T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOLİTİK OKSİDASYON VE FOTOLİTİK PEROKSİDASYON İLE BAZI ORGANİK VE İNORGANİK KİRLETİCİLERİN PARÇALANMASINDA UV-A VE UV-C IŞINLARININ KIYASLANMASI

Ercan ÖZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA, 2009

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOLİTİK OKSİDASYON VE FOTOLİTİK PEROKSİDASYON İLE BAZI ORGANİK VE İNORGANİK KİRLETİCİLERİN PARÇALANMASINDA UV-A VE UV-C IŞINLARININ KIYASLANMASI

Ercan ÖZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA, 2009

Bu tez 13 / 11 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Y.Doç.Dr. Esra YEL	Doç.Dr. M. Faik SEVİMLİ	Y.Doç.Dr. Vildan ÖNEN
(Danışman)	(Üye)	(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOTOLİTİK OKSİDASYON VE FOTOLİTİK PEROKSİDASYON İLE BAZI ORGANİK VE İNORGANİK KİRLETİCİLERİN PARÇALANMASINDA UV-A VE UV-C IŞINLARININ KIYASLANMASI

Ercan ÖZCAN
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman : Y.Doç.Dr. Esra YEL
2009, 114 Sayfa

Jüri: **Y.Doç.Dr. Esra YEL**
Doç.Dr. M. Faik SEVİMLİ
Y.Doç.Dr. Vildan ÖNEN

Yapılan çalışmada, asitli maden drenajı (AMD) ve inorganik siyanür komplekslerinin Direkt Fotoliz (UV) ve Fotolitik Peroksidasyon (H_2O_2/UV) prosesleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar da iki farklı UV ışık kaynağı kullanılarak en ekonomik lamba tesbiti yapılmıştır. Siyanürün oksidasyonu için direkt fotolizde reaksiyon süresinin fazla olduğu tesbit edilmiştir. Fotolitik peroksidasyon da daha kısa sürelerde daha yüksek verimlere ulaşıldığı görülmüştür.

Çalışmada optimum şartlar için maliyet analizi yapılmış ve en ekonomik arıtımı sağlayan lambanın Led (UV-A: 395 nm) olduğuna karar verilmiştir. Led lambanın daha uzun lamba ömrünün olması (50000 saat) ve arıtımdaki etkinliği lambanın seçilmesinde öncelik oluşturmuştur. İnorganik siyanür kompleklerinin UV-A ışık ile arıtımları %50-100 arasında, AMD ise %60-100 arasında gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: İleri Oksidayon Prosesi (İOP), Siyanür Kompleksi, UV, H_2O_2/UV, Organik madde, Foto-Fenton, İşletme Maliyeti.

ABSTRACT
MS Thesis

COMPARISON OF UV-A AND UV-C LIGHTS IN PHOTOLYTIC OXIDATION AND PHOTOLYTIC PEROXIDATION OF SOME ORGANIC AND INORGANIC POLLUTANTS

Ercan ÖZCAN
Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Supervisor : Asst.Prof.Dr. Esra YEL
2009, 114 Pages

Jury: Asst.Prof.Dr. Esra YEL
Assoc.Prof.Dr. M. Faik SEVİMLİ
Asst.Prof.Dr. Vildan ÖNEN

Configuration study, acid mine drainage (AMD) and inorganic cyanide complexes Direct Photolytic (UV) and Photolytic Peroxidation (H_2O_2/UV) processes with the availability of treatment were investigated. Studies using two different UV light source was the most economical lamp adjusters. More time for the direct oxidation reaction of cyanide photolytic that has been found. Higher efficiency in less time photolytic peroxidation also seen that has been reached.

Cost analysis study for the optimum conditions has been made and provide the most economical treatment Led lamp (UV-C: 395 nm) that has been decided. Led lamp to have a longer lamp life (50000 hours) and treatment effectiveness in the light of the priorities established in the selection. Inorganic UV-A light treatment of cyanide complexes between 50-100%, while AMD took place between 60-100%.

Keywords**:** Advanced Oxidation Process, Cyanide Complex, UV, H_2O_2/UV, Organic Material, Photo-Fenton Process, Operational Cost.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleşmesi sırasında bana her türlü desteği veren ve çalışmanın her aşamasında beni yönlendiren sevgili danışmanım Y.Doç.Dr. Esra YEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmaları sırasında bana her konuda yardımcı olan ve bilgilerini esirgemeyen sevgili hocam Arş.Grv. Zehra GÖK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında kullandığım deney düzeneklerini oluşturan ARVESİS LTD.ŞTİ. çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen çok kıymetli ve sevgili aileme çok teşekkür ediyorum, iyi ki varsınız.

