki bu azalma oluşan ara ürünlerin ve yavaş okside olan son ürünlerin oksidasyonu ile izah edilebilir [193].
Çizelge 4.3'te sırasıyla ozonun dekompozisyon kinetiği tekil ozonlama deney setinde değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.3: Tekil ozonlamada ozon bozunma hız sabitleri ([HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4).

Ozon Dozu (mg/L)	**6**	**8**	***10***	**12**
Reaksiyon Hız Sabiti (dk^{-1})	5,0106	1,4009	*0,2516*	0,2434
Korelasyon Katsayısı	0,8254	0,9516	*0,7864*	0,9019

Sucul ortamda ozon ve organik maddenin reaksiyonları iki mekanizma ile açıklanmaktadır; (1) direk moleküler reaksiyon ve (2) hidroksil radikali (OH•) atakları [195-197]. Bu çalışmada sucul ortamdaki HA ile ozon reaksiyonlarının her iki oksidasyon mekanizması da Denklem 4.11 ile izah edilebilir;

$$-\frac{d[HA]}{dt} = k_{o3}[HA][O_3] + k_{oH}[HA][\text{OH}\bullet] \qquad (4.11)$$

Bu denklemde k_{O3} ve k_{OH} ilgili kinetik hız sabitlerini, [HA] çözeltideki hümik asit konsantrasyonunu, [OH•] hidroksil radikali konsantrasyonunu ve [O_3] sucul ortamda çözünmüş ozon konsantrasyonunu ifade etmektedir. Ozon reaktörüne ozon aşırı miktarda verildiğinde sistemdeki çözünmüş ozon konsantrasyonu hızlıca yükselmekte

ve 5 dk'dan daha kısa süre denge konumuna ulaşmaktadır. Tüm HA ozonlama deneyleri çözletideki çözünmüş ozon miktarı stabil hale geldikten sonra başlatılmıştır. Bu durumda çözeltideki ozon ve OH• konsantrasyonlarının sabit olduğu varsayılmıştır [198, 199]. Dolayısıyla Denklem 4.11'deki yalancı birinci derece reaksiyon denklemi yeniden düzenlenerek Denklem 4.12 elde edilmiştir;

$$-\frac{d[HA]}{dt} = \mathrm{k}[HA] \tag{4.12}$$

Burada k, toplam yalancı birinci derece hız sabitini ifade etmektedir (Denklem 4.13).

$$k = k_{o3}[O_3] + k_{oH}[\mathrm{OH}\bullet] \tag{4.13}$$

Denklem 4.13, Denklem 4.121 ile bütünleştirilerek Denklem 4.14 elde edilmiştir;

$$\ln\frac{[HA]}{[HA]_0} = \mathrm{k}t \tag{4.14}$$

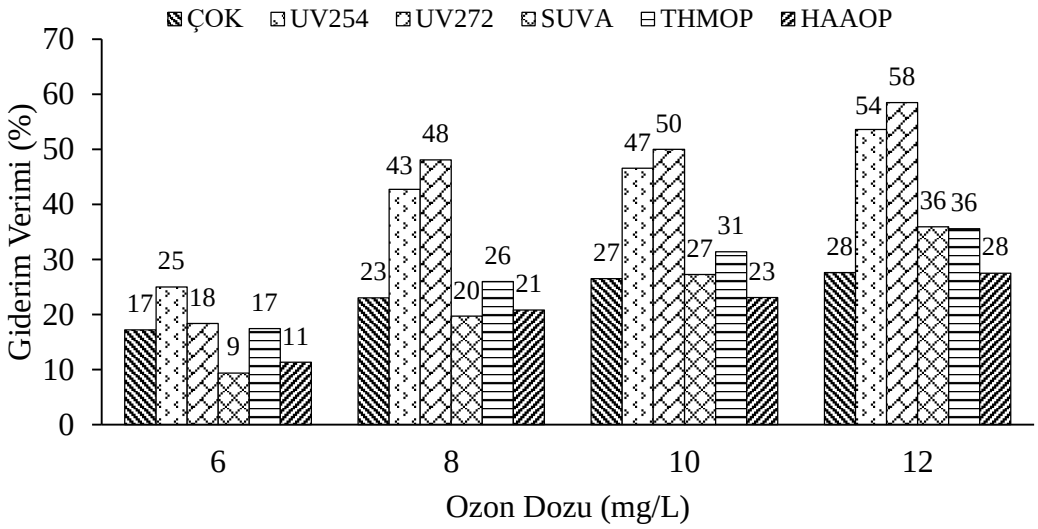
HA'nın ozonlanması üzerine gerçekleştirilen deneyler ortamın pH'ı 6.8±0.4'ye ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Oozon reaktörüne uygulanan herbir ozon konsantrasyonu için yalancı birinci derece hız sabitleri Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. Korelasyon katsayılarının genel olarak 0.85'den yüksek olması yalancı birinci derece denkleminin doğruluğunun ve genel kabiliyetinin iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4: Tekil ozonlamada ÇOK giderimi hız sabitleri ([HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4).

Ozon Dozu (mg/L)	**6**	**8**	**10**	**12**
Reaksiyon Hız Sabiti (dk^{-1})	0.1663	0.1134	0.0422	0.0357
Korelasyon Katsayısı	0.8997	0.9415	0.9866	0.8544

Bu işletme koşullarında 10 mg/L HA'nın 10 mg/L çözünmüş ozon ile parçalanmasında elde edilen reaksiyon hız sabiti 7.03 10^{-3} s^{-1} olarak bulunmuştur. Kerc vd. yaptığı benzer bir çalışmada Aldrich hümik asitinin farklı başlangıç HA konsantrasyonlarında ozonlanması sonucu 3.22 10^{-3} s^{-1} ile 7.42 10^{-3} s^{-1} aralığında değişen yalancı birinci derece reaksiyon hız sabitleri elde etmişlerdir [200]. Elde edilen sonuçlar bu çalışmayla uyumludur.

Takip edilen diğer parametrelerin zamana bağlı değişimi Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



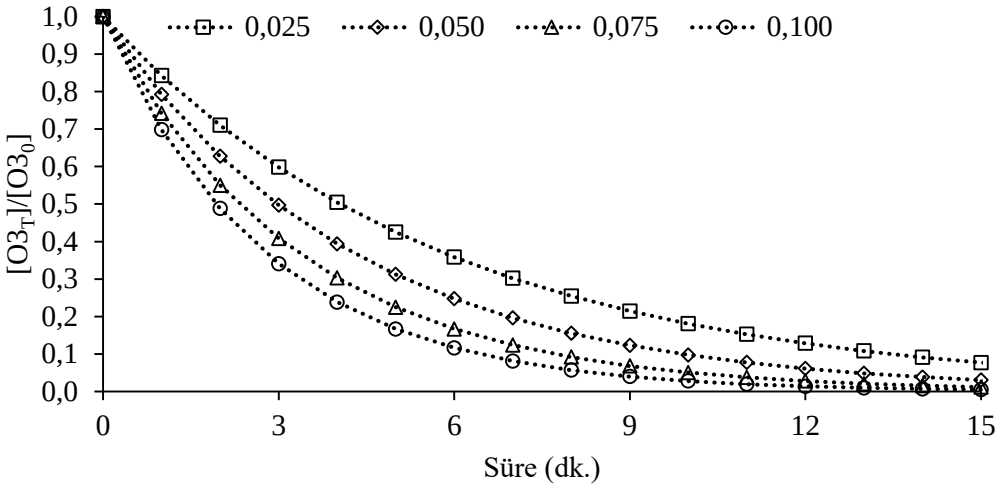
Şekil 4.12: Tekil ozonlamanın doğal organik madde giderimine etkisi ([HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4).

Tekil ozonlama deneyleri sonucunda 10 mg/L hümik asit üzerine katalitik ozonlama deneylerinde optimum ozon dozu olan 10 mg/L başlangıç ozon dozu uygulandığında ÇOK %26.6, UV_{254} %46.6, UV_{272} %50.0, SUVA %27.3, THMOP %31.4 ve HAAOP'nin %23.1 oranında azaldığı belirlenmiştir. Tekil ozonlama ile elde edilen giderim verimlilikleri tekil adsorpsiyona göre daha fazladır. Bunun deneylerin uygulandığı pH'a, kullanılan adsorbanın pH_{PZC} değerine ve kirleticiye bağımlı olduğu düşünülmektedir. Tekil ozonlama ve tekil adsorpsiyon çalışması sonucunda elde edilen veriler ışığında bu tekil sistemlerin katalitik ozonlama sistemine etkisi az gibi gözüksede heterojen katalitik ozonlama proseslerinde kullanılan katalizörün kirleticiyi ve ozonu yüzeyinde adsorplaması ve reaksiyonların katı-sıvı ara yüzeyinde gerçekleşmesi heterojen katalitik ozonlama prosesleri için önemli bir faktördür.

4.2.3 Katalitik ozonlama verimliliğine etki eden değişkenler

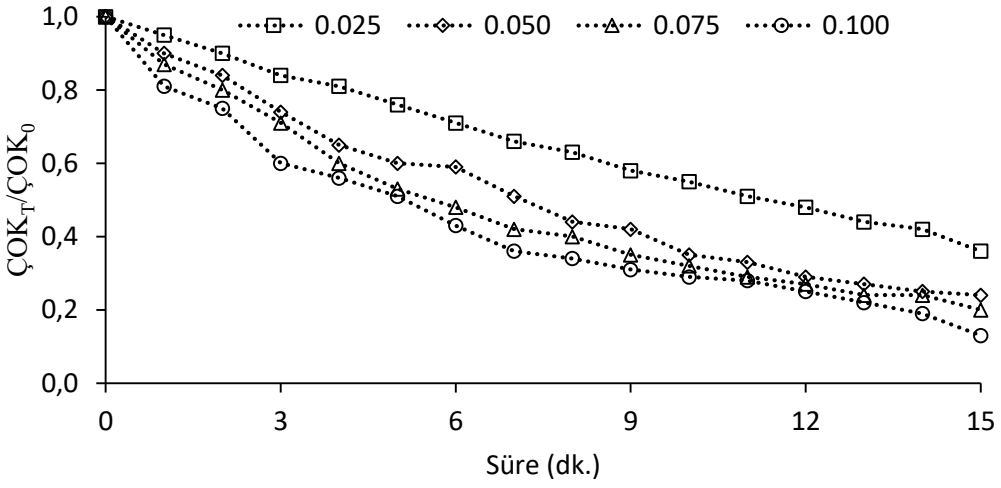
4.2.3.1 Katalizör dozu

Katalizör dozu, katalitik ozonlamada önemli bir parametredir. Katalitik ozonlama deneylerinde ilk olarak 0.025, 0.050, 0.075 ve 0.100 g/L katalizör dozlarının etkisi araştırılmış olup deneyler sırasında hümik asit konsantrasyonu 10 mg/L ve pH 6.8±0.4 değerinde sabit tutulmuştur. 1 litre hacimli kesikli reaktörde yapılan deneyler sucul ortamda çözünmüş ozon dozu sıfırlanana kadar devam ettirilmiş ve bakiye O_3, ÇOK, THMOP ve HAAOP parametrelerinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir (Şekil 4.13-4.16).

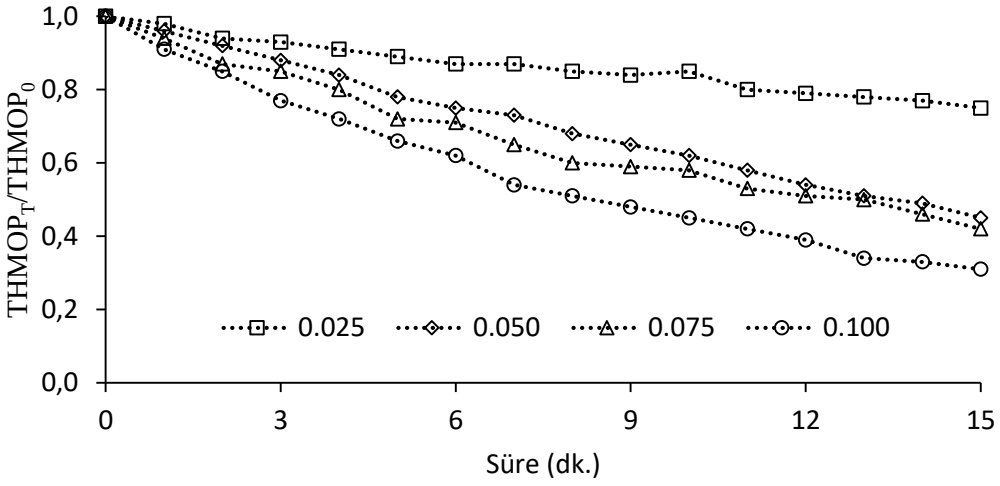


Şekil 4.13: Katalizör dozuna bağlı olarak ozonun dekompozisyonu ([O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

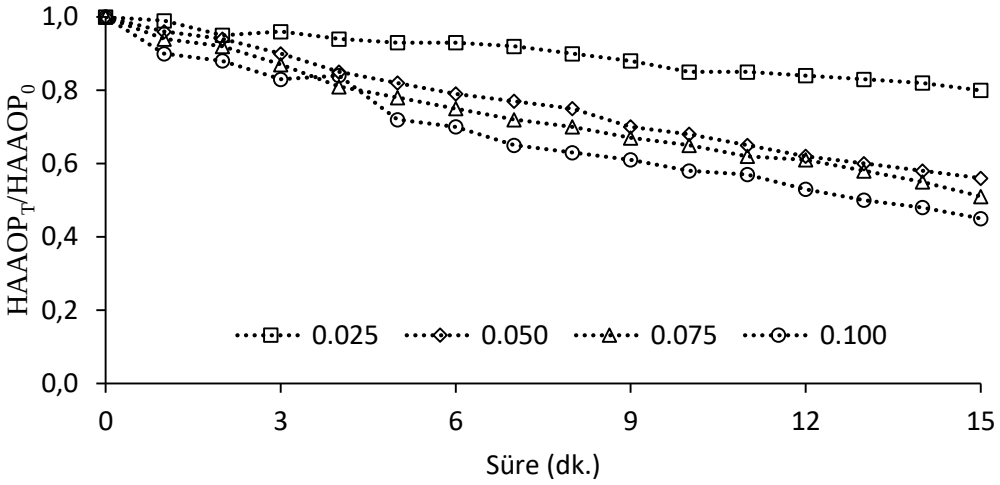
Katlizör dozunun artmasına bağlı olarak ozonun daha hızlı dekompoze olduğu dolayısıyla daha fazla radikal oluştuğu söylenebilir. Başlık 4.1 altında verilen Denklem 4.1-4.6'da izah edildiği gibi katalizör dozunun artmasıyla birlikte ozonun dekompoze olabileceği aktif yüzeyler artmakta ve bu siteler daha fazla radikalin oluşmasına ve kirleticinin giderilmesine olanak sağlamaktadır. Bu siteler üzerinde oluşan radikallerin bir kısmı kirleticinin gidermi için harcanırken bir kısmıda ozonla tekrar reaksiyona girerek ozonun dekompoze olmasını sağlamaktadır. Katalizör dozunun artmasıyla ozonun daha hızlı dekompoze olması buna bağlanmaktadır [201].



Şekil 4.14: Katalizör dozuna bağlı olarak ÇOK giderimi ([O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).



Şekil 4.15: Katalizör dozuna bağlı olarak THMOP azalımı ([O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).



Şekil 4.16: Katalizör dozuna bağlı olarak HAAOP azalımı ([O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

Şekil 4.13-4.16'te farklı katalizör dozlarının ÇOK, THMOP ve HAAOP üzerine etkisi görülmektedir. Katalizör dozlarının artması kirletici giderimine önemli bir katkı sağlamaktadır. Bu sonuçlar, Lei Yuan ve ark. (2012) çalışmasında olduğu gibi DKP katalizörünün katalitik ozonlamada etkin olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır [202]. Katalizör dozu arttıkça ÇOK, THMOP ile HAAOP giderim verimliliğinin arttığı görülmektedir. Birim katalizör dozu başına oluşan reaksiyon hız sabiti göz önüne alındığında 0.050 g/L katalizör dozunun optimum olduğuna karar verilmiştir.

Sucul ortamda, tekil ve katalitik ozonlama ile DOM bozunumu 1.derece kinetik modeline uymaktadır (Denklem 4.15-4.17), bu durum katalizör ya da oksidanın sisteme aşırı yüklenmesiyle ortaya çıkmaktadır [203, 204].

$$-\frac{d[HA]}{dt} = k_{o_3}[HA][O_3] + k_{OH\bullet}[HA][OH\bullet] + k_{ads}[HA][Katalizör] \quad (4.15)$$

$$-\frac{d[HA]}{dt} = k_{gözlem}[HA] \quad (4.16)$$

$$k_{gözlem} = k_{o_3}[O_3] + k_{OH\bullet}[OH\bullet] + k_{ads}[Katalizör] \quad (4.17)$$

k_{O3}, moleküler ozon ile HA arasındaki reaksiyon hız sabiti (dk^{-1}), $k_{OH\bullet}$ hidroksil radikali ile HA arasındaki reaksiyon hız sabiti (dk^{-1}), k_{ads} katalizör yüzeyi ile HA arasındaki adsorpsiyon reaksiyon hız sabiti (dk^{-1}), $[O_3]$ çözünmüş ozon konsantrasyonu (mol/L), [OH•] hidroksil radikali konsantrasyonu (mol/L), [Katalizör] katalizör konsantrasyonu (mol/L) ve t isereaksiyon süresini ifade etmektedir.

Bu rekasiyonlar iki ayrı fazda açıklanabilir. Birinci faza (başlangıç fazı, faz 1) anlık ozon ihtiyacı denilebilir ve ozonun katalizör tarafından reaktif oksijen türlerine hızla dönüştürülmesi sonucunda ozonun hızla tüketilmesi ile açıklanabilir. İkinci faza ise ozon ihtiyacının azaldığı ve denge konumunda salınım yaptığı durum denilebilir. Tekil ozonlama ve katalitik ozonlama prosesleriyle DOM gideriminde birinci faz baskındır. Bu nedenle, Faz 1'deki $k_{gözlem}$ değerleri, reaksiyon mekanizması açıklamak için kullanılmıştır. Tekil ozonlama ile ÇOK gideriminde $k_{gözlem}$ değeri 0.0422 dk^{-1} iken katalitik ozonlamada katalizör dozlarına bağlı olarak sırasıyla 0.0652, 0.0994, 0.1051 ve 0.1170 dk^{-1} olarak bulunmuştur. Katalizör dozu arttıkça $k_{gözlem}$ değeri artmaktadır. Bu durum; (1) ortamda reaktif oksijen türlerinin halen baskın olmasına ve (2) katalizör yüzey özellikleri ve yapısının değişmemiş olmasına (katalitik aktiviteyi düşürebilir) bağlıdır.