Ercan ÖZCAN
Çevre Mühendisi
Konya, 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET....i
ABSTRACT....ii
ÖNSÖZ....iii
İÇİNDEKİLER....iv
KISALTMA ve SEMBOLLER....vi
ŞEKİL LİSTESİ....vii
ÇİZELGE LİSTESİ....xi
1. GİRİŞ....1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi....1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı....2
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI....4
2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)....4
2.1.1. Homojen İOP'ler....5
2.1.1.1. Fotokimyasal olmayan homojen İOP'leri....6
2.1.1.2. Fotokimyasal homejen İOP....9
2.1.2. Heterojen İOP'ler....16
2.2. İOP'ni Etkileyen Başlıca Faktörler....18
2.2.1. pH'ın etkisi....19
2.2.2. Sıcaklığın etkisi....20
2.2.3. Reaktör özellikleri ve kullanılan kimyasallar....21
2.2.4. Organik ve inorganik bileşenlerin etkisi....23
2.3. İOP İle Organiklerin Oksitlenme Mekanizmaları....23
2.4. Siyanür ve Özellikleri....26
2.4.1. Basit siyanürler....28
2.4.2. Toplam siyanürler....28
2.4.3. Kompleks siyanürler....28
2.4.4. Siyanürlerin asidik ve bazik ortamda davranışı....29
2.4.5. Siyanür'ün H2O2, direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyonda gerçekleşen reaksiyonları....30
2.4.6. Siyanür ve Siyanür İçeren Atıksuların Kaynağı....32
3. MATERYAL-METOT....34
3.1. Materyaller....34

3.1.1. İnorganik siyanür kompleksleri 34
3.1.2. Organik madde....35
3.1.3. Diğer kullanılan kimyasallar....35
3.1.4. UV-C aydınlatma düzeneği....36
3.1.5. UV-A aydınlatma düzeneği 37
3.2. Metotlar....38
3.2.1. Deneysel çalışmalar....38
3.2.2. Analizler ve kullanılan yöntemler....40
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA....43
4.1. KCN'ün Fotolitik Oksidasyonu ve Peroksidasyonu....43
4.1.1. KCN'ün direkt fotolizi (UV) 43
4.1.2. KCN'ün fotolitik peroksidasyonu (H2O2/UV)....46
4.2. Zn(CN)42- Kompleksinin Fotolitik Oksidasyonu ve Peroksidasyonu....52
4.2.1. Zn(CN)42- kompleksinin direkt fotolizi (UV)....52
4.2.2. Zn(CN)4-2 kompleksinin fotolitik peroksidasyonu (H2O2/UV)....56
4.3. Cu(CN)32- Kompleksinin Fotolitik Oksidasyonu ve Peroksidasyonu....62
4.3.1. Cu(CN)32- kompleksinin direkt fotolizi (UV)....62
4.3.2. Cu(CN)32- kompleksinin fotolitik peroksidasyonu (H2O2/UV)....67
4.4. Fe(CN)64- Kompleksinin Fotolitik Oksidasyonu ve Peroksidasyonu....72
4.4.1. Fe(CN)64- kompleksinin direkt fotolizi (UV)....72
4.4.2. Fe(CN)64- kompleksinin fotolitik peroksidasyonu (H2O2/UV)....77
4.5. İnorganik Kompleks ile Yapılan Çalışmaların Genel Değerlendirilmesi....83
4.6. Organik Maddenin (AMD) UV Oksidasyonu....86
4.6.1. Organik maddenin direkt fotolizi (UV)....86
4.6.2. Organik maddenin (AMD) fotolitik peroksidasyonu (H2O2/UV)....92
4.7. Organik Madde ile Yapılan Çalışmaların Genel Değerlendirilmesi....97
4.8. İnorganik ve Organik Madde ile Yapılan Çalışmaların Maliyet Hesapları....98
5.SONUÇ VE ÖNERİLER....105
KAYNAKLAR....110

KISALTMA ve SEMBOLLER

Abs	: Absorbans
AMD	: Asitli maden drenajı
CN	: Siyanür
cm	: Santimetre
Cu^{2+}	: Bakır
$Cu(CN)_3^{2-}$	: Bakır siyanür kompleksi
dk	: Dakika
FL	: UV-C ışık
Fe^{2+}	: Demir(II)
Fe^{3+}	: Demir(III)
$Fe(CN)_6^{4-}$	: Demir süyanür kompleksi
g	: Gram
h	: Yükseklik
H^+	: Hidrojen
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
H_2O_2/UV	: Fotolitik peroksidasyon
H_2SO_4	: Sülfürik asit
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
kg	: Kilogram
KCN	: Potasyum siyanür
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
$K_2Zn(CN)_4$	: Potasyum tetracyanozincate
kW	: Kilo watt
LED	: UV-A ışık
L	: Litre
m	: Metre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
N	: Normal
NaOH	: Sodyum hidroksit
$^{\bullet}OH$	: Hidroksil radikali
OH^-	: Hidroksit iyonu
O_2	: Oksijen
$^{\bullet}O$	: Tek oksijen radikali
s	: Saniye
sa	: Saat
UV	: Ultraviyole ışın
UV-A	: 254 nm ultraviyole ışın
UV-C	: 395 nm ultraviyole ışın
t	: Zaman
V	: Hacim
W	: Watt
Zn^{+2}	: Çinko
$Zn(CN)_4^{2-}$	: Çinko siyanür kompleksi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 İOP şematik gösterimi....4
Şekil 2.2 UV spektrumu dalga boyları (A.C.K.)....11
Şekil 2.3 Foto-Fenton prosesinin şematik gösterimi (EPA, 1998)....16
Şekil 2.4 TiO2'nin başitleştirilmiş fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi (EPA, 1998)....18
Şekil 2.5 Siyanür molekülünün kimyasal yapısı....26
Şekil 2.6 pH'a bağlı olarak HCN-CN- değişimi....29
Şekil 3.7 UV-C lambalı (Fluoresan) oksidasyon düzeneği....36
Şekil 3.8 UV-A lambalı (Led) oksidasyon düzeneği....38
Şekil 4.9 KCN'ün UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi....43
Şekil 4.10 KCN'ün UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi....44
Şekil 4.11 KCN'ün UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi....45
Şekil 4.12 KCN'ün UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi....46
Şekil 4.13 KCN'ün UV-A ve UV-C direkt fotolizinde pH değişimi....46
Şekil 4.14 KCN'ün UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi 48
Şekil 4.15 KCN'ün UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi....48
Şekil 4.16 KCN'ün UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında kalıntı H2O2 konsantrasyonunun zamanla değişimi....49
Şekil 4.17 KCN'ün UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi....50
Şekil 4.18 KCN'ün UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi....50
Şekil 4.19 KCN'ün UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında kalıntı H2O2 konsantrasyonunun zamanla değişimi....51
Şekil 4.20 KCN'ün UV-A ve UV-C fotolitik peroksidasyonunda pH değişimi....51
Şekil 4.21 Zn(CN)42- kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi....52
Şekil 4.22 Zn(CN)42- kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi....53

Şekil 4.23 Zn(CN)42- kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda Zn2+ konsantrasyonunun zamanla değişimi.....53

Şekil 4.24 Zn(CN)42- kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....54

Şekil 4.25 Zn(CN)42- kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....55

Şekil 4.26 Zn(CN)42- kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda Zn2+ konsantrasyonunun zamanla değişimi.....55

Şekil 4.27 Zn(CN)42- kompleksinin UV-A ve UV-C direk fotolizinde pH değişimi56

Şekil 4.28 Zn(CN)42- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....57

Şekil 4.29 Zn(CN)42- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....58

Şekil 4.30 Zn(CN)42- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında kalıntı H2O2 konsantrasyonunun zamanla değişimi.....58

Şekil 4.31 Zn(CN)42- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında Zn2+ konsantrasyonunun zamanla değişimi.....59

Şekil 4.32 Zn(CN)42- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....60

Şekil 4.33 Zn(CN)42- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....60

Şekil 4.34 Zn(CN)42- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında kalıntı H2O2 konsantrasyonunun zamanla değişimi.....61

Şekil 4.35 Zn(CN)42- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında Zn2+ konsantrasyonunun zamanla değişimi.....61