Katalizör dozunun artmasına bağlı olarak organik maddenin okside olmuş, aromatik ve alifatik fraksiyonlarındaki değişim Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5: Katalizör dozuna bağlı olarak UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} azalımı ($[O_3]$=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

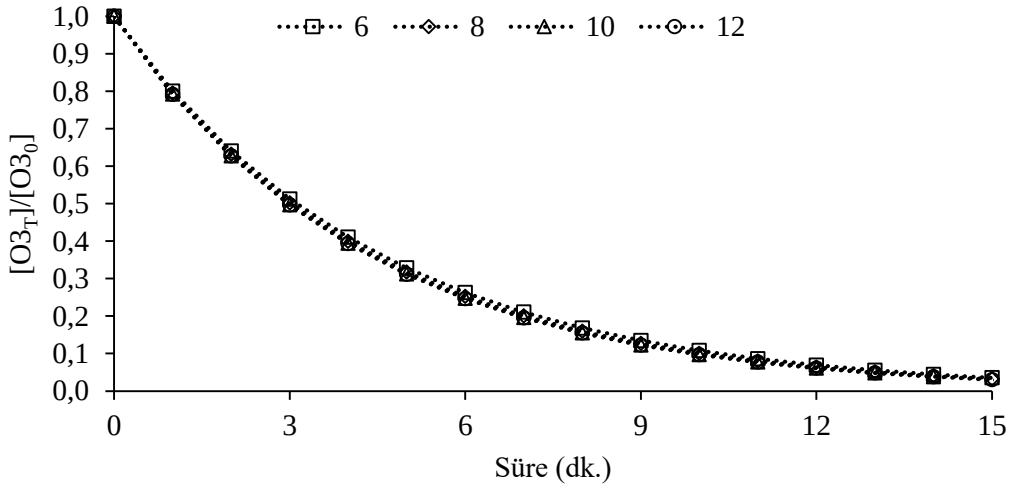
Katalizör Dozu (g/L)	ΔUV_{220} (%)	ΔUV_{254} (%)	ΔUV_{272} (%)
0.025	0.67	21.42	2.50
0.050	*32.48*	*21.32*	*3.49*
0.075	37.24	25.30	5.74
0.100	59.81	79.57	21.21

Organik maddenin aromatik fraksiyonlarının alifatik fraksiyonlarına oranla daha hızlı bozunduğu ve okside olmuş fraksiyonunda doğrusal artış olduğu gözlenmiştir. 0.075 g/L katalizör dozuna kadar UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} değişiminin çok fazla olmadığı, 0.100 g/L katalizör dozu uygulandığında ise önemli bir sıçrama yaptığı görülmektedir.

Organik maddenin alifatik ve aromatik fraksiyonlarının bağ yapısının bozundurulması için 0.100 g/L katalizör dozunun uygun olduğu tespit edilse de çalışmanın hedef kirleticisi olan THM ve HAA türlerinin giderimi için 0.050 g/L katalizör dozu optimum seviyededir.

4.2.3.2 Ozon dozu

Sucul ortamda DOM'un heterojen katalitik ozonlanması gaz-sıvı-katı fazlarının tamamını içeren bir reaksiyon sistemidir, bu sistemde ozon konsantrasyonu DOM'un degradasyon verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. Bu başlıkta 6, 8, 10 ve 12 mg/L başlangıç ozon dozlarının katalitik ozonlama prosesine etkisi araştırılmıştır. Deneyler pH 7'de 10 mg/L başlangıç HA çözeltisi üzerine 0.050 g/L DKP katalizörü eklenerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17-4.20'da başlangıç ozon dozuna bağlı olarak bakiye O_3, ÇOK, THMOP ve HAAOP parametrelerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.17: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak ozonun dekompozisyonu ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

Katalizör yüzeyinde ozonun bozunumu sonucunda oluşan OH• ortamdaki ozonla reaksiyona girerek ozonun daha hızlı bozunmasını sağlamaktadır. Bazı durumlarda ozon dozunun giderim verimliliği üzerine çok etkisinin olmadığı fakat ozon dozunun artmasıyla birlikte minerilizasyonun ciddi biçimde arttığı belirtilmiştir [24]. Gerçekleştirilen deneyde katalizör yüzeyi sabit tutularak ozon konsantrasyonları arttırılmış ve ozonun bozunumu incelenmiştir. Literatürdeki diğer çalışmaların tersine bu çalışmada ozon dozunun artışıyla birlikte ozon bozunma hızı artmamıştır [205-210]. Dolayısıyla katalizör yüzeyinde bozunabilen ozon miktarının aynı olduğu düşünülmektedir. Katalizör yüzeyi bu çalışmada sınırlayıcı etki göstermektedir. Bu

çalışmanın aksine literatürde yapılan bazı çalışmalarda ozon konsantrasyonu kirleticinin özelliğine ve oksidasyon matrisindeki oksidasyon yan ürünlerine bağımlı olarak değiştiği için katalitik ozonlamada başlangıç ozon konsantrasyonunun yükselmesiyle oksidasyon veya minerilizasyon hızlarının ve etkinliklerinin önemli ölçüde artmadığını raporlanmıştır [111, 112]. Çalışmalarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

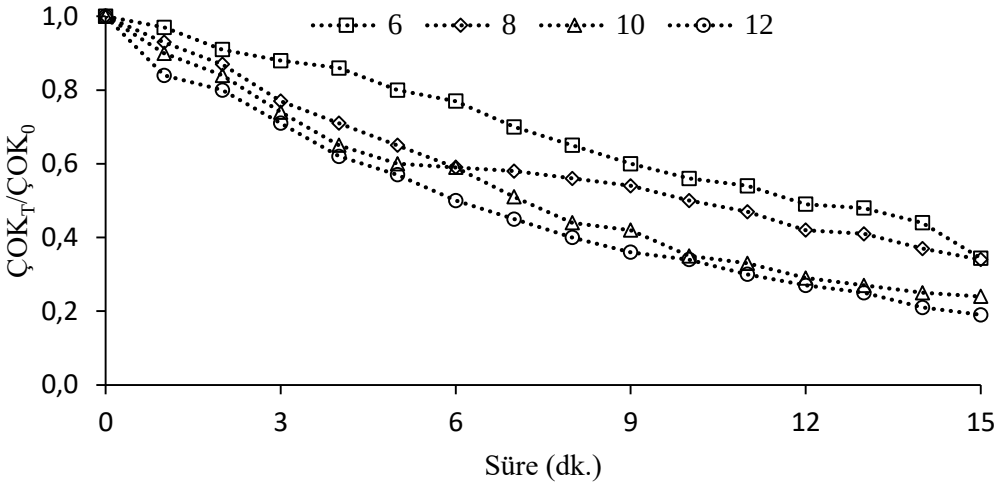
Çizelge 4.6: Ozon bozunma reaksiyon hız sabitleri.

Ozon Dozu (mg/L)	**6**	**8**	**10**	**12**
Reaksiyon Hız Sabiti (dk^{-1})	0,2228	0,2296	0,2329	0,2332

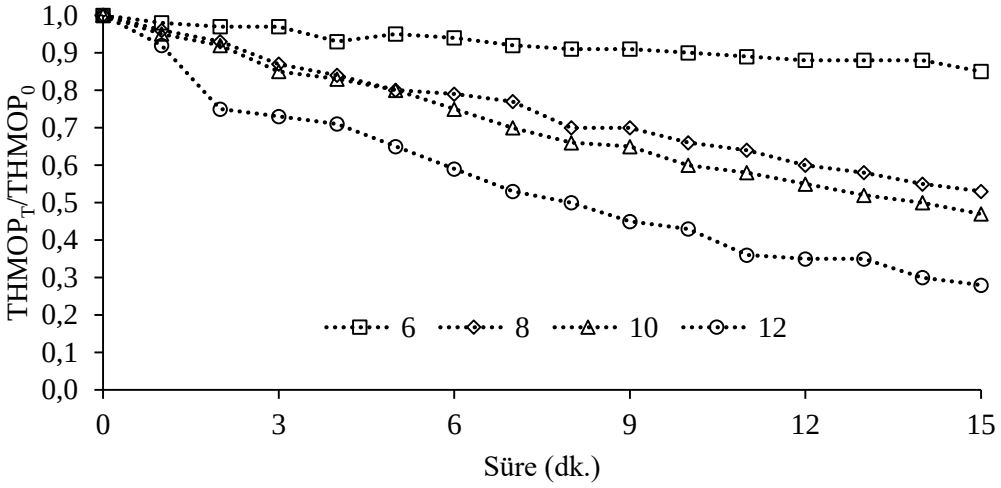
Tekil ve katalitik ozonlama sırasında ozon gereksiniminin DOM giderim verimliliği üzerine etkisi incelendiğinde DKP katalizörünün varlığı durumunda tekil ozonlamaya göre ozonun dekompozisyonu önemli ölçüde hızlanmıştır. Sisteme uygulanan ozon dozları göz önüne alındığında katalitik ozonlamada birim ozon başına giderilen kirletici miktarı tekil ozonlamaya nazaran daha fazladır. Ozonun uygulama verimliliği katalizör performansı üzerine birincil faktördür [211]. Ozonun uygulanma verimliliği Denklem 4.18 ile izah edilebilir:

$$V_U\ (\%) = \frac{[HA]_0 - [HA]_T}{[O_3]_0 - [O_3]_T} \times 100 \qquad (4.18)$$

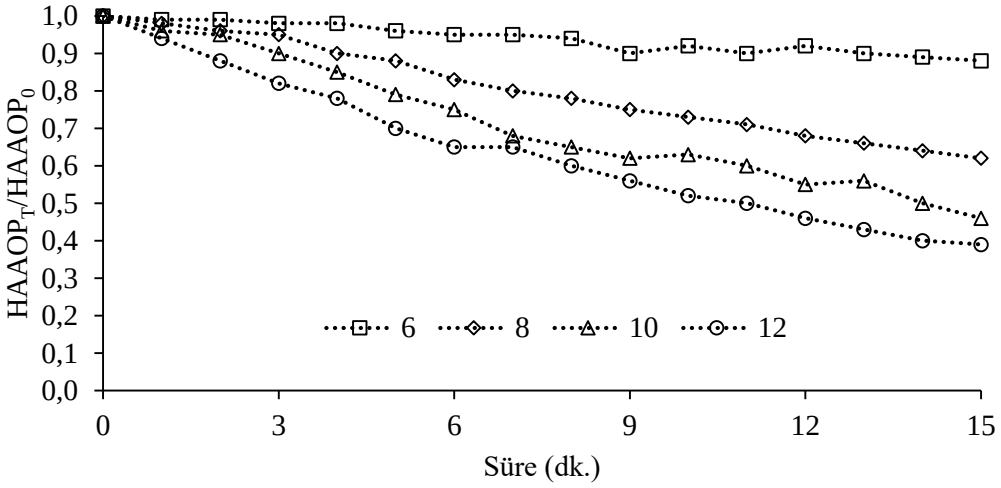
V_U ozonun uygulama verimliliği (%), alt indis ($_0$) başlangıç konsantrasyonu ve altindis ($_T$) bitiş konsantrasyonudur. 10 mg/L ozon dozunda tekil ozonlamadaki ozon uygulama verimliliği %4.67 iken katalitik ozonlamada ise %13.386 olarak bulunmuştur. Katalitik ozonlama sisteminde ozon yaklaşık olarak 2.86 kat daha fazla verimli olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.18: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak ÇOK giderimi ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).



Şekil 4.19: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak THMOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).



Şekil 4.20: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak HAAOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

Şekil 4.18-4.20'de görüldüğü gibi başlangıç ozon konsantrasyonun artışı ÇOK, THMOP ve HAAOP giderimi üzerine pozitif etki göstermektedir. Başlangıç ozon konsatnrasyonu 6'dan 12 mg/L'ye çıkartıldığında ÇOK giderim verimliliği %65'den %81'e yükselmektedir. Bu artış daha fazla radikal oluşumuna bağlıdır. Katalitik ozonlama sırasında meydana gelen radikallerin ara ürünleri ve yavaş okside olan son ürünleri daha hızlı bozundurduğu düşünülmektedir. Birim ozon dozu başına giderilen ÇOK, THMOP ve HAAOP göz önüne alındığında 10 mg/L başlangıç ozon dozunun optimum olduğuna karar verilmiştir. Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} azalımı Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7: Başlangıç ozon dozuna bağlı olarak UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [HA]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

Ozon Dozu (mg/L)	**ΔUV_{220} (%)**	**ΔUV_{254} (%)**	**ΔUV_{272} (%)**
6	0.42	0.67	0.34
8	14.00	2,37	3.02
10	*32.48*	*21.32*	*3.49*
12	93.43	59.81	7.37

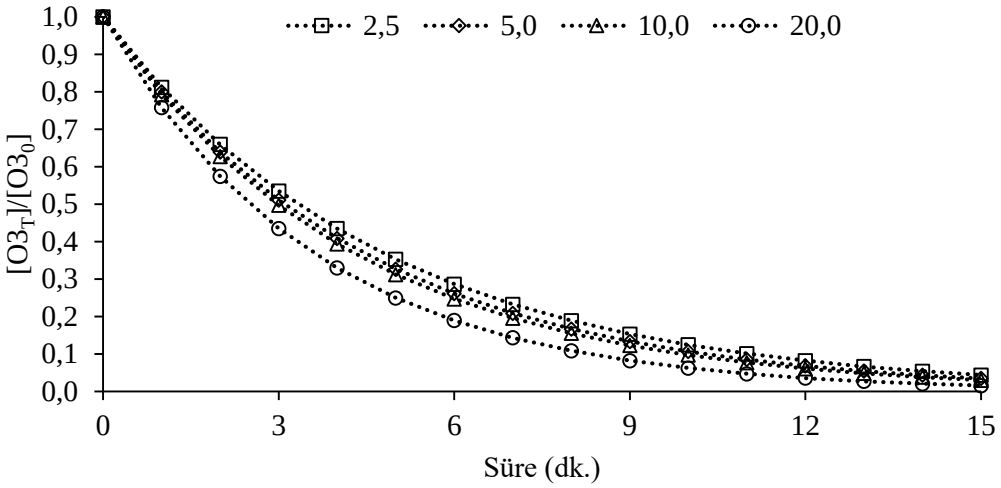
Çizelge 4.5'deki sonuçlara benzer olarak Çizelge 4.7'de de ozon dozunun artmasıyla birlikte aromatik yapının daha fazla bozunduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada çözünmüş ozonun tüketilmesi 3 esasa dayanmaktadır; moleküler ozonun HA ile direk reaksiyonu, ozonun aktif sitelerde dekompoze olması ve ozon moleküllerinin katalizör yüzeyinde adsorbe olmasıdır. Hidroksil radikali ve moleküler ozonun HA ile reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0.0994 dk^{-1} ve 0.0422 dk^{-1}'dır. Bu durum HA'nın moleküler ozon ile daha yavaş reaksiyona girdiğini göstermektedir. Şekil 4.18-4.20'deki sonuçlara dayanılarak, katalitik ozonlamada ozon uygulama verimliliğinin artması çözelti içerisinde radikal oluşumundan kaynaklanmaktadır.

4.2.3.3 Kirletici dozu

Yüzeysel su kaynaklarında bulunan organik maddenin %40-50 fulvik asit ve %5-10 hümik asitten oluşmaktadır. Organik madde fraksiyonlarının kaynağına göre değişkenliği ve konstrasyonu bunların arıtımını tektip prosesle gerçekleştirmeyi hayli zorlaştırmaktadır. Bu yüzden katalitik ozonlama proseslerinin verimliliği etkileyen en önemli değişkenlerden biride kirleticinin konsantrasyonu ve karakterizasyonudur. Bu çalışmada kullanılan Sigma Aldrich hümik asitinin karakterizasyonu 3.1.1. başlığında verilmiştir.

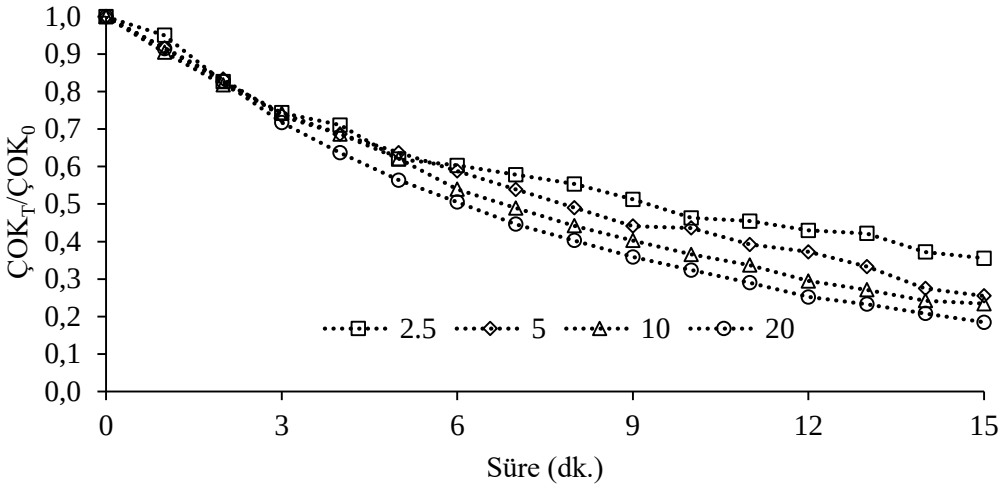
Bu başlık altında yüzeysel su kaynaklarında 0-20 mg/L aralığında bulunan farklı HA konsantrasyonlarının katalitik ozonlama prosesine etkisi incelenmiştir. Deney seti 2.5, 5, 10 ve 20 mg/L HA çözeltileriyle pH 7, katalizör dozu 0.050 g/L ve ozon dozu 10 mg/L'ye sabitlenerek oluşturulmuştur. Şekil 4.21'de farklı başlangıç kirletici dozlarında ozonun zamana bağlı olarak dekompozisyonu gösterilmiştir.



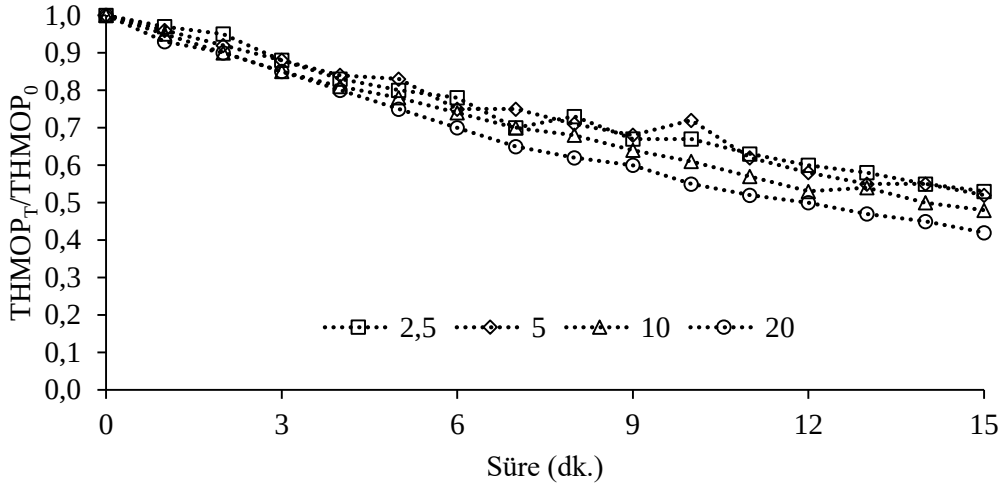
Şekil 4.21: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak ozonun dekompozisyonu ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

Farklı başlangıç kirletici dozlarında ozonun dekompozisyonu incelendiğinde hemen hemen tüm kirletici dozlarında ozonun benzer şekilde dekompoze olduğu göze çarpmaktadır. Dolayısıyla ozonun ortamda kalıcığını sağlayan yüzeylerden biri olan kirletici yüzeyi ozonun ortamda muhtevası için uzun süreli olarak devamlılığını sürdürememektedir. Diğer tutunum yüzeyleri ortamda sabit kaldığından ve bu yüzeylerde yaklaşık olarak aynı miktarda ozon adsorplandığından dolayı ozon bozunumu birbirine yakın çıkmaktadır.