Şekil 4.36 Zn(CN)42- kompleksinin UV-A ve UV-C fotolitik peroksidasyonunda pH değişimi.....62

Şekil 4.37 Cu(CN)32- kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....63

Şekil 4.38 Cu(CN)32- kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....63

Şekil 4.39 Cu(CN)32- kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda Cu2+ konsantrasyonunun zamanla değişimi.....64

Şekil 4.40 Cu(CN)32- kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....65

Şekil 4.41 Cu(CN)32- kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....65

Şekil 4.42 Cu(CN)32- kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda Cu2+ konsantrasyonunun zamanla değişimi.....66

Şekil 4.43 Cu(CN)32- kompleksinin UV-A ve UV-C direkt fotolizinde pH değişimi 67
Şekil 4.44 Cu(CN)32- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....68
Şekil 4.45 Cu(CN)32- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....68
Şekil 4.46 Cu(CN)32- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında kalıntı H2O2 konsantrasyonunun zamanla değişimi.....69
Şekil 4.47 Cu(CN)32- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında Cu2+ konsantrasyonunun zamanla değişimi.....69
Şekil 4.48 Cu(CN)32- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....70
Şekil 4.49 Cu(CN)32- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi.....70
Şekil 4.50 Cu(CN)32- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında kalıntı H2O2 konsantrasyonunun zamanla değişimi.....71
Şekil 4.51 Cu(CN)32- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H2O2 dozlarında Cu2+ konsantrasyonunun zamanla değişimi.....71
Şekil 4.52 Cu(CN)32- kompleksinin UV-A ve UV-C fotolitik peroksidasyonunda pH değişimi.....72
Şekil 4.53 Fe(CN)64- kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda kompleks konsantrasyonun zamanla değişimi.....73
Şekil 4.54 Fe(CN)64- kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda siyanür konsantrasyonun zamanla değişimi.....74
Şekil 4.55 Fe(CN)64- kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda Fe2+ konsantrasyonun zamanla değişimi.....74
Şekil 4.56 Fe(CN)64- kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda kompleks konsantrasyonun zamanla değişimi.....75
Şekil 4.57 Fe(CN)64- kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda siyanür konsantrasyonun zamanla değişimi.....76
Şekil 4.58 Fe(CN)64- kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda Fe2+ konsantrasyonun zamanla değişimi.....76
Şekil 4.59 Fe(CN)64- kompleksinin UV-A ve UV-C direkt fotolizinde pH değişimi 77
Şekil 4.60 Fe(CN)64- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda kompleks konsantrasyonun zamanla değişimi.....78
Şekil 4.61 Fe(CN)64- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda siyanür konsantrasyonun zamanla değişimi.....79
Şekil 4.62 Fe(CN)64- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda kalıntı hidrojen peroksit konsantrasyonun zamanla değişimi.....79

Şekil 4.63 Fe(CN)64- kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda Fe2+ konsantrasyonun zamanla değişimi.....80
Şekil 4.64 Fe(CN)64- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda kompleks konsantrasyonun zamanla değişimi.....81
Şekil 4.65 Fe(CN)64- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda siyanür konsantrasyonun zamanla değişimi.....81
Şekil 4.66 Fe(CN)64- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda kalıntı hidrojen peroksit konsantrasyonun zamanla değişimi.....82
Şekil 4.67 Fe(CN)64- kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda Fe2+ konsantrasyonun zamanla değişimi.....82
Şekil 4.68 Fe(CN)64- kompleksinin UV-A ve UV-C fotolitik peroksidasyonunda pH değişimi.....83
Şekil 4.69 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde KOİ değişimi.....87
Şekil 4.70 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde Fe2+ değişimi.....87
Şekil 4.71 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde SO42- değişimi.....88
Şekil 4.72 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde Renk değişimi.....88
Şekil 4.73 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde Renk doğrulaması.....89
Şekil 4.74 AMD'nin UV-A direkt fotolizinde KOİ değişimi.....89
Şekil 4.75 AMD'nin UV-A direkt fotolizinde Fe2+ değişimi.....90
Şekil 4.76 AMD'nin UV-A direkt fotolizinde SO42- değişimi.....91
Şekil 4.77 AMD'nin UV-A direkt fotolizinde Renk değişimi.....91
Şekil 4.78 AMD'nin UV-C fotolitik peroksidasyonunda KOİ giderim verimi (başlangıç KOİ: 495 mg/L).....92
Şekil 4.79 AMD'nin UV-C fotolitik peroksidasyonunda Fe2+ değişimi (başlangıç Fe2+: 3950 mg/L).....93
Şekil 4.80 AMD'nin UV-C fotolitik peroksidasyonunda SO42- değişimi (başlangıç SO42-: 2920 mg/L).....94
Şekil 4.81 AMD'nin UV-C fotolitik peroksidasyonunda Renk değişimi (başlangıç renk: 24 Pt-Co).....94
Şekil 4.82 AMD'nin UV-A fotolitik peroksidasyonunda KOİ giderim verimi.....95
Şekil 4.83 AMD'nin UV-A fotolitik peroksidasyonunda Fe2+ değişimi.....95
Şekil 4.84 AMD'nin UV-A fotolitik peroksidasyonunda SO42- değişimi.....96
Şekil 4.85 AMD'nin UV-A fotolitik peroksidasyonunda Renk değişimi.....96