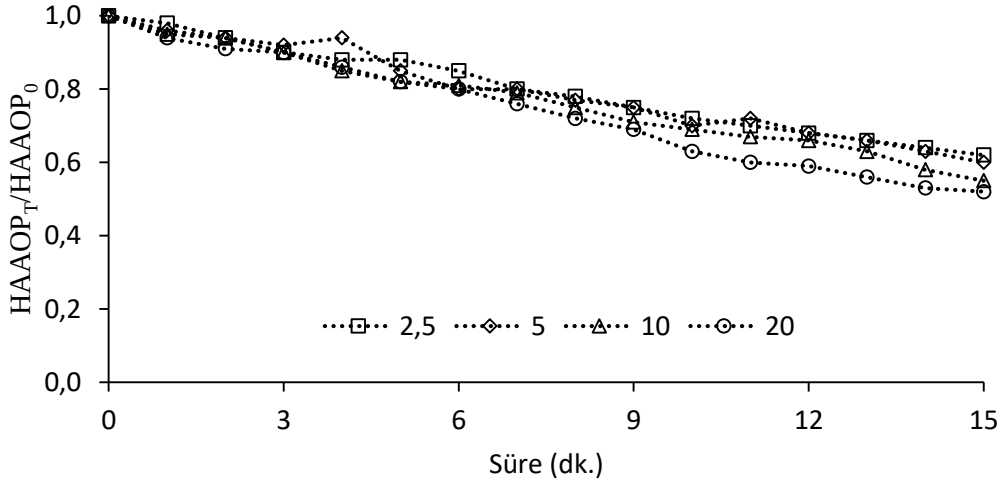
Kirletici dozuna bağlı olarak bakiye O_3, ÇOK, THMOP ve HAAOP parametrelerinin değişimi Şekil 4.22-4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak ÇOK giderimi ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).



Şekil 4.23: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak THMOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).



Şekil 4.24: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak HAAOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

Şekil 4.22'de görüldüğü gibi 15 dk. sonunda kirletici dozu 2.5'den 20 mg/L'ye çıkartıldığında ÇOK giderim verimliliği %65'ten %80'e yükselmektedir. ÇOK seviyesinin artması DYÜ oluşumunu iki yolla etkiler; (1) ÇOK seviyesinin artmasıyla DYÜ öncülerinin seviyesini artar, buda DYÜ oluşumunu artırır, (2) ÇOK seviyesinin yükselmesi suyun klor ihtiyacını artırır. Dağıtım sistemlerinde yüksek seviyede klor kalıntısı sağlamak için yüksek klor dozlaması gerekir. Yüksek klor dozlaması DYÜ'lerin oluşumu daha da artmasına neden olur.

HA dozunun artışına bağlı olarak kütle transfer kuvveti artmakta ve bu sebeble katalizör yüzeyinde adsorplanan HA molekülü sayısı artmaktadır. Buna bağlı olarak başlangıç HA konstrasyonunun artması giderim verimliliğini de arttırmaktadır [212]. Fakat katalizör yüzeyinde bulunan aktif sitelerin bir süre sonunda dolması sebebiyle bu artış kısıtlanmakta ve giderim denge konumuna ulaşmaktadır. Birim kirletici dozu başına oluşan reaksiyon hız sabiti göz önüne alındığında 10 mg/L başlangıç kirletici dozunun optimum olduğuna karar verilmiştir.

HA dozlarının katalitik ozonlamaya etkisinin incelendiği deney seti verileri kullanılarak reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Birçok organik kirleticinin katalitik ozonlama ile giderimi Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetiğine uymaktadır [213, 214]. L-H modeli, doyma noktasına ulaşmadan önce adsorpsiyonun meydana gelmediğini varsaymaktadır. Katalitik reaksiyonların kaalizör yüzeyinde gerçekleştiği varsayılırsa katalizör yüzeyinde adsroplanan kirletici konsatrasyonu tüm adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Katalitik bozundurma hızı Denklem 4.19 ile izah edilmektedir.

$$r = \frac{dC}{dt} = -\frac{kk_{ads}C_0}{1 + k_{ads}C_0} \tag{4.19}$$

Denklemde r reaksiyon hızını (mg/L.dk), C_0 başlangıç kirletici konsantrasyonunu (mg/L), C_T belirli bir zamandaki kirletici konsantrasyonunu (mg/L), k reaksiyon hız sabitini (mg/L.dk), k_{ads} adsorpsiyon katsayısını (L/mg) ve t ise zamanı ifade etmektedir. Düşük kirletici konsatrasyonlarında $k_{ads}C_0$ ifadesi ihmal edilir ve reaksiyon hızı yalancı 1.derece model gibi davranmaktadır (Denklem 4.20).

$$-\frac{dC}{dt} = k_{gözlem}C_0 \tag{4.20}$$

$$\ln\frac{C}{C_0} = -k_{gözlem}t \tag{4.21}$$

Uyguner ve Bekbolet'e (2005) göre, HA konsatrasyonu 20 mg/L'nin altında olduğu zaman 1.derece kinetiklere uymaktadır [215]. Yalancı 1.derece için $k_{gözlem}$ hız sabiti 1.derece lineer regresyon analizi sonucunda elde edilmiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8: HA'nın katalitik degredasyonu için regresyon katsayıları ve $k_{uygulanan}$.

L-H Kinetik Hız Sabitleri	**Giriş Kirletici Konsantrasyonu, C_0 (mg/L)**			
	2.5	**5.0**	**10**	**20**
$k_{gözlem}$ (dk^{-1})	0,0664	0,0870	0,0994	0,1138
R^2	0,9821	0,9926	0,9984	0,9993

Çizelge 4.7'de görülüğü gibi $k_{gözlem}$ hız sabitleri HA konstrasyonu arttıkça artmaktadır. Bu değerlerin bir süre sonra dengeye ulaşacağı ve dengeye ulaştığı HA konstrasyonundan daha büyük değerleri çalışmaya gereksinim olmayacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada denenen 2.5-20 mg/L aralığındaki HA konstrasyonlarında, $k_{gözlem}$ hız sabitinin artışı devam ettiği için belirlenen dozların çalışılması uygundur.

Denklem 4.19 yeniden yazıldığında;

$$\frac{1}{\mathrm{r}} = \frac{1}{\mathrm{k_{ads} k C_0}} + \frac{1}{k} \qquad (4.22)$$

Denklem 4.22'de k_{ads} katalizör yüzeyinde HA adsorplanma eğilimini ve k'da reaktivite değerini yansıtmaktadır. Bu katsayıları hesaplamak için 1/r'ye karşılık $1/C_0$ grafiği çizilir ve elde edilen doğrunun eğimi $1/k.k_{ads}$ değerini, kesim noktası ise 1/k değerini vermektedir. Bu değerler Çizelge 4.9'da sunulmuştur.

Çizelge 4.9: HA için Langmuir-Hinshelwood kinetik parametreleri.

Parametre	Değer
$k_{L\text{-}H}$ (mg/L.dk)	1.7047
k_{ads} (L/mg)	0.0363
R^2	0.9900

Reaktivite katsayısının (k), k_{ads} katsayısından yüksek olması katalitik ozonlamanın adsorpsiyondan daha güçlü olduğunu göstermektedir.

UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} parametrelerinin değişimi Çizelge 4.10'da incelenmiş olup kirletici dozunun artması neticesinde oksideolmuş, aromatik ve alifatik yapının benzer şekilde değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

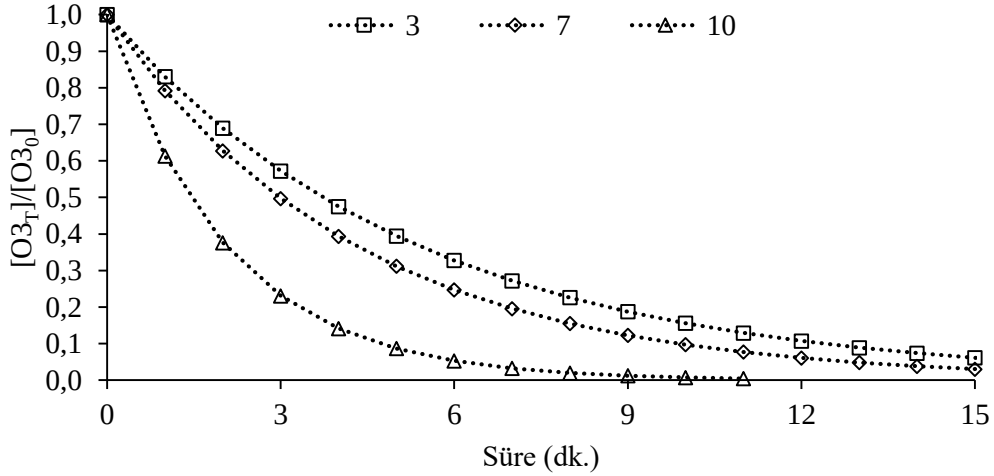
Çizelge 4.10: Başlangıç kirletici dozuna bağlı olarak UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} azalımı ([DKP]=0.025 g/L, [O_3]=10 mg/L, pH=6.8±0.4, n=600 rpm).

HA Dozu (mg/L)	ΔUV_{220} (%)	ΔUV_{254} (%)	ΔUV_{272} (%)
2,5	23,43	17,97	2,10
5	29,05	18,27	3,80
10	*32.48*	*21.32*	*3.49*
20	42,52	34,56	9,12

Ozon ve organik karbon bileşikleri arasındaki reaksiyonların karbon bağlarının bir fonksiyonu olduğu bilinmektedir. Karbon bağları, e- veren ya da aromatik bileşikler içeren fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır [141, 216]. Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi aynı koşullar altında UV_{254} azalımlarına bakıldığında başlangıç UV_{254} değeri büyükçe azalım oranının arttığı görülmektedir. Bunun sebebi UV_{254} değeri büyük olan HA konsantrasyonları küçük olanlara nazaran daha fazla e- verici fonksiyonel gruplar içermesi ve bu nedenle reaksiyon verme eğilimlerinin ve aktifliklerinin fazla olmasıdır [217].

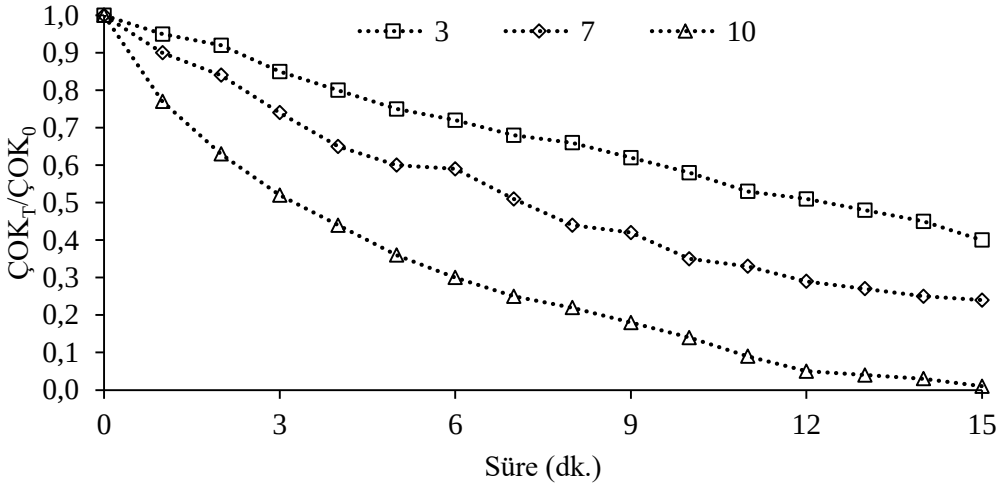
4.2.3.4 Başlangıç pH değeri

Çözeltinin pH değeri, direk olarak OH^- konsantrasyonunu etkilemese de asit ayrışma sabitini (pKa) ve katalizör yüzeyini etkilemektedir [218]. pH değerinin ozonun dekompozisyonu ve katalitik ozonlama prosesi üzerine olağanüstü bir etkisi vardır. Başlangıç pH değerinin katalitik ozonlama prosesinde ÇOK, UV_{220}, UV_{254}, UV_{272}, THMOP ve HAAOP parametreleri üzerindeki etkisi Şekil 4.25-4.28'de incelenmiştir.



Şekil 4.25: Başlangıç pH değerlerine bağlı olarak ozonun dekompozisyonu ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm).

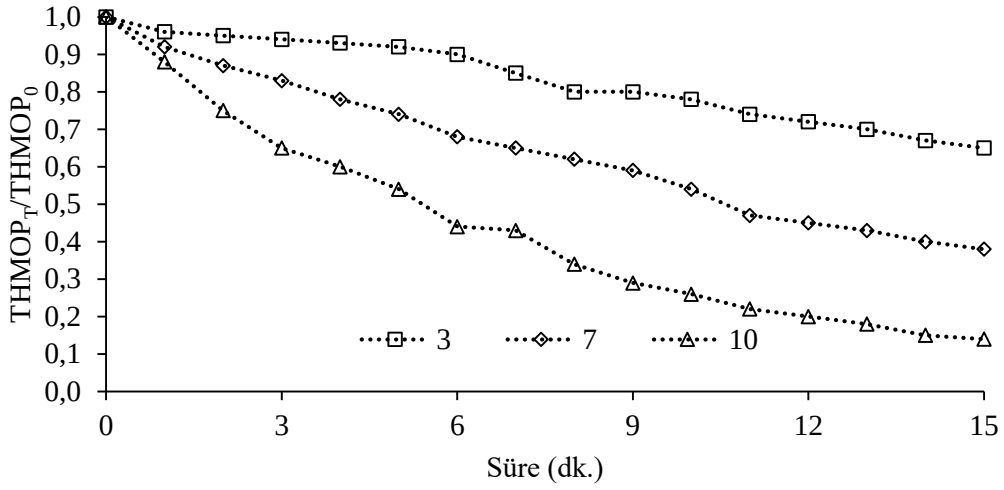
Sıvı faz içerisindeki ozonun stabilitesinde pH önemli bir faktördür ve bunun yanı sıra ozonlama işleminin gerçekleşme şeklini belirler. Sıvı faz içerisindeki herbir kimyasal bileşik için kritik pH değeri tanımlanmıştır ve farklı çözeltiler için değişken olduğu tahmin edilmektedir. Oksidasyon reaksiyonları, pH kritik seviyesinin altında iken moleküler ozona, üzerinde iken ise hidroksil radikallerine bağımlıdır. Asidik koşullar altında doğrudan oksidasyon daha seçici ve baskın olsa da, radikal oksidasyon daha az seçicidir ve bazik ve alkali koşullarda baskındır [195, 219, 220]. Denklem 2.28 ve 2.38'de görüldüğü gibi asidik koşullar ile karşılaştırıldığında, alkali koşullar altında hidroksil anyonları ozon bozunumunu hızlandırıcı olarak kullanılır ve böylelikle daha hızlı OH radikalleri oluşur; bu bazik pHlarda oksidasyon sürecinin neden daha hızlı gerçekleştiğinin kanıtıdır fakat oluşan radikaller daha az seçicilik göstermektedir [150].



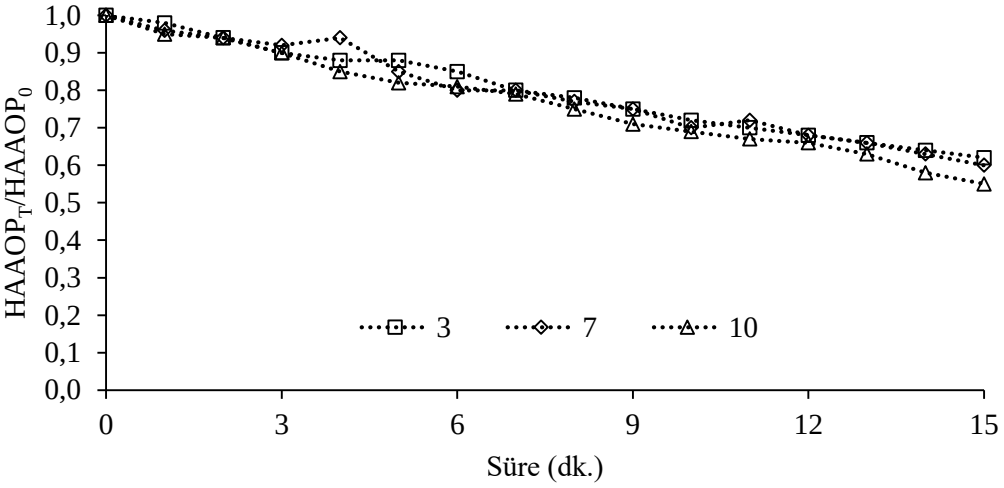
Şekil 4.26: Başlangıç pH değerlerine bağlı olarak ÇOK giderimi ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm).

HA bozundurmasında kinetik hız sabiti pH 3'den 7'ye yükseldiğinde önemli oranda artmaktadır, pH 7'den 10'a yüseldeiğinde ise bu etki devam etmektedir (Şekil 4.26). Alkali çözeltilerde HA içinde bulunan karbonat ve bikarbonat anyonları, radikal harcayıcı olarak görev yaptıkları için bu davranışta önemli bir rol oynamaktadır [221]. Hidroksil radikali yüksek oksidasyon potansiyelinden dolayı reaksiyon sistemindeki organik karbonu CO_2'ye okside edebilir ve oluşan CO_2 alkali sistemlerde karbonat ve bikarbonat olarak varlığını devam ettirmektedir. Karbonat ve bikarbonat anyonlarının zaten radikal harcayıcılar olarak işlev gördüğü bilinmekte ve asidik koşullarda mevcut olamamaktadırlar. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, hidroksil radikal

oksidasyonunun ozonlama ve HA reaksiyonlarına önemli bir katkıda bulunduğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.27: Başlangıç pH değerlerine bağlı olarak THMOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm).



Şekil 4.28: Başlangıç pH değerlerine bağlı olarak HAAOP azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm).

Şekil 4.26-4.28'de incelendiği üzere pH değerinin artışıyla birlikte kirletici giderim verimliliğide artmaktadır. pH 7 değerinde tekil ozonlamada ÇOK giderim verimliliği %27 iken katalitik ozonlamada bu değer %76'ya yükseldiği görülmüştür. Bunun aksine pH 3 değerinde katalitik ozonlamada ÇOK giderim verimliliği %60'a, pH 10 değerinde ise %99'a değişim göstermiştir. Çözeltinin pH değerine göre oluşan DYÜ türleri ve konsantrasyonları değişkenlik göstermektedir. Genel olarak düşük pH değerlerinde HAA, yüksek pH değerlinde ise THM oluşumu artmaktadır. Şekil 4.26 ve 4.27'de görüldüğü gibi yüksek pH değerlerinde yüksek degredasyon hızı

gözlemlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde, HA'nın hidrolizi önemli ölçüde HAAOP'yi azaltır. Düşük pH değerlerinde ise hidroliz reaksiyon hızının yavaşlığına bağlı olarak HAAOP artışı gözlemlenir. Bunun neticesinde Şekil 4.28'de görüldüğü gibi farklı pH değerlerinde elde eldilen sonuçlar hemen hemen benzerdir.

Çözeltinin pH'ı katalizörün pH_{PZC} değerine yakınlaştığında katalitik ozonlama prosesinde OH• aktivitesinde müthiş bir artış gözlemlenmiştir. Yüzeysel sularında pH değerinin ve katalizörün pH_{PZC} değerinin nötr pH değerine yakın olması sebebiyle optimum pH değeri olarak 7 seçilmiştir.

Düşük pH değerlerinde HA zayıf asidik fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu gruplar (karboksil ve fenolik) iyonlaşmamış boşluklarından dolayı daha fazla adsorplanabilir özelliktedir [222, 223]. HA, karboksilik ve fenolik grupların varlığından dolayı negatif yüklü olduğundan düşük pH değerlerinde DKP katalizörünün yüzeyi pozitif yüklüdür. Katalizörün yüzey asiditesi katalizör yüzeyinde sudaki H^+ tutunmasından kaynaklı artmaktadır. Bundan dolayı negatif yükle yüklenmiş HA ile katalizör yüzeyinde pozitif yükle yüklenmiş zayıf asit arasında iyon eşleşmesi meydana gelmektedir. pH değeri arttıkça iyon eşleşmesi devam etmektedir. Fakat HA üzerindeki fonksiyonel gruplar yüksek pH değerlerinde bozunduğundan dolayı HA bozunumunda bir azalma gözlemlenmektedir. Çözeltinin pH değeri katalizörün pH_{PZC} değerinin üzerinde olduğunda bütün katalizör yüzeyi negatif yüke sahiptir ve katyon değişim reaksiyonları oluşmaktadır (Denklem 4.24). pH_{PZC} değerinin altında ise katalizör yüzeyi pozitif yükle yüklenmekte ve anyonik değişim reaksiyonları meydana gelmektedir (Denklem 4.23). Çözelti pH değeri pH_{PZC} değerine eşit olduğunda ise nano DKP katalizörü ve HA arasında elektrostatik etkileşim meydana gelmektedir ve yüksek pH değerlerine ulaşana kadar adsorpsiyon artmaktadır.

Asidik ortamda $\alpha\text{-FeO-OH} + H^+ \leftrightarrow \alpha\text{-FeOH}^+ + H_2O^-$ (4.23)

Alkali ortamda $\alpha\text{-FeO-OH} + OH^- \leftrightarrow \alpha\text{-FeO(OH)}^- + H_2O$ (4.24)

Bu çalışmada kullanılan katalizörün pH_{PZC} değeri 7.13 olduğu ve bu değerin üzerinde HA ile katalizör yüzeyi arasındaki elektrostatik itmenin artmasından dolayı adsorpsiyon zor hale gelmektedir. Dolayısıyla katalitik reaksiyonların çözeltide yada katalizör ara yüzeyinde gerçekleştiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.11: Başlangıç pH değerine bağlı olarak UV_{220}, UV_{254} ve UV_{272} azalımı ([DKP]=0.050 g/L, [O_3]=10 mg/L, [HA]=10 mg/L, n=600 rpm).

pH	ΔUV_{220} (%)	ΔUV_{254} (%)	ΔUV_{272} (%)
3	4,50	8,73	3,30
7	*32.48*	*21.32*	*3.49*
10	60,72	61,12	62,61

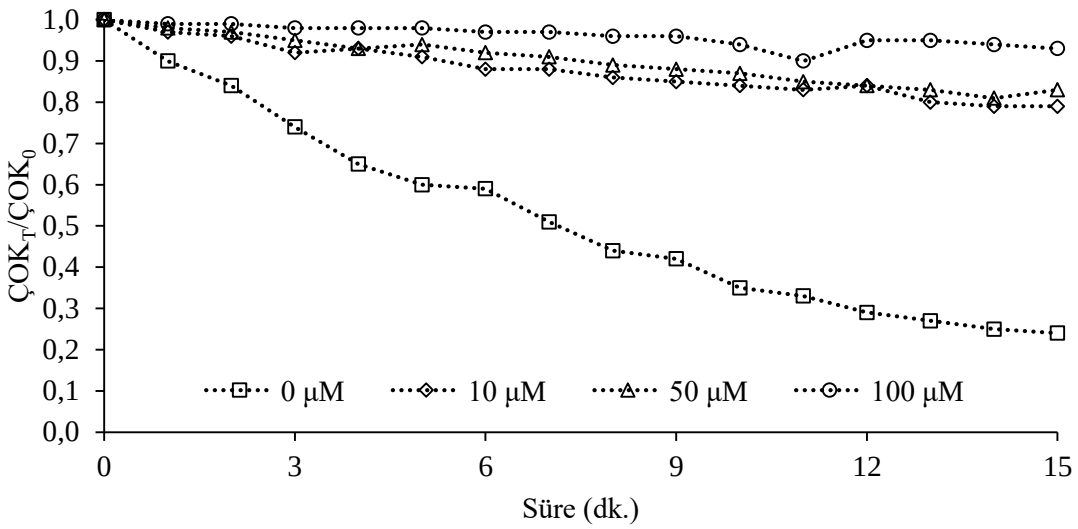
Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi DOM'un tüm fraksiyonlarındaki değişimin pH 10 değerinde arttığı görülmektedir.

4.2.3.5 Fosfat dozu

İçme sularında fosfat, sülfat, karbonat ve bikarbonatlar inorganik iyonlar sıklıkla mevcuttur. Bu iyonlar hidroksil radikali harcayıcılar olarak bilinmektedir. Buna ek olarak, bu iyonlar katalizör yüzeyinde adsroplanabilir ve tutunabilir.

Katalitik ozonlama prosesleri, arayüzey ve/veya çözelti fazındaki katalitik reaksiyonları içermektedir [163]. Moleküler ozon, kirletici ve katalizör yüzeyi arayüzey reaksiyonlarına katkı sağlamaktadır. Bütün reaksiyonların katalizör yüzeyinde gerçekleştiği kabul edilmektedir. Moleküler ozon ve radikal oksidasyonu tarafından gerçekleştirilen çözeltideki reaksiyonlar çözeltide meydana gelmektedir fakat ara yüzey reaksiyonu değildir. Literatürde yapılan ulusal ve uluslararası birçok çalışma bu konuyu detaylı bir şekilde ele almamıştır.

Bu çalışmada reaksiyon kinetikleri ve reaksiyon mekanizması yüzeysel sularda bulunan fosfat konsantrasyonlarının HA giderimine etkisi irdelenerek açıkça tanımlanmaya çalışılmıştır. Fosfat, katalitik ozonlamada inorganik reaksiyon durdurucu olarak bilinmektedir [224]. Fosfat bu çalışmada katalizör yüzeyindeki hidroksil gruplarını adsorplaması nedeniyle katalitik ozonlama ara yüzey reaksiyonunu araştırmak için kullanılmıştır. Fosfatın katalitik ozonlamaya etkisi Şekil 4.29 ve 4.30'da incelenmiştir.



Şekil 4.29: Katalitik ozonlama performansı üzerine fosfat etkisi.

Fosfatın katalitik ozonlamada engelleyici etkisi gözlemlenmiştir. Başlangıç fosfat derişiminin artması HA degredasyonunu engellemektedir. Bütün fosfat konsantrasyonlarında bu etki fazlasıyla görülmektedir. Pomza katalizörünün demirle kaplanması sonucunda oluşan gözeneklerde fosfat daha fazla adsorbe edilebilmektedir. Bunun neticesinde demirle kaplanmış pomza örnekleriyle gerçekleştirilen katalitik ozonlama proseslerinin fosfattan daha fazla etkilendiği düşünülebilir. ÇOK giderim verimliliği 10, 50 ve 100 µM fosfat varlığında sırasıyla %55, %59 ve %69 oranında azalmıştır.

Katalitik ozonlamada, ara yüzey katatilik reaksiyon ve adsorpsiyonu içeren ara yüzey reaksiyonları ve çözeltideki reaksiyonlar Denklem 4.25 ile ifade edilmiştir:

$$-\frac{d[HA]}{dt} = \left(k_{çözelti} + k_{arayüzey}\right)[HA] = k_{gözlem}[HA] \tag{4.25}$$

Denklem 4.25'de $k_{çözelti}$ ve $k_{arayüzey}$ çözeltideki ve ara yüzeydeki yalancı birinci dereceden hız sabitleridir. Fosfat çözeltiye eklendiğinde arayüzey ve çözeltideki oluşan etki Denklem 4.26 ve 4.27'de verilmiştir.

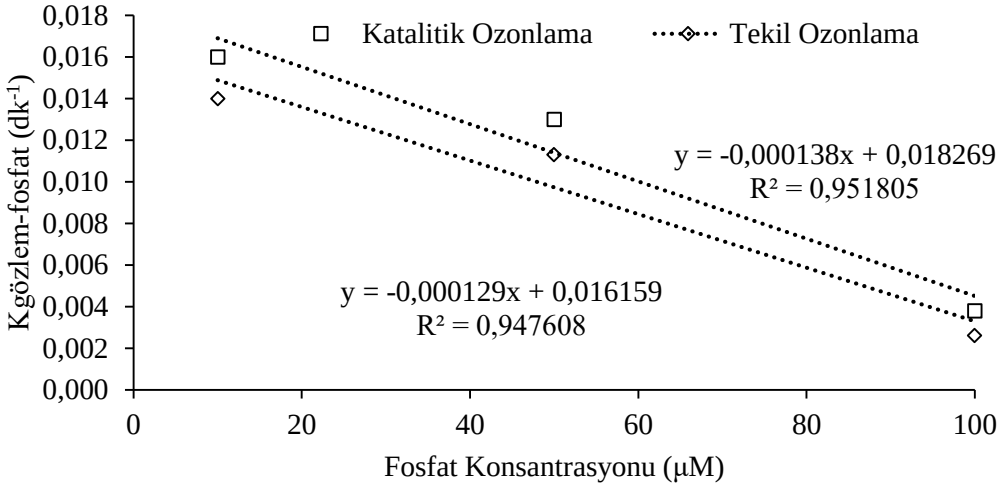
$$\begin{aligned} k_{gözlem-fosfat} &= \left(k_{çözelti} - k_{çözelti-fosfat}\right)[Fosfat] \\ &+ \left(k_{arayüzey} - k_{arayüzey-fosfat}\right)[Fosfat] \end{aligned} \tag{4.26}$$

$$\begin{aligned} k_{gözlem-fosfat} &= \left(k_{çözelti} + k_{arayüzey}\right) \\ &- \left(k_{çözelti-fosfat} + k_{arayüzey-fosfat}\right)[Fosfat] \end{aligned} \tag{4.27}$$

Denklem 4.26'da $k_{çözelti\text{-}fosfat}$ ve $k_{arayüzey\text{-}fosfat}$ fosfat inhibisyon reaksiyonlarının birinci dereceden hız sabitleridir. Ortamda katalizör olmadığında ara yüzey reaksiyonları oluşmamaktadır, bu yüzden denklem aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$k_{gözlem-fosfat} = (k_{çözelti} - k_{çözelti-fosfat})[Fosfat] \quad (4.28)$$

$k_{gözlem-fosfat}$ ile fosfat konsantrasyonları arasında iyi bir linner uyum gözlemlenmiştir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30: Fosfat konsatrasyonu ve reaksiyon hız sabitilerinin lineer uyumu.

Tekil ozonlama sonuçlarına göre doğrunun eğimi $k_{çözelti-fosfat}$ değerini, kesim noktası ise $k_{çözelti}$ değerini vermektedir. Katalitik ozonlama sonuçlarına göre ise doğrunun eğimi $k_{çözelti-fosfat} + k_{arayüzey-fosfat}$ değerini, kesim noktası da $k_{çözelti} + k_{arayüzey}$ değerini vermektedir. Bu sonuçlara göre Denklem 4.20 kullanılarak tüm reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 4.12'de listelenmiştir.

Çizelge 4.12: Farklı reaksiyonlardaki $k_{çözelti-fosfat} / k_{arayüzey-fosfat}$ oranı.

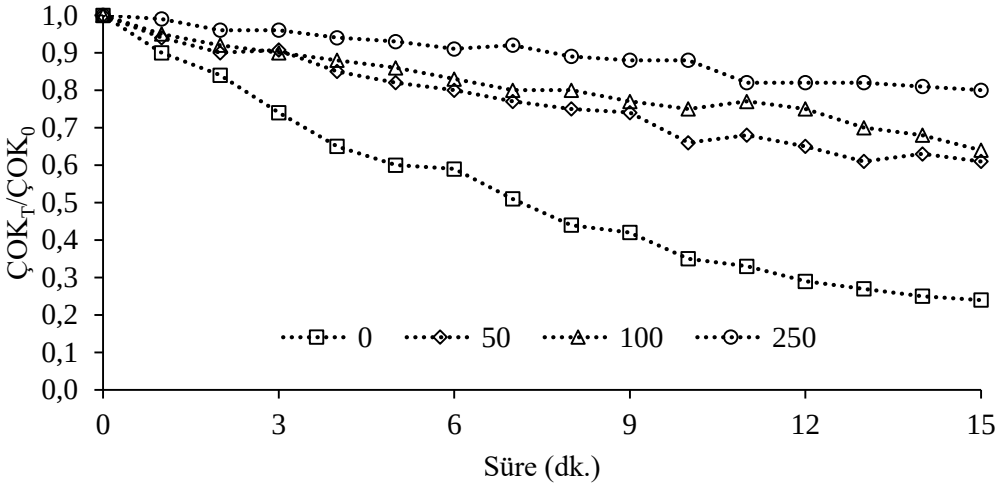
Reaksiyon Tipi	**$k_{çözelti-fosfat}$ (dk^{-1})**	**$k_{arayüzey-fosfat}$ (dk^{-1})**	**$k_{çözelti-fosfat} / k_{arayüzey-fosfat}$**
Tekil Ozonlama	$1.29\ E^{-4}$	-	-
Katalitik Ozonlama	$1.29\ E^{-4}$	$0.09\ E^{-4}$	14.33

$k_{çözelti-fosfat} / k_{arayüzey-fosfat}$ oranı fosfatın çözelti ya da ara yüzey reaksiyonlarında etkin olduğunu göstermektedir. Bu değer 1'den büyük olduğunda fosfat çözelti reaksiyonunda, 1'den küçük olduğunda ara yüzey reaksiyonunda etkilidir. Çizelge 4.10'a göre bulunan değer 1'den büyük olduğu için yüzey hidroksil gruplarıyla zincir reaksiyonu vermemektedir.

4.2.4 DOM gideriminde çözelti ve ara yüzey reaksiyonlarının belirlenmesi

DKP katalizörlüğünde DOM oksidasyonu katatilitik ozonlama sırasında oluşan bazı aktif türler nedeniyle artmaktadır. Katatilik ozonlamanın gelişimini sağlayan OH• oluşumu önemi araştırılmalıdır. Bu yüzden organik radikal harcayı tersiyer bütil alkol

(TBA), katatilik ozonlamada OH• oluşumunu kanıtlamak için kullanılmıştır. TBA'nın hidroksil radikali ile reaksiyon hız sabiti 6.0 x 10^8 M^{-1} s^{-1} iken moleküler ozon ile 3.0 x 10^{-3} M^{-1} s^{-1}'dir, buna ek olarak TBA, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı katalizör yüzeyinde adsorplanamamaktadır [147, 225]. Şekil 4.31'de gösterildiği gibi aynı işletim koşullarında TBA'nın varlığı organik moleküllerle reaksiyona giren OH•'lerinin oluşumunu azalttığı için katalitik ozonlama prosesinde DOM giderimini engellemektedir.



Şekil 4.31: TBA'nın katalitik ozonlama prosesi üzerine etkisi ([HA]= 10 mg/L, [Katalizör]= 0.050 g/L, [O_3]= 10 mg/L).

DOM degredasyonuna moleküler ozonun (f_{O3}) ve hidroksil radikkalerinin ($f_{OH•}$) katkısını belirlemek için TBA'nın varlığına göre kinetik katsayılar karşılaştırılmıştır. Katalitik sistemlerdesıvı fazında oluşan homojen reaksiyonlar ve katalizör yüzeyindeki heterojen reaksiyonlar dikkate alındığında HA degredasyon kinetiği yalancı 1.derece olarak bulunmuştur.

$$-\frac{\mathrm{d[HA]}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{r_{homojen}} + \mathrm{r_{heterojen}} = (\mathrm{k_{homojen}} + \mathrm{k_{heterojen}[Katalizör]})[\mathrm{HA}] = \mathrm{k_{gözlem}[HA]} \quad (4.29)$$

$$\mathrm{k_{gözlem}} = \mathrm{k_{homojen}} + \mathrm{k_{heterojen}} \quad (4.30)$$

$$\mathrm{k_{homojen}} = \mathrm{k_{0_3}[O_3]} + \mathrm{k_{OH•}[OH\,•]} \quad (4.31)$$

$$\mathrm{k_{heterojen}} = \mathrm{k_{ads}} + \mathrm{k_{ads-O_3}[O_3]} + \mathrm{k_{ads-OH•}[OH\,•]} \quad (4.32)$$

Denklem 4.24'de [Katalizör] katalizör dozunu (g/L), $k_{gözlem}$ yalancı 1.derece reaksiyon hzı sabitini (dk^{-1}), k_{o3} moleküler ozonun, $k_{OH•}$ hidroksil radikallerinin, k_{ads} katalizör yüzeyine adsorpsiyonun, k_{ads-O3} yüzeydeki moleküler ozonun ve $k_{ads-OH•}$ yüzeydeki hidroksil radikallerinin hız sabitlerini ifade etmektedir. Katalitik ozonlama prosesine

TBA eklenmesi HA ile OH• arasındaki reaksiyon zincirini sonlandırmaktadır. HA'nın temel degredasyonu sıvı fazda moleküler ozonun reaksiyonuna ve katalizör yüzeyinde adsorplanan ozona bağlıdır. TBA eklendikten sonraki reaksiyon kinetiği Denklem 4.33 ile izah edilebilir [226, 227]:

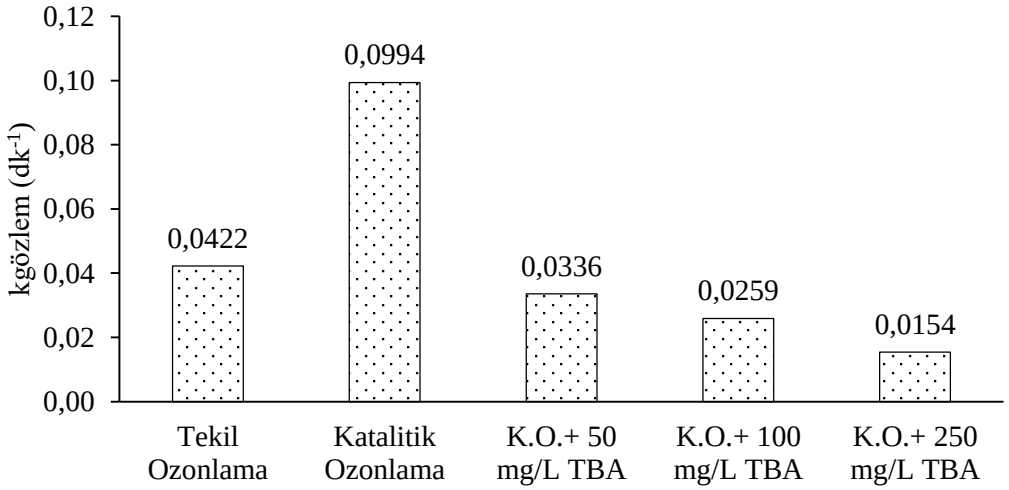
$$-\frac{d[HA]}{dt} = k_{TBA}[HA] \quad (4.33)$$

$$k_{TBA} = k_{0_3}[O_3] + k_{ads} + k_{ads-O_3}[O_3][\text{Katalizör}] \quad (4.34)$$

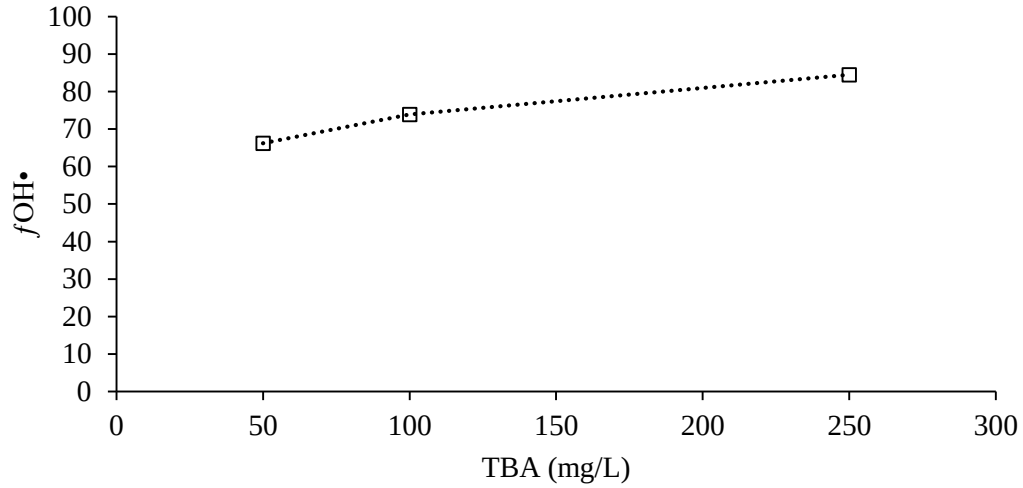
HA'nın tükenmesine bağlı olarak OH• fraksiyonu ($f_{OH•}$) Denklem 4.35 ile hesaplanmıştır.

$$f_{OH•} = 1 - f_{O_3} = \left(1 - \frac{k_{TBA}}{k_{toplam}}\right) \times \%100 \quad (4.35)$$

Şekil 4.32'de görüldüğü gibi OH• fraksiyonu ($f_{OH•}$), TBA konsantrasyonuna bağlı olarak %66.2-84.50 aralığında değişim göstermektedir. OH• katalitik ozonlamada baskın tür olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.32: TBA'nın katalitik ozonlama üzerine etkisine bağlı olarak reaksiyon hız sabitlerinin değişimi.