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (EPA, 1998). .6

Çizelge 2.2 Sudaki bazı organik bileşiklerinin, O3 ve ●OH ile gerçekleşen reaksiyonları için hız sabitleri (EPA, 1998).....6

Çizelge 2.3 Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton, 2001).....11

Çizelge 2.4 UV oksidasyon prosesinin verimini etkileyen faktörler (Gürses, 2004). 23

Çizelge 2.5 Çesitli endüstriyel proseslerde kullanılan ve proses atıklarında ortaya çıkan siyanür bilesikleri ve kompleksleri (Aydıner, 1999).....27

Çizelge 3.6 Asitli maden drenajı atıksu karakterizasyonu.....35

Çizelge 4.7 KCN, Zn(CN)42-, Cu(CN)32- ve Fe(CN)64- kompleksleri ile yapılan çalışmalarda elde edilen bulguların özeti.....84

Çizelge 4.8 Organik madde ile yapılan çalışmalarda elde edilen bulguların özeti.....97

Çizelge 4.9 Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon çalışmalarında önerilen arıtım koşullarının ekonomik analizi.....102

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Birçok organik toksik ve inorganik kirleticilerin gideriminin biyolojik yollarla gerçekleştirilmesi oldukça güçtür. Biyolojik bozunma prosesi, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir.

Bu teknolojiler genellikle faz ayrımını (adsorpsiyon prosesleri, ayırma teknikleri) ve organikleri tam olarak parçalayan prosesleri (kimyasal oksidasyon/redüksiyon) içermektedir. Kimyasal oksidasyonun genel amacı kirleticileri karbondioksit, su ve inorganiklere veya en azından daha az zararlı ara ürünlere indirgemektir (Andreozzi ve ark., 1999). Bu amaçlarla organiklerin ve çeşitli atık suların İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile arıtılması literatürde geniş bir biçimde incelenmiştir.

Günümüzde, birçok organik kirleticinin (klorlu organikler, deterjanlar, pestisitler, boyalar, fenoller vb.) giderimi için İOP'nin kullanımı büyük ilgi uyandırmaktadır. İOP, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler (Auguliaro ve ark., 1990). Bu yöntemle, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüştürülerek giderilmektedir. Bunun yanı sıra, İOP bazı komplekslerin parçalanmasında denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

İOP'nin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Avantajları, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2, ozon v.b.) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji ihtiyacından ötürü yüksek işletme maliyetidir (Kochany ve Bolton, 1992). İOP üzerine yapılan çalışmaların temel odağı yüksek verime düşük dozlarla ulaşarak maliyeti azaltmaktır. Ultraviyole (UV) üzerinde ağırlıklı durulmasının en önemli sebebi ise tek başına kullanıldığında kimyasal gerekmemesi, diğer oksidanlarla kombine edildiğinde düşük dozda kimyasalın yeterli olmasıdır. Bu sebeple bu çalışma UV oksidasyonu üzerine odaklanmıştır.