Şekil 4.33: TBA'nın hidroksil radikali fraksiyonuna etkisi.

Şekil 4.33'de görüldüğü gibi farklı TBA dozları aynı engelleyici etkiyi göstermiştir. Birçok çalışmada da doğrulandığı gibi bu çalışmada kullanılan tüm TBA dozları katalitik ozonlama proseslerindeki OH•'ları harcamaktadır [228]. Tekil ozonlama proseslerinde TBA varlığı performansı %13.0 oranında engellemektedir. Bu olumsuz etkisi katalitik ozonlamaya nazaran daha düşüktür. Katalitik ozonlamada meydana gelen OH•'lar HA degredasyonunu gerçekleştirmektedir ve bu prososlerde tekil ozonlamaya göre daha fazla OH• oluşumu gözlemlendiği için inhibisyon etkisi de daha fazla görülmektedir. Tekil ozonlama ve katalitik ozonlamada hemen hemen tüm OH• tükendiği varsayılarak, Denklem 4.36 yazılabilir.

$$k_{gözlem-TBA} = k_{O_3}[O_3] + k_{ads}[katalizör] \quad (4.36)$$

Bu çalışmada, adsropsiyon kinetik 1. derece model kullanılarak tespit edilmiştir. Bu nedenle adsropsiyon proseslerinde;

$$-\frac{d[HA]}{dt} = k_{ads}[Katalizör][HA] = k_{gözlem-adsorpsiyon}[HA] \quad (4.37)$$

DOM degredasyonuna direk (moleküler ozonlama)/dolaylı (OH•) oksidasyonun ve yüzey adsorpsiyonun katkısı Denklem 4.33-4.35 ile açıklanabilir.

$$\eta_{ozon} = 100 - \eta_{OH•} - \eta_{ads} \quad (4.38)$$

$$\eta_{OH•} = \left(1 - \frac{k_{gözlem-TBA}}{k_{gözlem}}\right) \times \%100 \quad (4.39)$$

$$\eta_{ads} = \frac{k_{gözlem-ads}}{k_{gözlem}} \times \%100 \quad (4.40)$$

Yukarıdaki denklem ve degredasyon ve adsorpsiyon verilerine dayanarak, tekil ve katalitik ozonlamadaki η_{ozon}, $\eta_{OH•}$ ve $\eta_{adsorpsiyon}$ hesaplanıştır (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13: Oksidasyon tipinin ve adsorpsiyonun HA degredasyonuna katkısı.

Reaksiyon Tipi	$\eta_{adsorpsiyon}$	$\eta_{OH\bullet}$	η_{ozon}
Tekil Ozonlama	-	12.99	87.01
Katalitik Ozonlama	21.29	66.22	12.49

HA degredasyonu Faz 1'de baskındır ve Çizelge 4.13'deki sonuçlar giriş fazındaki deneysel verilere dayanılarak hesaplanmıştır. Çalışma gerkelştirilirken pH ayarlaması yapılmamıştır (pH=6.86). Bu pH değerin direk ve dolaylı reaksiyon mekanizmaları tüm reaksiyonlarda yer almaktadır ve direk oksidasyon tekil ozonlamaya önemli bir katkı sağlamaktadır. Yüzey adsorpsiyonu, katalitik ozonlama ile model bileşiklerin giderilmesinde belirli bir rol oynar, bu birçok yayının sonuçlarında gözlemlenmemiştir [229]. Adsropsiyondan gelen bu katkı katalizörün herhangi bir metalle kaplanmasından sonra düşmektedir çünkü adsorpsiyon, yüzeyleri modifiye edilmiş katalizörlerle yapılan katalitik ozonlama çalışmaları için ana basamak değildir, sadece reaksiyonların gelişimi için bir destek yüzeyi olarak kullanılır. Tekil ozonlamada ise dolaylı oksidasyonun ozonlamaya katkısı azalır ve ana oksidasyon prensibi molekül ozonlamadır.

4.2.5 Katalitik ozonlama prosesinde katalizörün stabilitesi

Katalizörün stabilitesi, tek bir katalizör örneğinin 10 tekrarlı olarak DOM giderimi için ozonlamada kullanılmasıyla test edilmiştir. Herbir katalitik ozonlama prosesi sonrasında sucul ortamdan katalizör süzülerek ayrılmış ve ultra saf su ile yıkanmıştır. Katalizör 50 ˚C'de kurutulduktan sonra bir sonraki katalitik ozonlama deneyinde kullanılmıştır. Katalitik ozonlamada DKP katalizörü stabilitesinin DOM giderim verimliliği üzerine etkisi Çizelge 4.14'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.14: Katalizör stabilitesinin katalitik ozonlamya etkisi[a].

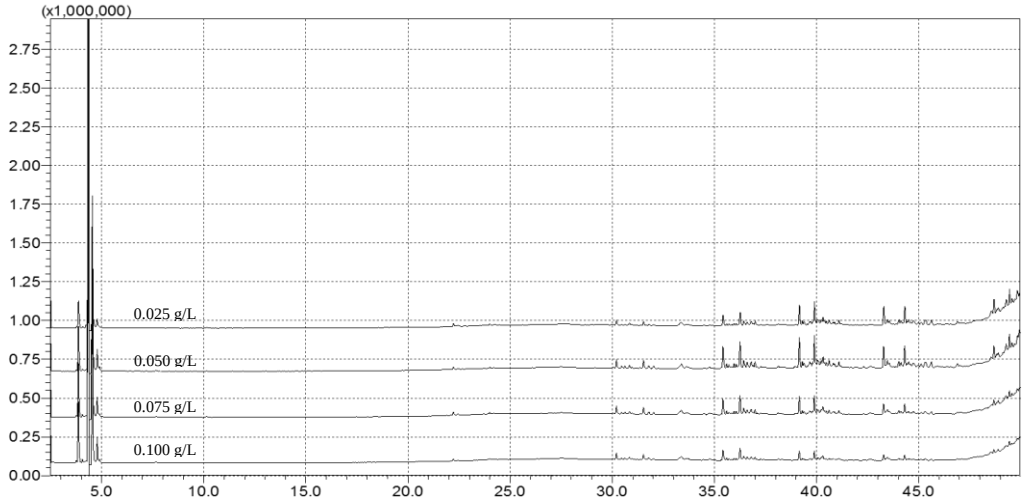
Tekrar Sayısı	ÇOK Giderimi (%)	THMOP Azalımı (%)	HAA Azalımı (%)
1	76.58	52.80	45.00
3	75.89	53.36	43.86
5	77.02	51.48	44.71
7	76.41	52.93	46.29
10	75.26	50.48	44.00

a Reaksiyon koşulları: T= 23 K; pH= 6.86; [HA]= 10 mg/L; [O_3]= 10 mg/L; [katalizör]= 0.050 g/L.

Analiz sonuçları pomza aktivitesinin kararlı olduğunu göstermektedir.

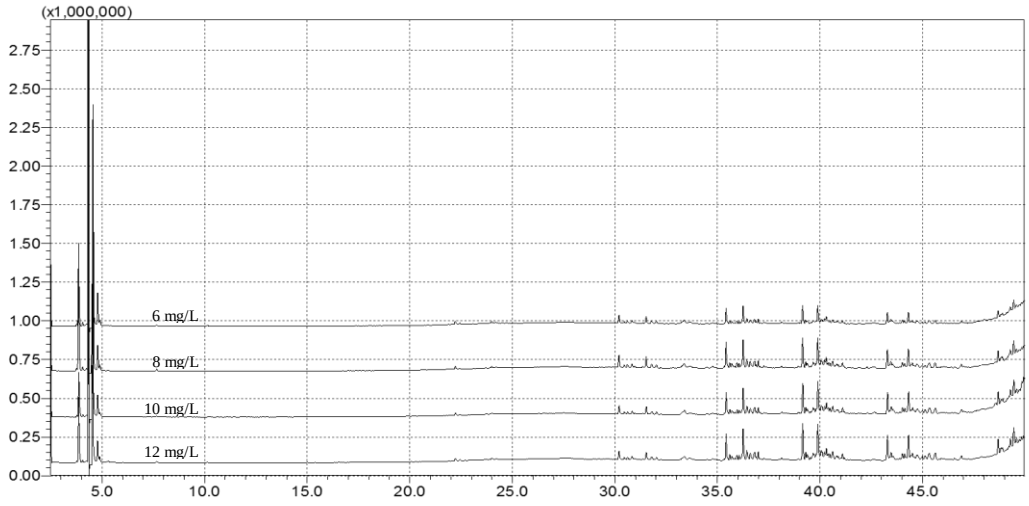
4.3 Katalitik Ozonlama Sonucunda Oluşan Ara Ürünlerin Tespit Edilmesi

Bu bölümünde dezenfeksiyon ile nihayetlendirilen katalitik ozonlama prosesinden (ön arıtım prosesi) oluşan ara ürünler belirlenmeye çalışılmıştır. Katalitik ozonlamanın DOM karakterizasyonu ve ara ürün oluşumuna etkisinin anlaşılabilmesi için hümik asit model çözeltileriyle çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deiyonize saf su ile hazırlanan ve sadece hümik asit içeren model çözeltilerde katalitik ozonlama reaksiyonları sırasında oluşan ara ürünlerin nitel olarak tespit edilerek bu ürünlerin ortam değişkenlerine bağımlı olarak değişimleri gözlemlenmiştir. Ayrıca ozonlama yan ürünlerinin toksik etkileri literatür aracılığıyla belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla katalitik ozonlama prosesi sırasında alınan arıtılmış su örnekleri klorlanarak inkübasyona bırakılmış böylelikle son kullanıcaya ulaşan ürünlerin tespiti sağlanmıştır. Şekil 4.34-4.37'de katalitik ozonlama prosesinin ozon ara ürünleri üzerine etkisi için GC-MS kromatografları verilmiştir.



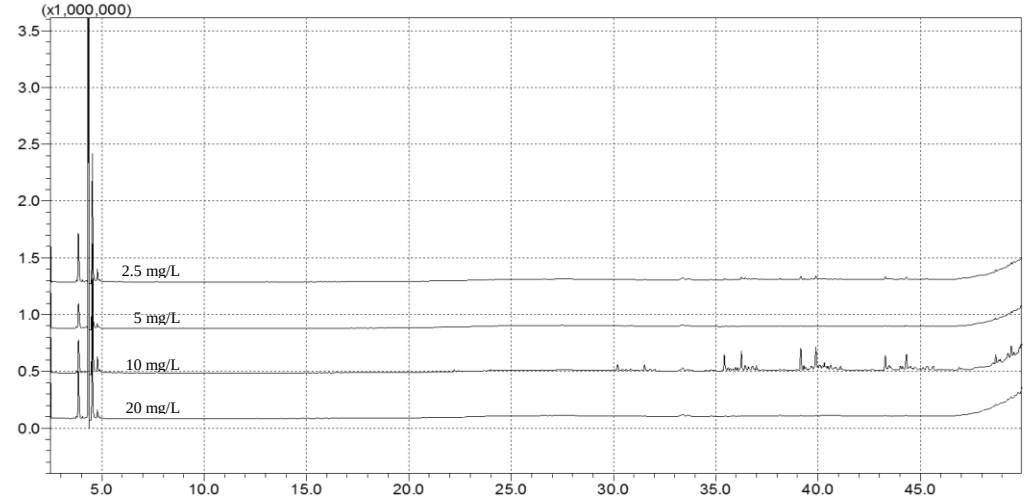
Şekil 4.34: Katalizör dozuna bağlı olarak ozonlama yan ürünlerinin değişimi.

Başlık 4.2.2.1'de tartışıldığı gibi katalizör dozu artışına bağlı olarak OH• oluşum hızı artmaktadır, oluşan OH• ile ara ürünlerin reaksiyonu sonucunda ara ürünlerin konsantrasyonlarında azalma görülmektedir. Her bir katalizör dozunda reaksiyon süresinin artışına bağlı olarak tespit edilen ara ürün miktarı azalmaktadır.



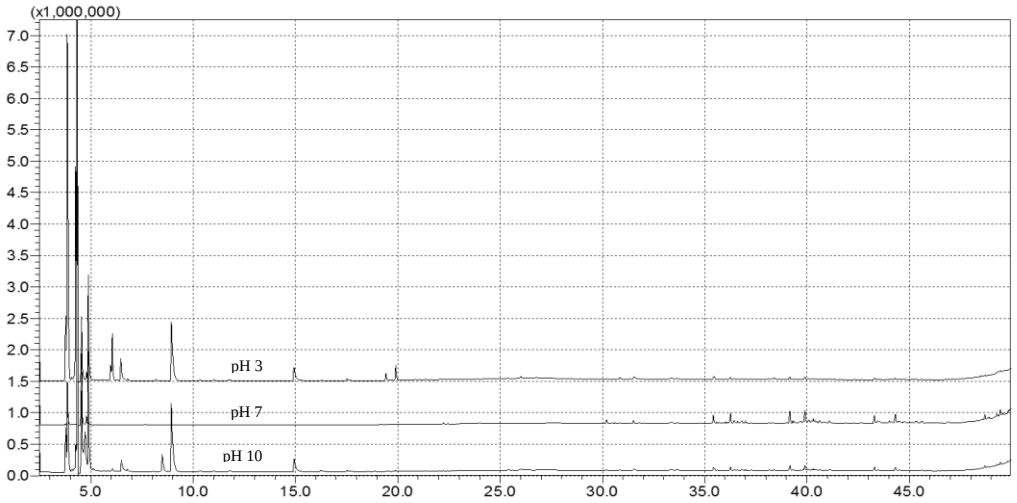
Şekil 4.35: Ozon dozuna bağlı olarak ozonlama yan ürünlerinin değişimi.

Başlangıç ozon dozu artmasına aldehit ve keton konsantrasyonlarında pek değişim gözlenmemiştir. Bu sonucun başlangıç ozon dozunun artışına bağlı olarak oluşan OH• hızının sabit kalması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.36: Kirletici dozuna bağlı olarak ozonlama yan ürünlerinin değişimi.

DOM'un hidrofobik fraksiyonu olan hümik asit konsantrasyonun artışı ile THM ve HAA konstrasyonlarında bir artış olmasına rağmen bu artış ozonlama yan ürünlerinde görülmemektedir. DOM'un hümik ve hümik olmayan fraksiyonların DYÜ oluşumuna etkisinin araştırıldığı bir çalışmada hidrofobik olan hümik fraksiyonlar ile THM ve HAA konstrasyonları arasında güçlü bir ilişkinin olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.37: Başlangıç pH'ına bağlı olarak ozonlama yan ürünlerinin değişimi.

pH, klorlama ile ara ürünlerin oluşumunu belirleyen önemli bir faktördür. Alkali pH'larda stabil olmayan ara ürünlerin, pH artışına bağlı olarak oluşumları azalır. pH'ın artmasıyla azalan ara ürünlerin oluşumu ağırlıklı olarak hidrofobik fraksiyonlu organik maddelerle halojenlerin verdiği reaksiyonların üzerine etkili olmasıdır. Hidrofilik fraksıyonlu organik maddeler ile halojenlerin reaksiyonu pH'ın artmasında etkilenmez. Asidik ortamlarda ise bu durumun tam tersi geçerlidir.

Çizelge 4.15: Katalitik ozonlama sonrası tespit edilen ara ürünler.

Bileşen [URL-1]	Formül	$LD_{50\ (FARE)}$	Yapı
1,3-Adamantanediol	$C_{10}H_{16}O_2$		Aldehit
2,4-dihydroxy-6-(2'-oxoheptyl)benzaldehyde	$C_{14}H_{18}O_4$		Aldehit
2-Octyltetrahydrofuran	$C_{12}H_{24}O$		Aldehit
Dimedone	$C_8H_{12}O_2$		Aldehit
Ethylene oxide	C_2H_4O		Aldehit
L-(-)-Menthol	$C_{10}H_{20}O$	3300 mg/kg	Aldehit
(Z)-3,4-Dimethyl-2-octenol	C_8H_{16}		Alken
Allene	C_3H_4		Alken
1-(6-tert-butyl-1,1-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)ethanone	$C_{17}H_{24}O$		Alkol
a-Hydroxymyristic acid	$C_{14}H_{28}O_3$		Alkol
1-(3-Chloro-2-buten-1-yl)pyridinium	$C_9H_{11}ClN$		Amid
tert-Butyl 2-[(benzylamino)methyl]but-2-enoate	$C_{16}H_{23}NO$		Amid
1-[2-(Diethylamino)ethyl]-1H-pyrazol-4-amine	$C_9H_{18}N_4$		Amin
Propylamine	C_3H_9N	570 mg/kg	Amin
2-Acetonyl-3-cyano-2,3-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid	$C_{11}H_{15}NO_3$		Asit
4-Butoxy-3-ethoxybenzoic acid	$C_{13}H_{18}O_4$		Asit
Decanoic acid	$C_{10}H_{20}O_2$	3730 mg/kg	Asit
Ethyl carbonate	$C_5H_{10}O_3$	8500 mg/kg	Asit
Formic acid, methyl ester (CAS) Methyl formate	$C_2H_4O_2$	3310 mg/kg	Asit
Geranyl butyrate	$C_{14}H_{24}O_2$		Asit
n-heptanoic acid	$C_7H_{14}O_2$		Asit
1,1,1-Trichloro-4-methyl-4-penten-2-ol	$C_6H_9Cl_3O$		Ester
2,7-Dimethoxynaphthalene	$C_{12}H_{12}O_2$		Ester
3-Methylbutyl (2E)-3-phenylacrylate	$C_{14}H_{18}O_2$		Ester
3,5-Dimethyl-1-adamantanecarboxylic acid	$C_{13}H_{20}O_2$		Eter
Ethyl acetoacetate	$C_6H_{10}O_3$	72 mg/kg	Eter
Tetrahydro-2H-pyran-4-carboxylic acid	$C_6H_{10}O_3$		Eter
Nitrous oxide	N_2O		Gaz
1-[(2R)-Tetrahydro-2-furanyl]acetone	$C_7H_{12}O_2$		Keton
2,2-dimethyl-1-nitropropane	$C_5H_{11}NO_2$	7000 mg/kg	Keton

DOM ile ozonun reaksiyonları sonucunda oluşan küçük molekül ağırlığına sahip ara ürünler, ortamdaki OH• ile tekrar reaksiyona girmkete ve farklı ara ürün gruplarını oluşturmaktadır. Alkenler ve alkollerin ozon ile reaksiyonları sonucunda aldehit ve keton oluşumu gözlemlenmektedir. Çizelge 4.15'de görüldüğü gibi ortamda tespit edilen ara ürünlerin yapısı incelendiğinde genel olarak aldehit, keton ve asit gruplarının baskın olduğu görülmektedir. Analiz sonuçları oluşan en önemli aldehitler arasında 1,3-Adamantanediol, 2,4-dihydroxy-6-(2'-oxoheptyl)benzaldehyde, 2-Octyltetrahydrofuran, Dimedone, Ethylene oxide ve L-(-)-Menthol ve ketonlar arasında ise 1-[(2R)-Tetrahydro-2-furanyl]acetone ve 2,2-dimethyl-1-nitropropane olduğunu göstermiştir. Oluşan bu ürünlerin %90-95 aralığında koagülasyon-flokülasyon-çöktürme ve filtrasyon proseslerinde giderildiği daha önceki çalımalarda

ortaya konulmuştur [230]. Bu çalışmada ozonlama yan ürünlerinin tanımlanmasına (örn., çok fonksiyonlu karbonil-ihtiva eden bileşikler) ek olarak, THM ve HAA gibi bilinen dezenfeksiyon yan ürünlerinin değişime uğramasıyla içme sularında klorun terminal dezenfektan olarak kullanılmasıyla meydana gelen diğer halojenli yan ürünlerinin öncüleri olarak bilinen ozonlama yan ürünlerininde azaldığı ortaya konulmuştur. Halo asetaldehitler ve halo asetamitler gibi bazı yan ürünlerin sağlık etkileri henüz bilinmemektedir. Bu nedenle katalitik ozonlama prosesleri, ozon ile NOM arasındaki reaksiyon mekanizmalarının tam olarak belirlenmeden önce içme suyu kalitesinin iyileştirilmesi için nihai teknoloji olarak kabul edilemez.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu araştırma çalışması demir kaplı pomza kullanılarak HA'nın etkili bir şekilde katalitik ozonlama ile giderimini içermektedir. Pomzanın demirle kaplanması BET yüzey alanını ve yüzey hidroksil konsantrasyonunu arttırmıştır ve SiO_2/metal oksit kütle oranını ve ortalama gözenek çapı azaltmıştır. DKP katalizörünün porozlu yapısı ozonun adsorpsiyonu için önemli bir parametredir. Metal oksit üzerindeki hidroksil grupları ozonun dekompoze olduğu aktif sitelerdir. Katalizör yüzeyinde bulunan yüksüz hidroksil grupları katalitik aktiviteye fayda sağlamaktadır.

Tekil ozonlamaya kıyasla DKP katalizörlüğünde ozonlama ile DOM giderim verimliliğinde önemli derecede artış gözlemlenmiştir. HA'nın heterojen katalitik ozonlama ile bozunması farklı deneysel koşullar altında araştırılmıştır. Sıvı faz içerisindeki ozonun stabilitesinde pH önemli bir faktördür ve bunun yanı sıra ozonlama işleminin gerçekleşme şeklini belirler. Sıvı faz içerisindeki herbir kimyasal bileşik için kritik pH değeri tanımlanmıştır ve farklı çözeltiler için değişken olduğuda bilinmektedir. Oksidasyon reaksiyonları, pH kritik seviyesinin altında iken moleküler ozona, üzerinde iken ise OH• bağımlıdır. Asidik koşullar ile karşılaştırıldığında, alkali koşullar altında hidroksil anyonları ozon bozunumunu hızlandırıcı olarak kullanılır ve böylelikle daha hızlı OH•oluşur; bu bazik pHlarda oksidasyon sürecinin neden daha hızlı gerçekleştiğinin kanıtıdır fakat oluşan radikaller daha az seçicilik göstermektedir. Bazik ortam katalitik ozonlamayı olumlu bir şekilde etkilemesine karşın katalizörün pH_{PZC} değerine yakın nötral pH değerleri daha tercih edilebilirdir. Başlangıç HA konsantrasyonunun katalitik ozonlama bozunma hızının bir fonksiyonu olduğu gözükmektedir. Başlangıç kirletici konsantrasyonu artışına bağlı olarak HA degredasyonu artmaktadır. HA konsantrasyonlarına göre L-H modeli uygulanmıştır. k_{L-H} 1.7047 mg/L.dk ve k_{ads} 0.0363 L/mg olarak belirlenmiştir. Optimum katalizör dozu katalitik ozonlama verimliliği etkileyen temel faktörlerden bir tanesidir. HA degredasyon ivmesi katalizör dozunun artmasıyla genel olarak artmaktadır fakat 0.050 g/L katalizör dozundan sonra bu ivmelenme yavaşlamaktadır. HA degredasyonu sırasında ortamda farklı inorganik kirleticilerin bulunması HA degredasyon

verimliliğini düşürmektedir. Buna bağlı olarak $k_{çözelti}$ (1.29 E^{-4} dk^{-1}) ve $k_{arayüzey}$ (0.09 E^{-4} dk^{-1}) kıyaslandığında katalitik reaksiyonların baskın olarak çözelti fazında gerçekleştiği söylenebilir. Aynı zamanda katalizörün stabilitesi araştırılmıştır ve elde edilen verilere göre katalizörün 10 tekrarlı olarak yeniden kullanılması HA degredasyonu üzerinde çok farklılığa sebep olmamaktadır, bu sebeple katalizörün kararlı yapıda olduğu söylenebilir.

Çalışmada kullanılan model organik kirleticiye benzer özellikte olan ve radikal harcayıcı olarak bilinen TBA'nın ortama eklenmesi HA degredasyonu üzerine engelleyici etki göstermektedir. Tekil ozonlama proseslerinde TBA'nın varlığı HA degredasyon performansını %12.99 oranında engellerken, katalitik ozonlama proseslerinde bu oran %66.22'ye yükselmektedir. Katalitik ozonlamada meydana gelen OH•'lar HA degredasyonunu gerçekleştirmektedir ve bu prososlerde tekil ozonlamaya göre daha fazla OH• oluşumu gözlemlendiği için inhibisyon etkisi de daha fazla görülmektedir.

Katalitik ozonlama deneyleri sırasında yüksek molekül ağırlıklı HA'ların katalizör yüzeyinde düşük moleküler ağırlıklı organik bileşikleri dönüşmesi HA'ların katalitik olarak bozunduğunu göstermektedir. Bu bozunma sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı DOM'ların terminal dezenfektan olarak kullanılan klor ile reaksiyonları sonucunda farklı ara ürünler oluşmaktadır. Bu çalışmada ozonlanmış içme sularında oluşan dezenfektan ve dezenfeksiyon yan ürünlerin kapsamlı bir şekilde araştırılması sonucu önemli kazanımlar elde edilmiştir. Bu bilgiler klorlu DYÜ öncülerinin gideriminde ozonun rolünün daha kapsamlı anlaşılmasına olanak sağlamıştır.

KAYNAKLAR

[1] Aiken, G., McKnight, D., Wershaw, R. ve MacCarthy, P., 1985. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water, Amerika Birleşik Devletleri.

[2] Malcolm, R., 1985. Geochemistry of stream fulvic and humic substances, Biogeochemistry, 34. 157-188.

[3] Thurman, E. M., 2012. Organic geochemistry of natural waters, Springer Science & Business Media, Developments in Biogeochemistry, 2.

[4] McKnight, D. M. ve Aiken, G. R., 1998. Sources and age of aquatic humus, aquatic Humic Substances, 133, 9-39.

[5] Chen, J. P., Wu, S. ve Chong, K.-H., 2003. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, Carbon, 41, 10, 1979-1986.

[6] Murray, C. A. ve Parsons, S. A., 2004. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, Chemosphere, 54, 7, 1017-1023.

[7] Jacangelo, J. G., DeMarco, J., Owen, D. M. ve Randtke, S. J., 1995. Selected processes for removing NOM: an overview: Natural organic matter, Journal-American Water Works Association, 87, 1, 64-77.

[8] Owen, D. M., Amy, G. L., Chowdhury, Z. K., Paode, R., McCoy, G. ve Viscosil, K., 1995. NOM: characterization and treatability: Natural organic matter, Journal-American Water Works Association, 87, 1, 46-63.

[9] Krasner, S., Sclimenti, M., Chinn, R., Chowdhury, Z. ve Owen, D., 1996. Chapter 3 in Disinfection by-products in water treatment: The chemistry of their formation and control. Eds. Minear, RA and Amy, GL Lewis Publishers, Amerika Birleşik Devletleri.

[10] Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. ve Kilduff, J. E., 2002. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation, Water Research, 36, 15, 3834-3848.

[11] Reckhow, D. A., Singer, P. C. ve Malcolm, R. L., 1990. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations, Environmental Science & Technology, 24, 11, 1655-1664.

[12] Oxenford, J. L. ve Amy, G. L., 1996. Disinfection by-products: current practices and future directions, in Disinfection by-products in water treatment: the chemistry of their formation and control, Lewis Publishers , Amerika Birleşik Devletleri.

[13] Wang, J., Zhou, Y., Zhu, W. ve He, X., 2009. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC, Journal of Hazardous Materials, 166, 1, 502-507.

[14] Kitis, M., Kilduff, J. E. ve Karanfil, T., 2001. Isolation of dissolved organic matter (DOM) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of DOM to formation and speciation of disinfection by-products, Water Research, 35, 9, 2225-2234.

[15] Rook, J. J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters, Water Treat. Exam., 23, 234-243.

[16] Molnar, J. J., Agbaba, J. R., Dalmacija, B. D., Klašnja, M. T., Dalmacija, M. B. ve Kragulj, M. M., 2012. A comparative study of the effects of ozonation and TiO_2-catalyzed ozonation on the selected chlorine disinfection by-product precursor content and structure, Science of the Total Environment, 425, 169-175.

[17] Krasner, S. W., Weinberg, H. S., Richardson, S. D., Pastor, S. J., Chinn, R., Sclimenti, M. J., Onstad, G. D. ve Thruston, A. D., 2006. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, Environmental Science & Technology, 40, 23, 7175-7185.

[18] Plewa, M. J., Wagner, E. D., Muellner, M. G., Hsu, K.-M. ve Richardson, S. D., 2008. Comparative mammalian cell toxicity of N-DBPs and C-DBPs, Urbana, 51, 61801.

[19] Lantagne, D. S., Cardinali, F. ve Blount, B. C., 2010. Disinfection by-product formation and mitigation strategies in point-of-use chlorination with sodium dichloroisocyanurate in Tanzania, The American Journal Of Tropical Medicine And Hygiene, 83, 1, 135-143.

[20] Bing, J., Hu, C. ve Zhang, L., 2017. Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ-Ti-Al_2O_3 suspension with ozone, Applied Catalysis B: Environmental, 202, 118-126.

[21] Tan, X., Wan, Y., Huang, Y., He, C., Zhang, Z., He, Z., Hu, L., Zeng, J. ve Shu, D., 2017. Three-dimensional MnO_2 porous hollow microspheres for enhanced activity as ozonation catalysts in degradation of bisphenol A, Journal of Hazardous Materials, 321, 162-172.

[22] Asaithambi, P., Sajjadi, B., Aziz, A. R. A. ve Daud, W. M. A. B. W., 2017. Ozone (O_3) and sono (US) based advanced oxidation processes for the removal of color, COD and determination of electrical energy from landfill leachate, Separation and Purification Technology, 172, 442-449.

[23] Huang, H., Lu, H., Zhan, Y., Liu, G., Feng, Q., Huang, H., Wu, M. ve Ye, X., 2016. VUV photo-oxidation of gaseous benzene combined with ozone-assisted catalytic oxidation: Effect on transition metal catalyst, Applied Surface Science, 391, 662-667.

[24] Ahmadi, M., Rahmani, H., Takdastan, A., Jaafarzadeh, N. ve Mostoufi, A., 2016. A novel catalytic process for degradation of bisphenol A from aqueous solutions:

A synergistic effect of nano-Fe_3O_4@Alg-Fe on O_3/H_2O_2, Process Safety and Environmental Protection, 104, 413-421.

[25] Jõgi, I., Erme, K., Raud, J. ve Laan, M., 2016. Oxidation of NO by ozone in the presence of TiO_2 catalyst, Fuel, 173, 45-51.

[26] Xiong, Z., Cao, J., Yang, D., Lai, B. ve Yang, P., 2017. Coagulation-flocculation as pre-treatment for micro-scale Fe/Cu/O_3 process (CF-mFe/Cu/O_3) treatment of the coating wastewater from automobile manufacturing, Chemosphere, 166, 343-351.

[27] Muñoz, G. ve Soledad, M., 2011. Catalytic ozonation of pharmaceuticals in aqueous solution, Alcala University, İspanya.

[28] Erhayem, M. ve Sohn, M., 2014. Stability studies for titanium dioxide nanoparticles upon adsorption of Suwannee River humic and fulvic acids and natural organic matter, Science of the Total Environment, 468, 249-257.

[29] Dai, Q., Wang, J., Yu, J., Chen, J. ve Chen, J., 2014. Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO_2 nanometer catalyst particles, Applied Catalysis B: Environmental, 144, 686-693.

[30] Zhang, T., Li, C., Ma, J., Tian, H. ve Qiang, Z., 2008. Surface hydroxyl groups of synthetic α-FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: property and activity relationship, Applied Catalysis B: Environmental, 82, 1, 131-137.

[31] Aiken, G. ve Cotsaris, E., 1995. Soil and hydrology: their effect on NOM: Natural organic matter, Journal-American Water Works Association, 87, 1, 36-45.

[32] Teksoy, A., 2006. İçme Sularından Organik Madde Giderimi ve Trihalometan Oluşumunun Önlenmesi için Arıtma Proseslerinin Optimizasyonu, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

[33] Schafer, A., 2001. Natural organics removal using membranes: principles, performance, and cost, CRC Press, Amerika Birleşik Devletleri.

[34] Gümüş, D. ve Akbal, F., 2013. Removal Of Natural Organic Matter In Drinking Waters And Prevention Of Trihalomethanes Formation, Sigma, 31, 529-553.

[35] Gaffney, J. S., Marley, N. A. ve Clark, S. B., 1996. Humic and fluvic acids and organic colloidal materials in the environment, Argonne National Lab., IL, Amerika Birleşik Devletleri.

[36] Bekaroğlu, Ş. Ş. K., 2005. Sulardaki doğal organik maddelerin yüzeyleri demirle kaplanmış çeşitli pomza taşları kullanılarak adsorpsiyon süreciyle giderimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi.

[37] Khraisheh, M., Al-Ghouti, M. A. ve Stanford, C. A., 2010. The application of iron coated activated alumina, ferric oxihydroxide and granular activated carbon in removing humic substances from water and wastewater: Column studies, Chemical Engineering Journal, 161, 1, 114-121.

[38] Malcolm, R. L., 1991. Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances, in Humic substances in the aquatic and terrestrial environment, Springer, Amerika Birleşik Devletleri.

[39] Morris, R. D., Audet, A.-M., Angelillo, I. F., Chalmers, T. C. ve Mosteller, F., 1992. Chlorination, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis, American Journal Of Public Health, 82, 7, 955-963.

[40] Waller, K., Swan, S. H., DeLorenze, G. ve Hopkins, B., 1998. Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion, Epidemiology, 9, 2, 134-140.

[41] United States Environmental Protection Agency, 1994. National primary drinking water regulations; monitoring requirements for public drinking water supplies; proposed rule, Federal Register Environmental Documents, 59, 6332.

[42] United States Environmental Protection Agency, 1998. National Primary Drinking Water Regulations; Disinfectants and Disinfection Byproducts, Final Rule,, Federal Register, 63, 241, 69392.

[43] Symons, J., 2001. The early history of disinfection by-products: A personal chronicle (Part I), Environmental Engineer, 37, 1, 20-26.

[44] Singer, P. C. ve Association, 1999. Formation and control of disinfection by-products in drinking water, American Water Works Association.

[45] Symons, J. M., Bellar, T. A., Carswell, J. K., DeMarco, J., Kropp, K. L., Robeck, G. G., Seeger, D. R., Slocum, C. J., Smith, B. L. ve Stevens, A. A., 1975. National organics reconnaissance survey for halogenated organics, American Water Works Association, 634-647.

[46] Jolley, R. L., Gorchev, H. ve Hamilton Jr, D., 1978. Water chlorination: environmental impact and health effects. Volume 2, Ann Arbor Science Publishers, Amerika Birleşik Devletleri.

[47] Uden, P. C. ve Miller, J. W., 1983. Chlorinated acids and chloral in drinking water, American Water Works Association, 524-527.

[48] Haag, W. R. ve Hoigne, J., 1983. Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, Environmental Science & Technology, 17, 5, 261-267.

[49] Hemming, J., Holmbom, B., Reunanen, M. ve Kronberg, L., 1986. Determination of the strong mutagen 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2 (5H)-furanone in chlorinated drinking and humic waters, Chemosphere, 15, 5, 549-556.

[50] Yamada, H. ve Somiya, I., 1989. The determination of carbonyl compounds in ozonated water by the PFBOA method, Ozone: Science & Engineering, 127-141.

[51] Glaze, W. H., Koga, M. ve Cancilla, D., 1989. Ozonation byproducts. 2. Improvement of an aqueous-phase derivatization method for the detection of

formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water, Environmental Science & Technology, 23, 7, 838-847.

[52] Xie, Y. ve Reckhow, D. A., 1992. Formation of ketoacids in ozonated drinking water, Ozone Science and Engineering 14, 269-275.

[53] Xie, Y. ve Reckhow, D., 1992. A new class of ozonation by-products: the ketoacids, American Water Works Association Ann. Conf., Vancouver, Kanada.