UV ışınlarının farklı dalga boyu aralıkları mevcut olup hepsinin oksidasyondaki performansı ve etkinliği farklıdır. Literatürde bu konuda kıyaslamalı çalışma yeterince bulunmamaktadır. Dalga boyunun ve ışık kaynağı türünün kirleticinin oksidasyonunu farklı oranlarda etkileyeceği tahmin edildiğinden bu çalışmanın sonuçlarının arıtım uygulamaları için önem taşıyacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu ışık alternatiflerinin ekonomik kıyaslaması da başka alanlarda görülebilmektedir ancak arıtım için bu tür bir kıyaslamaya rastlanılmamıştır. Çalışma sonuçları bu açıdan da önem taşımaktadır.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmada inorganik kirleticilerden zayıf [$Zn(CN)_4^{2-}$], orta [$Cu(CN)_3^{2-}$], kuvvetli [$Fe(CN)_6^{4-}$] metal siyanür kompleksleri ile özellikle madencilikte Asitli Maden Drenajı (AMD) ile karışan flotasyon atığındaki organik maddelerin İOP'nden Direkt Fotoliz (UV) ve Fotolitik Peroksidasyon (H_2O_2/UV) prosesleri uygulanarak arıtılabilirliği ve bunun ekonomik boyutunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın bir diğer temel amacı da bu oksidasyon uygulamalarında 2 farklı UV dalga boyunun (UV-C:254, UV-A:395) etkinliklerinin ve maliyetlerinin kıyaslanmasıdır. Bu amaç doğrultusunda çalışma kapsamında aşağıdaki kısımlar yer almaktadır;

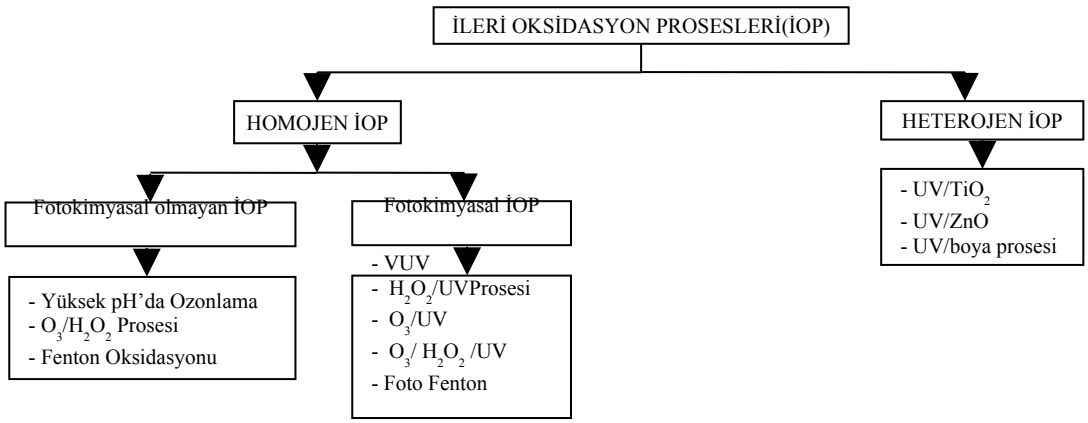
- Potasyum siyanür [KCN], zayıf [$Zn(CN)_4^{2-}$], orta [$Cu(CN)_3^{2-}$] ve kuvvetli [$Fe(CN)_6^{4-}$] metal süyanür komplekslerinin farklı pH'larda Direkt Fotoliz uygulaması ile UV-C ve UV-A ışınlarının kompleks üzerine etkisinin belirlenmesi.
- Zayıf [$Zn(CN)_4^{2-}$], orta [$Cu(CN)_3^{2-}$] ve kuvvetli [$Fe(CN)_6^{4-}$] metal süyanür komplekslerinin Direkt Fotolizi sonucu seçilen pH koşullarında Fotolitik peroksidasyon uygulaması ile UV-C ve UV-A ışınlarının kompleks üzerine etkisinin belirlenmesi.
- AMD'nın Direkt Fotoliz uygulaması ile UV-C ve UV-A ışınlarının kompleks üzerine etkisinin belirlenmesi.
- AMD'nin Direkt Fotoliz uygulamasından çıkan optimum şartlarda Fotolitik peroksidasyon uygulaması ile UV-C ve UV-A ışınlarının kompleks üzerine etkisinin belirlenmesi.
- Çalışmalardaki tüm kirleticiler için UV ve H_2O_2/UV uygulamalarının maliyet analizi.

Çalışmanın geneli olarak, hangi dalga boyundaki UV lambanın hangi kirleticiler üzerine olumlu veya olumsuz etkilerinin olduğunun belirlenmesi, lambaların performansları, birbiriyle kıyaslamaları ve sistemin ekonomik analizini kapsamaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İOP yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlediği proseslerdir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan "İleri" nitelendirmesi ise, daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ticari olarak uygulanan İOP büyük çoğunluğunda UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalinin üretimini yapmaktadırlar. Bu prosesler de genel olarak homojen ve heterojen prosesler olarak da ikiye ayrılmaktadırlar (Legrini ve ark., 1993, Bolton ve ark., 2001, Bolton, 2001). İOP'de, hedef kirleticilerin parçalanmasının yanında tam mineralizasyonun da sağlanması için yeterli zaman elde edilmektedir (Bolton, 2001). İOP uygulamaları Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Aşağıdaki bölümlerde Şekil 2.1'de yer alan bazı prosesler hakkında kısaca bilgiler sunulmuştur.



Şekil 2.1 İOP şematik gösterimi

2.1.1. Homojen İOP'ler

Su ve atıksu uygulamalarında oksidasyon, oksijen, ozon, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit gibi oksitleyici kimyasalların kullanılması sonucu kirleticinin daha oksijenli bir forma dönüştürülmesi işlemine verilen genel addır (Eckenfelder, 1989). Oksidasyon prosesinin tam olarak tamamlanması durumunda kirleticiler genellikle CO_2 ve H_2O'ya indirgenmektedirler. Buna karşın, endüstriyel atıkların arıtımı uygulamalarında atıkların tam olarak oksidasyonunun tamamlanması çok pratik değildir. Ancak İOP'nde çok yüksek oksidasyon hızlarına sahip oksitleyici radikallerin üretiminin başarılması durumunda tam olarak kirleticilerin stabilizasyonu mümkün olabilmektedir (Legrini ve ark., 1993).

İOP, genel olarak güçlü ve seçici davranmayan, birinci derecede de hidroksil ($^{\bullet}OH$) radikalinin üretimi ve tüketimini içermektedir. Bazı buhar fazlı İOP, tek oksijenli veya $^{\bullet}O$ olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptirler (Loraine ve Glaze, 1992). Çizelge 2.1'den de görüleceği üzere, pek çok ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil ($^{\bullet}OH$) radikali yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. Buna ilave olarak hidroksil ($^{\bullet}OH$) radikali, yaygın kullanıma sahip O_3'e nazaran $1x10^6$ ile $1x10^9$ kez daha hızlı bir şekilde kirleticilerle reaksiyona girmektedir (Çizelge 2.2). Hidroksil radikali ($^{\bullet}OH$), hem fotokimyasal proseslerde (örneğin, UV radyasyonunun O_3, H_2O_2 veya foto-uyarıcı ile kombinasyonundan) hem de fotokimyasal olmayan proseslerde (örneğin, elektron irradyasyonu, H_2O_2/O_3 kombinasyonu veya Fenton Reaksiyonu) üretilmektedir.

Çizelge 2.1 Suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (EPA, 1998)

OKSİDAN	OKSİDASYON POTANSİYELİ (eV)
($^{\bullet}$OH)	2,80
$^{\bullet}$O	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
Perhidroksi Radikali	1,70
Permanganat İyonu	1,67
ClO_2	1,50
C_{l2}	1,36
O_2	1,23

Çizelge 2.2 Sudaki bazı organik bileşiklerinin, O_3 ve $^{\bullet}$OH ile gerçekleşen reaksiyonları için hız sabitleri (EPA, 1998)

	Hız Sabiti (1/M.s)	
Bileşik Tipi	**O_3**	**($^{\bullet}$OH)**
Asetilenler	50	10^8 - 10^9
Alkoller	10^{-2} - 1	10^8 - 10^9
Aldehitler	10	10^9
Alkanlar	10^{-2}	10^8 - 10^9
Aromatikler	1 - 10^{-2}	10^8 - 10^{10}
Karboksilik Asitler	10^{-3} – 10^{-2}	10^9 - 10^{11}
Klorlü Alkenler	10^{-1} – 10^3	10^9 - 10^{11}
Ketonlar	1	10^9 - 10^{10}
Azot içeren organikler	10 - 10^2	10^9 - 10^{10}
Olefinler	1 – 450x10^3	10^9 - 10^{11}
Fenoller	10^3	10^9 - 10^{10}
Sülfür içeren organikler	10 – 1,6x10^3	10^9 - 10^{10}

2.1.1.1. Fotokimyasal olmayan homojen İOP'leri

Hidroksil radikalinin üretimi morötesi ışınları olmadığı durumlarda da gerçekleşebilmektedir. Bu proseslerin başında yüksek pH değerlerinde ozonlama, ozon/hidrojen peroksit prosesi , Fenton prosesi en yaygın prosesler olarak sayılırken, elektron-demeti irradyasyonu (electron-beam irradiation), kavitasyon (cavitation), ıslak oksidasyon (wet air oxidation), sonokimyasal oksidasyon ve termal olmayan

plazma (non-thermal plasma) prosesleri de yaygın olmayan proses sayılabilir (Legrini ve ark., 1993).