[54] Xie, Y., Reckhow, D. A. ve American Water Works Association, 1993. Formation and control of trihaloacetaldehydes in drinking water, in Controlling disinfection by-products. American Water Works Association, Amerika Birleşik Devletleri.

[55] Minear, R. A. ve Amy, G., 1995. Disinfection By-Products in Water TreatmentThe Chemistry of Their Formation and Control, CRC Press, Amerika Birleşik Devletleri.

[56] United States Environmental Protection Agency, 1996. National Primary Drinking Water Regulations; Monitoring Requirements for Public Drinking Water Supplies; Final Rule, Federal register, 61, 24354.

[57] Krasner, S. W., McGuire, M. J., Jacangelo, J. G., Patania, N. L., Reagan, K. M. ve Aieta, E. M., 1989. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water, American Water Works Association, 81, 8, 41-53.

[58] Reckhow, D. A. ve Singer, P. C., 1990. Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations, American Water Works Association, 173-180.

[59] Cowman, G. A. ve Singer, P. C., 1995. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances, Environmental Science & Technology, 30, 1, 16-24.

[60] Siddiqui, M. S., Amy, G. L. ve Rice, R. G., 1995. Bromate ion formation: a critical review, American Water Works Association, 87, 10, 58-70.

[61] Krasner, S. W., Sclimenti, M. J. ve Means, E. G., 1994. Quality degradation: implications for DBP formation, American Water Works Association, 86, 6.

[62] Croue, J., Debroux, J., Amy, G., Aiken, G. ve Leenheer, J., 1999. Natural organic matter: structural characteristics and reactive properties, Formation And Control Of Disinfection By-Products İn Drinking Water, 65-93.

[63] Xie, Yuefeng, 2016. Disinfection byproducts in drinking water: Formation, analysis, and control. CRC Press, Amerika Birleşik Devletleri.

[64] Reckhow, D. a. ve Singer, P., 1985. Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation, Water chlorination: chemistry, environmental impact and health effects, 5, 1229-1257.

[65] Xie, Y. ve Reckhow, D. A., 1993. A rapid and simple analytical method for cyanogen chloride and cyanogen bromide in drinking water, Water Research, 27, 3, 507-511.

[66] American Public Healht Association, 1994. Water Environment Federation Standard methods for the examination of water and wastewater, Amerika Birleşik Devletleri.

[67] Koch, B., Krasner, S. W., Sclimenti, M. J. ve Schimpff, W. K., 1991. Predicting the Formation of DBPs by the Simulated Distribution System, American Water Works Association, 83, 10, 62-70.

[68] Summers, R. S., Hooper, S. M., Shukairy, H. M., Solarik, G. ve Owen, D., 1996. Assessing DBP yield: uniform formation conditions, American Water Works Association, 88, 6, 80.

[69] United States Environmental Protection Agency, 1992. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water–Supplement II, EPA-600/R-92/129.

[70] American Public Health Association, American Waters Work Federation ve American Water Pollution Control, 1915. Standard methods for the examination of water and wastewater.

[71] United States Environmental Protection Agency, 1993. Methods for the Determination of Inorganic Substances in Environmental Samples, EPA-600/R/93/100.

[72] United States Environmental Protection Agency, 1997. Method 300.1 Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, EPA-600/R/93/100, National Exposure Research Laboratory, Cincinnati.

[73] Rook, J., 1972. Production of potable water from highly polluted river, Water treatment and examination, 21, 3.

[74] United States Environmental Protection Agency, 1995. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water–Supplement III, EPA-600/R-95/131.

[75] Xie, Y. ve Reckhow, D. A., 1996. Comment on “Identification of Halogenated Compounds in Chlorinated Seawater and Drinking Water Produced Offshore Using n-Pentane Extraction and Open-Loop Stripping Technique”, Environmental Science & Technology, 30, 2, 720-720.

[76] Xie, Y., Rashid, I. ve Gammie, L., 2002. Acidic methanol methylation for HAA analysis: limitations and possible solutions, American Water Works Association, 94, 11, 115-122.

[77] Brophy, K., Weinberg, H. ve Singer, P., 1999. Quantification of nine halogenated acetic acids in drinking water using gas chromatography with electron capture detection, American Chemical Society, U741-U742.

[78] Munch, D., 2000. Progression of methods approved by usepa for HAA analyses and the near-term future for EPA methods development, American Water Works Association, Amerika Birleşik Devletleri.

[79] Lopez-Avila, V., Liu, Y. ve Charan, C., 1998. Determination of haloacetic acids in water by ion chromatography--method development, Journal of AOAC International, 82, 3, 689-704.

[80] Xie, Y., Zhou, H. ve Romano, J., 1999. Development of a capillary electrophoresis method for haloacetic acids, American Chemical Society, 742.

[81] Ibrahim, E., Lippincott, R., Brenner, L., Suffet, I. ve Hannah, R., 1987. The effect of cyclohexene, a preservative in dichloromethane on the liquid-liquid extraction and analysis of chlorinated drinking water, Journal of Chromatography A, 393, 2, 237-253.

[82] Xie, Y. ve Reckhow, D. A., 1994. Formation of halogenated artifacts in brominated, chloraminated, and chlorinated solvents, Environmental Science & Technology, 28, 7, 1357-1360.

[83] Nie, Y., Hu, C., Zhou, L., Qu, J., Wei, Q. ve Wang, D., 2010. Degradation characteristics of humic acid over iron oxides/Fe 0 core–shell nanoparticles with UVA/H_2O_2, Journal of Hazardous Materials, 173, 1, 474-479.

[84] Wang, H., Keller, A. A. ve Clark, K. K., 2011. Natural organic matter removal by adsorption onto magnetic permanently confined micelle arrays, Journal of Hazardous Materials, 194, 156-161.

[85] Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J. ve Kroner, R. C., 1974. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters, American Water Works Association, 703-706.

[86] Visser, S. A., 1983. Comparative study on the elementary composition of fulvic and humic acids of aquatic origin and from soils and microbial substrates, Water Research, 17, 10, 1393-1396.

[87] Rook, J. J., 1977. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, Environmental Science & Technology, 11, 5, 478-482.

[88] Rice, R. G., 1980. The use of ozone to control trihalomethanes in drinking water treatment, Ozone Science & Engineering Journal, 1 , 75-99.

[89] Croue, J. P., Beltran, F. J., Legube, B. ve Dore, M., 1989. Effect of preozonation on the organic halide formation potential of an aquatic fulvic acid, Industrial & Engineering Chemistry Research, 28, 7, 1082-1089.

[90] Hu, J., Wang, Z., Ng, W. ve Ong, S., 1999. Disinfection by-products in water produced by ozonation and chlorination, Environmental Monitoring And Assessment, 59, 1, 81-93.

[91] Richardson, S., Thruston Jr, A., Caughran, T., Chen, P., Collette, T., Schenck, K., Lykins Jr, B., Rav-Acha, C. ve Glezer, V., 2000. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide,

chloramine, and chlorine, in Environmental Challenges. Springer, Amerika Birleşik Devletleri.

[92] Howard, P. H., 1989. Large production and priority pollutants, Lewis Publishers, Amerika Birleşik Devletleri.

[93] Howard, P., 1990. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. v. 1. Large production and priority pollutants-v.2. Solvents, CRC Press, Amerika Birleşik Devletleri.

[94] Howard, P. H., 1991. Handbook of environmental fate and exposure data: for organic chemicals, volume III pesticides, CRC Press.

[95] Einarson, M. D. ve Mackay, D. M., 2001. Peer Reviewed: Predicting Impacts of Groundwater Contamination, Environmental Science & Technology, 35, 3, 66A-73A.

[96] Camel, V. ve Bermond, A., 1998. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, Water Research, 32, 11, 3208-3222.

[97] Peyton, G. R., Huang, F. Y., Burleson, J. L. ve Glaze, W. H., 1982. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloroethylene, Environmental Science & Technology, 16, 8, 448-453.

[98] Meijers, R., Oderwald-Muller, E., Nuhn, P. ve Kruithof, J., 1995. Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation, Ozone: Science & Engineering, 17, 6, 673-686.

[99] Lazarova, V., Savoye, P., Janex, M., Blatchley, E. ve Pommepuy, M., 1999. Advanced wastewater disinfection technologies: state of the art and perspectives, Water Science and Technology, 40, 4, 203-213.

[100] Moore, J. W., 1989. Water quality guidelines and standards, Balancing The Needs of Water Use, Springer Series on Environmental Management, 244-254.

[101] Helz, G. R. ve Nweke, A. C., 1995. Incompleteness of wastewater dechlorination, Environmental Science & Technology, 29, 4, 1018-1022.

[102] Legube, B., 1996. A survey of bromate ion in European drinking water, Journal Ozone: Science & Engineering, 18, 325-348.

[103] United States Environmental Protection Agency, 1998. National primary drinking water regulations: disinfectants and disinfection byproducts-final rule, Federal Register, 63, 241, 69390.

[104] Am Water Works Res, F., Langlais, B., Reckhow, D. A. ve Brink, D. R., 1991. Ozone in water treatment: application and engineering, CRC Press, Amerika Birleşik Devletleri.

[105] Horváth, M., Bilitzky, L. ve Huettner, J., 1984. Topics in Inorganic and General Chemistry, Vol. 20: Ozone, Elsevier, Hollanda.

[106] Rice, R. G., 2002. Century 21-pregnant with ozone, Ozone: Science & Engineering, 24, 1, 1-15.

[107] Ward, D., Tizaoui, C. ve Slater, M., 2003. Ozone-loaded solvents for use in water treatment, Ozone Science & Engineering, 25, 6, 485-495.

[108] Greenwood, N. N. ve Earnshaw, A., 2012. Chemistry of the Elements, Elsevier, Hollanda.

[109] Lewis, R. J., 1996. Sax's dangerous properties of industrial materials, John Wiley and Sons, Amerika Birleşik Devletleri.

[110] Fieser, L. ve Fieser, M., 1967. m-Chloroperbenzoic acid, Reagents for Organic Synthesis, 1, 135-136.

[111] Koike, K., Fukuda, T., Ichimura, S. ve Kurokawa, A., 2000. High-concentration ozone generator for oxidation of silicon operating at atmospheric pressure, Review of Scientific Instruments, 71, 11, 4182-4187.

[112] Rice, R., 1996. Ozone Reference Guide, Electric Power Research Institute, St. Louis, MO, 78.

[113] Riebel, A. H., Erickson, R. E., Abshire, C. J. ve Bailey, P. S., 1960. Ozonation of Carbon-Nitrogen Double Bonds. I. Nucleophilic Attack of Ozone 1, Journal of the American Chemical Society, 82, 7, 1801-1807.

[114] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. ve Ross, A. B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O^- in aqueous solution, Journal Of Physical And Chemical Reference Data, 17, 2, 513-886.

[115] Ayres Gilbert, H., 1970. Análisis químico cuantitativo, Haría, 7a. Ed. Madrid, España, 430-443.

[116] Doré, M., 1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux, Lavoisier, Fransa.

[117] Lin, S. H. ve Yeh, K. L., 1993. Looking to treat wastewater? Try ozone, Chemical Engineering, 100, 5, 112.

[118] Hoigné, J., 1998. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, The Handbook Of Environmental Chemistry, 5, Part C, 83-141.

[119] Morrison, R. ve Boyd, R., 1983. Organic Chemistry. 4'h Ed, Universal Book stall, New Delhi. 40.

[120] Kuczkowski, R., 1984. Ozone and carbonyl oxides. In 1, 3, Dipolar cycloaddition chemistry, John Wiley and Sons, Amerika Birleşik Devletleri.

[121] Bailey, P. S., 1958. The reactions of ozone with organic compounds, Chemical Reviews, 58, 5, 925-1010.

[122] Erickson, R. E., Andrulis Jr, P. J., Collins, J. C., Lungle, M. L. ve Mercer, G. D., 1969. Mechanism of ozonation reactions. IV. Carbon-nitrogen double bonds, The Journal of Organic Chemistry, 34, 10, 2961-2966.

[123] White, H. M. ve Bailey, P. S., 1965. Ozonation of Aromatic Aldehydes1, The Journal of Organic Chemistry, 30, 9, 3037-3041.

[124] Glaze, W. H., Kang, J.-W. ve Chapin, D. H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, Ozone: Science & Engineering, 9, 335-352.

[125] Weiss, J., 1935. Investigations on the radical HO_2 in solution, Trans. Faraday Soc., 31, 668-681.

[126] Buehler, R. E., Staehelin, J. ve Hoigné, J., 1984. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO_2)/hyperoxide (O_2^-) and HO_3/O_3^- as intermediates, The Journal of Physical Chemistry, 88, 12, 2560-2564.

[127] Staehelin, J., Bühler, R. ve Hoigné, J., 1984. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO4) as chain intermediates, The Journal of Physical Chemistry, 88, 24, 5999-6004.

[128] Tomiyasu, H., Fukutomi, H. ve Gordon, G., 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, Inorganic Chemistry, 24, 19, 2962-2966.

[129] Jans, U. ve Hoigné, J., 1998. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals, Ozone: Science & Engineering, 20, 67-90.

[130] Peyton, G. R. ve Glaze, W. H., 1988. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone, Environmental Science & Technology, 22, 7, 761-767.

[131] Staehelin, J. ve Hoigne, J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, Environmental Science & Technology, 19, 12, 1206-1213.

[132] Christensen, H., Sehested, K. ve Corfitzen, H., 1982. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, The Journal of Physical Chemistry, 86, 9, 1588-1590.

[133] Westerhoff, P., Song, R., Amy, G. ve Minear, R., 1997. Applications of ozone decomposition models, Ozone: Science & Engineering, 19, 55-73.

,[134] Neta, P., Huie, R. E. ve Ross, A. B., 1988. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17, 3, 1027-1284.

[135] Chen, S.-N. ve Hoffman, M. Z., 1974. Reactivity of the carbonate radical in aqueous solution. Tryptophan and its derivatives, The Journal of Physical Chemistry, 78, 21, 2099-2102.

[136] Chen, S.-N., Hoffman, M. Z. ve Parsons Jr, G. H., 1975. Reactivity of the carbonate radical toward aromatic compounds in aqueous solution, The Journal of Physical Chemistry, 79, 18, 1911-1912.

[137] Von Gunten, U. ve Hoigne, J., 1994. Bromate formation during ozonization of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions, Environmental Science & Technology, 28, 7, 1234-1242.

[138] von Gunten, U., Bruchet, A. ve Costentin, E., 1996. Bromate formation in advanced oxidation processes, American Water Works Association. Journal, 88, 6, 53.

[139] Von Gunten, U. ve Oliveras, Y., 1998. Advanced oxidation of bromide-containing waters: bromate formation mechanisms, Environmental Science & Technology, 32, 1, 63-70.

[140] Tanaka, J. ve Matsumura, M., 2002. Kinetic studies of removal of ammonia from seawater by ozonation, Journal of chemical Technology and biotechnology, 77, 6, 649-656.

[141] Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G. ve Debroux, J., 1999. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, Water Research, 33, 10, 2265-2276.

[142] Acero, J. L. ve Gunten, U. v., 2000. Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment, Ozone: Science & Engineering, 22, 305-328.

[143] Sotelo, J. L., Beltran, F. J., Benitez, F. J. ve Beltran-Heredia, J., 1987. Ozone decomposition in water: kinetic study, Industrial & engineering chemistry research, 26, 1, 39-43.

[144] Von Gunten, U. ve Laplanche, A., 2000. Oxidation and disinfection with ozone, an overview, Proceeding Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design, 39-45.

[145] Eriksson, M., 2005. Ozone chemistry in aqueous solution: ozone decomposition and stabilisation, Trita-OOK, İsveç.

[146] Von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, Water Research, 37, 7, 1469-1487.

[147] Von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, Water Research, 37, 7, 1443-1467.

[148] Beltrán, F. J., Rivas, F. J., Gimeno, O. ve Carbajo, M., 2005. Photocatalytic enhanced oxidation of fluorene in water with ozone. Comparison with other chemical oxidation methods, Industrial & engineering chemistry research, 44, 10, 3419-3425.

[149] De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K. ve Van Langenhove, H., 2009. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water, Journal of Hazardous Materials, 161, 2, 701-708.

[150] Chu, W., Chan, K. ve Graham, N., 2006. Enhancement of ozone oxidation and its associated processes in the presence of surfactant: Degradation of atrazine, Chemosphere, 64, 6, 931-936.

[151] Beltran, F. J., García-Araya, J. F. ve Acedo, B., 1994. Advanced oxidation of atrazine in water—I. Ozonation, Water Research, 28, 10, 2153-2164.

[152] Oguz, E., Tortum, A. ve Keskinler, B., 2008. Determination of the apparent rate constants of the degradation of humic substances by ozonation and modeling of the removal of humic substances from the aqueous solutions with neural network, Journal of Hazardous Materials, 157, 2, 455-463.

[153] Jekel, M., Gottschalk, C., Libra, J. ve Saupe, A., 2000. Full-Scale Applications, Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application, 21-36.

[154] McNaught, A. D., 2005. IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book, International Union of Pure and Applied Chemistry, Rusya.

[155] Gottschalk, C., Libra, J. A. ve Saupe, A., 2009. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications, John Wiley & Sons, Amerika Birleşik Devletleri.

[156] Rosal, R., Gonzalo, M. S., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A. ve García-Calvo, E., 2010. Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnO x/Al_2O_3 and MnO x/SBA-15 in a fixed bed reactor, Chemical Engineering Journal, 165, 3, 806-812.

[157] Kasprzyk-Hordern, B., Andrzejewski, P., Dabrowska, A., Czaczyk, K. ve Nawrocki, J., 2004. MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phases as catalysts for ozonation process, Applied Catalysis B: Environmental, 51, 1, 51-66.

[158] Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L. ve Soria, J., 2006. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 7, 4, 127-144.

[159] Gracia, R., Aragües, J. ve Ovelleiro, J., 1996. Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts, Ozone: Science & Engineering, 18, 195-208.

[160] Sauleda, R. ve Brillas, E., 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light, Applied Catalysis B: Environmental, 29, 2, 135-145.

[161] Legube, B. ve Leitner, N. K. V., 1999. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, Catalysis Today, 53, 1, 61-72.

[162] Kasprzyk-Hordern, B., Ziółek, M. ve Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, Applied Catalysis B: Environmental, 46, 4, 639-669.

[163] Nawrocki, J. ve Kasprzyk-Hordern, B., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, Applied Catalysis B: Environmental, 99, 1, 27-42.

[164] Piera, E., Calpe, J. C., Brillas, E., Domènech, X. ve Peral, J., 2000. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO_2/UVA/O_3 and Fe(II)/UVA/O_3 systems, Applied Catalysis B: Environmental, 27, 3, 169-177.

[165] Beltrán, F. J., Rivas, F. J. ve Montero-de-Espinosa, R., 2003. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. Homogeneous catalytic ozonation, Industrial & engineering chemistry research, 42, 14, 3210-3217.

[166] Beltrán, F. J., Rivas, F. J. ve Montero-de-Espinosa, R., 2003. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 14, 3218-3224.

[167] Pines, D. S. ve Reckhow, D. A., 2002. Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid, Environmental Science & Technology, 36, 19, 4046-4051.

[168] Faria, P., Órfão, J. ve Pereira, M., 2008. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids, Applied Catalysis B: Environmental, 79, 3, 237-243.

[169] Roscoe, J. M. ve Abbatt, J. P., 2005. Diffuse reflectance FTIR study of the interaction of alumina surfaces with ozone and water vapor, The Journal of Physical Chemistry A, 109, 40, 9028-9034.

[170] Cooper, C. ve Burch, R., 1999. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation, Water Research, 33, 18, 3695-3700.

[171] Ma, J. ve Graham, N. J., 2000. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation influence of radical scavengers, Water Research, 34, 15, 3822-3828.

[172] Gracia, R., Cortes, S., Sarasa, J., Ormad, P. ve Ovelleiro, J., 2000. TiO 2-catalysed ozonation of raw Ebro river water, Water Research, 34, 5, 1525-1532.

[173] Beltran, F. J., Rivas, F. J. ve Montero-de-Espinosa, R., 2002. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO_2 slurry reactor, Applied Catalysis B: Environmental, 39, 3, 221-231.

[174] Lai, C., Lo, S. ve Chiang, H., 2000. Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses, Chemosphere, 41, 8, 1249-1255.

[175] Lai, C. ve Chen, C.-Y., 2001. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media, Chemosphere, 44, 5, 1177-1184.

[176] Świetlik, J., Dąbrowska, A., Raczyk-Stanisławiak, U. ve Nawrocki, J., 2004. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone, Water Research, 38, 3, 547-558.

[177] Chi-Wang, L., Korshin, G. V. ve Benjamin, M. M., 1998. Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy, American Water Works Association, 90, 8, 88.

[178] Rakness, K. L., DeMers, L. D., Blank, B. D. ve Henry, D. J., 1996. Gas phase ozone concentration comparisons from a commercial UV meter and KI wet-chemistry tests, Ozone: Science & Engineering, 18, 231-249.

[179] Rakness, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., Robson, C. M. ve Somiya, I., 1996. Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator, Ozone: Science & Engineering, 18, 209-229.

[180] Kitis, M., Karanfil, T., Kilduff, J. ve Wigton, A., 2001. The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and its relation to specific ultraviolet absorbance, Water Science and Technology, 43, 2, 9-16.

[181] Edzwald, J. K. ve Van Benschoten, J. E., 1990. Aluminum coagulation of natural organic matter, in Chemical water and wastewater treatment. Springer, Amerika Birleşik Devletleri.

[182] Ates, N., Kitis, M. ve Yetis, U., 2007. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA—correlations with SUVA and differential UV spectroscopy, Water Research, 41, 18, 4139-4148.

[183] Korshin, G. V., Li, C.-W. ve Benjamin, M. M., 1997. The decrease of UV absorbance as an indicator of TOX formation, Water Research, 31, 4, 946-949.

[184] Wang, J. ve Bai, Z., 2016. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater, Chemical Engineering Journal, 312, 79-98.

[185] Zheng, Y., Gu, X. ve Witte, F., 2014. Biodegradable metals, Materials Science and Engineering: R: Reports, 77, 1-34.

[186] Trapido, M., Veressinina, Y., Munter, R. ve Kallas, J., 2005. Catalytic ozonation of m-dinitrobenzene, Ozone: Science and Engineering, 27, 5, 359-363.

[187] Wang, Q., Yang, Z., Chai, B., Cheng, S., Lu, X. ve Bai, X., 2016. Heterogeneous catalytic ozonation of natural organic matter with goethite, cerium oxide and magnesium oxide, RSC Advances, 6, 18, 14730-14740.

[188] Tamura, H., Tanaka, A., Mita, K.-y. ve Furuichi, R., 1999. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity, Journal of colloid and interface science, 209, 1, 225-231.

[189] Sui, M., Sheng, L., Lu, K. ve Tian, F., 2010. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity, Applied Catalysis B: Environmental, 96, 1, 94-100.

[190] Richmond, G., 2002. Molecular bonding and interactions at aqueous surfaces as probed by vibrational sum frequency spectroscopy, Chemical Reviews, 102, 8, 2693-2724.

[191] Krehula, S. ve Musić, S., 2007. The influence of Cd-dopant on the properties of α-FeOOH and α-Fe 2 O 3 particles precipitated in highly alkaline media, Journal of Alloys and Compounds, 431, 1, 56-64.

[192] Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K. ve Kim, Y. H., 2001. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources, Water Research, 35, 17, 4019-4028.

[193] Park, J.-S., Choi, H. ve Cho, J., 2004. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation, Water Research, 38, 9, 2285-2292.

[194] Bekbölet, M. ve Şen Kavurmacı, S., 2011. Ozon ve fotokatalitik oksidasyonun doğal organik maddelerin üçdeğerli katyonlar ile etkileşimi üzerine etkileri, İTÜ Dergisi, 21, 1.

[195] Hoigné, J. ve Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: dissociating organic compounds, Water Research, 17, 2, 185-194.

[196] Chu, W., Chan, K. ve Kwan, C., 2004. Modeling the ozonation of herbicide 2, 4-D through a kinetic approach, Chemosphere, 55, 5, 647-652.

[197] Chiang, Y.-P., Liang, Y.-Y., Chang, C.-N. ve Chao, A. C., 2006. Differentiating ozone direct and indirect reactions on decomposition of humic substances, Chemosphere, 65, 11, 2395-2400.

[198] Beltran, F. J., García-Araya, J. F., Alvarez, P. M. ve Rivas, J., 1998. Aqueous degradation of atrazine and some of its main by-products with ozone/hydrogen peroxide, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 71, 4, 345-355.

[199] Chu, W. ve Ma, C.-W., 2000. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, Water Research, 34, 12, 3153-3160.

[200] Kerc, A., Bekbolet, M. ve Saatci, A. M., 2003. Sequential oxidation of humic acids by ozonation and photocatalysis, Ozone Science & Engineering, 25, 6, 497-504.

[201] Bai, Z., Yang, Q. ve Wang, J., 2016. Fe_3O_4/multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid, International Journal of Environmental Science and Technology, 13, 2, 483-492.

[202] Yuan, L., Shen, J., Chen, Z. ve Liu, Y., 2012. Pumice-catalyzed ozonation degradation of p-chloronitrobenzene in aqueous solution, Applied Catalysis B: Environmental, 117, 414-419.

[203] Yang, Y., Ma, J., Qin, Q. ve Zhai, X., 2007. Degradation of nitrobenzene by nano-TiO_2 catalyzed ozonation, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 267, 1, 41-48.

[204] Valdes, H., Murillo, F., Manoli, J. ve Zaror, C., 2008. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand, Journal of Hazardous Materials, 153, 3, 1036-1042.

[205] Sanchez, L., Peral, J. ve Domenech, X., 1998. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation, Applied Catalysis B: Environmental, 19, 1, 59-65.

[206] Krapfenbauer, K. ve Getoff, N., 1999. Comparative studies of photo-and radiation-induced degradation of aqueous EDTA. Synergistic effects of oxygen, ozone and TiO_2 (acronym: CoPhoRaDe/EDTA), Radiation Physics and Chemistry, 55, 4, 385-393.

[207] Mena, E., Rey, A., Acedo, B., Beltrán, F. ve Malato, S., 2012. On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions: Oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis, Chemical engineering journal, 204, 131-140.

[208] Li, L., Zhu, W., Zhang, P., Chen, Z. ve Han, W., 2003. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO_2 thin films supported on Al sheet, Water Research, 37, 15, 3646-3651.

[209] Zou, L. ve Zhu, B., 2008. The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 196, 1, 24-32.

[210] Wu, D., You, H., Zhang, R., Chen, C. ve Lee, D.-J., 2011. Inactivation of Amphidinium sp. in ballast waters using UV/Ag-TiO_2+O_3 advanced oxidation treatment, Bioresource Technology, 102, 21, 9838-9842.

[211] Yuan, L., Shen, J., Chen, Z. ve Guan, X., 2016. Role of Fe/pumice composition and structure in promoting ozonation reactions, Applied Catalysis B: Environmental, 180, 707-714.

[212] Kim, J. K., Alajmy, J., Borges, A. C., Joo, J. C., Ahn, H. ve Campos, L. C., 2013. Degradation of humic acid by photocatalytic reaction using nano-sized ZnO/laponite composite (NZLC), Water, Air, & Soil Pollution, 224, 11, 1-10.

[213] Yang, L., Liya, E. Y. ve Ray, M. B., 2008. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis, Water Research, 42, 13, 3480-3488.

[214] Li, X., Fan, C. ve Sun, Y., 2002. Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO_2 suspensions by increasing cation strength, Chemosphere, 48, 4, 453-460.

[215] Uyguner, C. S. ve Bekbolet, M., 2005. A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins, Desalination, 176, 1, 167-176.

[216] Westerhoff, P., Debroux, J., Aiken, G. ve Amy, G., 1999. Ozone-induced changes in natural organic matter (nom) structure, Ozone: Science & Engineering, 21, 6, 551-570.

[217] Miao, H., Tao, W., Cui, F., Xu, Z. ve Ao, Z., 2008. Kinetic study of humic acid ozonation in aqueous media, CLEAN–Soil, Air, Water, 36, 10-11, 893-899.

[218] Pirgalıoğlu, S. ve Özbelge, T. A., 2009. Comparison of non-catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst, Applied Catalysis A: General, 363, 1, 157-163.

[219] Hoigné, J. ve Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: non-dissociating organic compounds, Water Research, 17, 2, 173-183.

[220] Hoigné, J., Bader, H., Haag, W. ve Staehelin, J., 1985. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals, Water Research, 19, 8, 993-1004.

[221] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Malato, S. ve Weber, J.-V., 2004. Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts, Applied Catalysis B: Environmental, 53, 2, 127-137.

[222] Daifullah, A., Girgis, B. ve Gad, H., 2004. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 235, 1, 1-10.

[223] Zouboulis, A. I., Jun, W. ve Katsoyiannis, I. A., 2003. Removal of humic acids by flotation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 231, 1, 181-193.

[224] Ikhlaq, A., Brown, D. R. ve Kasprzyk-Hordern, B., 2013. Mechanisms of catalytic ozonation: an investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water, Applied Catalysis B: Environmental, 129, 437-449.

[225] Halliwell, B. ve Gutteridge, J. M., 2015. Free radicals in biology and medicine, Oxford University Press, Amerika Birlşeik Devletleri.

[226] Qi, F., Chen, Z., Xu, B., Shen, J., Ma, J., Joll, C. ve Heitz, A., 2008. Influence of surface texture and acid–base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides, Applied Catalysis B: Environmental, 84, 3, 684-690.

[227] Lan, B., Huang, R., Li, L., Yan, H., Liao, G., Wang, X. ve Zhang, Q., 2013. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst, Chemical engineering journal, 219, 346-354.

[228] Xu, B., Qi, F., Zhang, J., Li, H., Sun, D., Robert, D. ve Chen, Z., 2016. Cobalt modified red mud catalytic ozonation for the degradation of bezafibrate in water:

Catalyst surface properties characterization and reaction mechanism, Chemical Engineering Journal, 284, 942-952.

[229] Li, W., Qiang, Z., Zhang, T. ve Cao, F., 2012. Kinetics and mechanism of pyruvic acid degradation by ozone in the presence of PdO/CeO_2, Applied Catalysis B: Environmental, 113, 290-295.

[230] Huang, C. ve Poormohammadı, A., 2015. The formatıon of aldehydes and ketones ozonatıon by-products and theır varıatıon through general water treatment plant in hamadan, İran.

URL-1 <http://www.chemspider.com>, 10.11.2016.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Alper ALVER

Doğum Tarihi: 22.08.1986

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Çevre Mühendisliği	Aksaray Üniversitesi	2009
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Aksaray Üniversitesi	2012
Doktora	Çevre Mühendisliği	Aksaray Üniversitesi	
Doc. / Prof.			

Yüksek Lisans Tez Başlığı ve Tez Danışmanı: Aksaray İli Düzenli Depolama Sahası Sızıntı Suyu Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Arıtılabilirliği (Doç. Dr. Levent ALTAŞ)

Doktora Tezi Başlığı ve Danışmanı: Katalitik Ozonlama İşlemi ile Sulardan Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DYÜ) Öncüleri Gideriminin Araştırılması (Yrd. Doç. Dr. Ahmet KILIÇ)

Görevler:

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş. Gör.	Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü	2012-

Yönetilen Yüksek Lisans Tezleri:

Yönetilen Doktora Tezleri/Sanatta Yeterlik Çalışmaları :-

Projelerde Yaptığı Görevler:

Katalitik Ozonlama Islemi ile Sulardan Trihalometan (THM) Öncüleri Gideriminin Arastırılması, BAP, Araştırmacı, 2014-2017. (Devam Ediyor)

Katalitik Ozonlama Islemi ile Sulardan Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DYÜ) Öncüleri Gideriminin Araştırılması, BAP, Arastırmacı, 2015-2017. (Devam Ediyor)

İdari Görevler:

Bilimsel Kuruluşlara Üyelikler: -

Ödüller:

Son iki yılda verdiği lisans ve lisansüstü düzeydeki dersler:

ESERLER

A. <u>Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:</u>

A1. Alver Alper, Baştürk Emine, Kılıç Ahmet, Karataş Mustafa (2015). Biodegradability of olive-oil mill effluent through Advanced Oxidation Process. Process Safety and Environmental Protection, Doi: 10.1016/j.psep.2015.09.002

A2. Alver Alper, Karaarslan Mihrican, Kılıç Ahmet (2016). The catalytic activity of the iron-coated pumice particles used as heterogeneous catalysts in the oxidation of NOM by H_2O_2. Environmental Technology, Doi: 10.1080/09593330.2016.1139632

B. <u>Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiriler:</u>

B1. Alper Alver, Levent Altas (2013). Landfill Leachate Characterization of Aksaray Province and Electrochemical Treatability. Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, ICOEST Conf. 2013 (Part 2), 665-680. (Tam metin bildiri)

B2. Alver Alper, Mihrican Karaarslan, Kılıç Ahmet (2015). Removal of natural organic matter by hydrogen peroxide in the presence of iron-coated pumice particles. International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE - Cappadocia 2015) (Poster)

B3. Alver Alper, Baştürk Emine, Kılıç Ahmet (2015). Simulated Distribution System Test for DBP Formation. The International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE - Cappadocia 2015) (Poster)

B4. Baştürk Emine, Alver Alper, Karataş Mustafa (2016). Endokrin Bozucu İlaç Kalıntısının Fotokatalitik Olarak Giderilmesi. Uluslararası Kentsel Su Ve Atık Su Yönetimi Sempozyumu (UKSAY) / International Symposium of Water and Wastewater Management (ISWWM), 511-516. (Sözlü Bildiri)

B5. Alver Alper, Baştürk Emine, Kılıç Ahmet (2016). Aksaray İli İçme Suyu Arıtma Tesisi Ünitelerinde Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin İzlenilmesi ve Modellenmesi. Uluslararası Kentsel Su Ve Atık Su Yönetimi Sempozyumu (UKSAY) / International Symposium of Water and Wastewater Management (ISWWM), 328-332. (Sözlü Bildiri)

B6. Erdem Emine, Alver Alper, Altaş Levent (2016). Doğal Adsorban (Aksaray-Doğantarla Tüfü) ile Sulardan Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi. Uluslararası Kentsel Su Ve Atık Su Yönetimi Sempozyumu (UKSAY) / International Symposium of Water and Wastewater Management (ISWWM), 761-766. (Sözlü Bildiri)

C. Yazılan uluslararası kitaplar veya kitaplarda bölümler:

D. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

E. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

E1. Alver Alper, Kılıç Ahmet, Karataş Mustafa (2013). Zeytin Karasuyunun Koagülasyonla Ön Arıtımı ve Fenton Prosesi. Baki Canik Su Medeniyeti Sempozyumu, 68 s.

E2. Erel Edik, Alver Alper, Şimşek İsmail (2015). Hatay-Dörtyol İçme Suyu Kaynaklarında Dezenfeksiyon Yan Ürünü Oluşturma Potansiyelinin Belirlenmesi. Hatay'ın Çevre Sorunları ve Çözüm Önerileri Sempozyumu, 56 s.

E3. Erel Edik, Şimşek İsmail, Alver Alper (2015). Hatay-Dörtyol Içme Suyu Kalitesinin Sürdürülebilirliği. Hatay'ın Çevre Sorunları ve Çözüm Önerileri Sempozyumu, 25 s.

F. Diğer yayınlar:

F1. Atıflar:

F2. Yayın Hakemliği:

1. Dergi SSCI, Environmental Technology, TENT-TENT-2015-0066,Effect of humic acid in leachate on specific methanogenic activity of anaerobic granular sludge, 16.02.2015.

2. Dergi SSCI, Environmental Technology, TENT-TENT-2015-0066.R1, Effect of humic acid in leachate on specific methanogenic activity of anaerobic granular sludge, 17.03.2015.

3. Dergi SCI-Expanded, CLEAN-Soil Air Water, clen.201500198, Investigation of Liner Systems in Transport of Phenolic Compounds and Heavy Metals from Leachate to Groundwater, 02.08.2015.

4. Dergi SCI-Expanded, Turkish Journal Of Chemıstry, KIM-1507-77, Preparation and characterization of ZnO/MMT nanocomposite for photocatalytic ozonation of a disperse dye, 17.08.2015.

5. Dergi SCI-Expanded, Turkish Journal Of Chemıstry, KIM-1507-77.R1, Preparation and characterization of ZnO/MMT nanocomposite for photocatalytic ozonation of a disperse dye, 14.10.2015.

6. Dergi SCI-Expanded, CLEAN-Soil Air Water, clen.201500198.R1, Investigation of Liner Systems in Transport of Phenolic Compounds and Heavy Metals from Leachate to Groundwater, 19.10.2015.

7. Dergi SCI-Expanded, CLEAN-Soil Air Water, clen.201500866, PAHs in Surface Water and Sewage: Photocatalysis, Identification of Subproducts and a Preliminary Risk Assessment, 10.11.2015.

8. Dergi SCI-Expanded, CLEAN-Soil Air Water, clen.201500772, Ecotoxicological evaluation of chemical indicator substances present as micropollutants in laboratory wastewaters, 24.01.2016.

9. Dergi SCI-Expanded, Turkish Journal Of Chemıstry, 5000185168, Atık Mineral Yağ İle Kirlenmiş Topraklarda Organik Azot Fraksiyonlarının Belirlenmesi, 12.07.2016.

10. Dergi SSCI, Environmental Engineering Science, EES20160543, Degradation behavior of triclosan by coexposure to chlorine dioxide and UV irradiation: Influencing factors and toxicity changes, 23.10.2016.

Üniversite Dışı Deneyim:

1. Kök Çevre Müşavirlik Mühendislik İnşaat Maden Tarım Turizm San. Ve Tic. Ltd. Şti., Mersin, Aksaray İlindeki Anlaşmalı Firmalara Çevre Danışmanlık Hizmeti Verildi., (Ticari (Özel))

2. Simetri Yapı Denetim Laboratuvarı Zemin ve Çevre Peyzaj Temizlik Oto Kiralama San. Tic. Ltd. Şti., Aksaray, Taze Beton Basınç Dayanım ve Çelik Germe Deneyleri İçin Kalite Yöneticiliği yapıldı., (Ticari (Özel))

3. Er Esila Çevre Danışmanlık ve Laboratuvar Hizmetleri, Manavgat-Antalya, Su Atıksu Numune Alma ve Çevresel Gürültü Ölçümü ve Raporlanması konularında faaliyet gösterildi, (Ticari (Özel))