Yüksek pH'da (pH>11) Ozonlama:

Ozonun, OH^- ile olan tam reaksiyonu denklem 2.1'de verilmiştir.

$$3O_3 + H_2O \xrightarrow{OH^-} 2\,{}^{\bullet}OH + 4O_2 \qquad [2.1]$$

Staehlin ve Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincir reaksiyon başlatması ve radikal-radikal çifti proseslerinin gerçekleşmesi ve hidroksil radikalinin yakalanması reaksiyonları ile gerçekleşmektedir.

Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de $^{\bullet}OH$ radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile de alakalı olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de $^{\bullet}OH$ radikalleri ile reaksiyonunun aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise (pH>10,3) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki süpürücü etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan, 2000).

Ozon ve Hidrojen Peroksit Prosesi (O_3/H_2O_2):

Glaze ve arkadaşları (1987), yaptıkları çalışmada, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve $^{\bullet}OH$ radikalinin oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonu tetiklediğini belirtmektedirler. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. Bu prosesin temel reaksiyonları denklem 2.2-2.5'de verilmiştir.

$$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+ \quad [2.2]$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_3^- \quad [2.3]$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow O_2^- + H_2O + H^+ \quad [2.4]$$

$$HO_2^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow OH^- + HO_2^{\cdot} \quad [2.5]$$

Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise denklem 2.6'da verilmiştir (Arslan, 2000).

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH + 3O_2 \quad [2.6]$$

Fenton Oksidasyonu:

pH değeri 2 ile 5 arasında iken demir iyonlarının ve organik kirleticilerin bulunduğu ortama hidrojen peroksit ilave edilirse, denklem 2.7-2.8 gerçekleşir (Walling ve Kato, 1971, Walling, 1975, Arslan, 2000);

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH \quad [2.7]$$

$${}^{\bullet}OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad [2.8]$$

Oluşan ${}^{\bullet}OH$ radikalleri ortamdaki organiklerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olmaktadır (denklem 2.9).

$$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad [2.9]$$

Buradan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur (denklem 2.10-2.12);

$$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + \text{ürün (oksidasyon)} \quad [2.10]$$

veya

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R\text{-}R \text{ (dimerizasyon)} \quad [2.11]$$

veya

$$R^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + RH \text{ (redüksiyon)} \quad [2.12]$$

Fenton reaksiyonun esas avantajı, fotokimyasal oksidasyon proseslerinden daha eski ve popüler olması ve ultraviyole ışığının penetrasyonuna bağımlı olmaksızın

reaktör tasarımlarının yapılabilmesidir. Bunlara karşın prosesin düşük pH değerlerinde gerçekleştirilmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılma zorunluluğu Fenton prosesinin en önemli dezavantajıdır (Marechal ve ark, 1997, Arslan, 2000).

2.1.1.2. Fotokimyasal homejen İOP

Yukarıdaki bölümlerde de açıklandığı gibi, fotokimyasal oksidasyon teknolojileri, organik kirleticinin oksidasyonunda, fotokimyasal koşullarda üretilen ($^{\bullet}OH$) radikalini kullanır. Fotokimyasal oksidasyon terimiyle tanımlanan ışık enerjisi, fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genel bileşenlerinden birisidir. Kullanılan fotokimyasal oksidasyon teknolojisinin tipi $^{\bullet}OH$ radikalinin üretiminde kullanılan UV radyasyonuna (100-400 nm) veya görünür ışık radyasyonuna (400-700 nm) bağlıdır (Bolton, 2001).

Fotokimyasal oksidasyon prosesinin işletilebilmesi için, ($^{\bullet}OH$) radikalinin üretilmesi amacıyla belli bir dalga boyuna ihtiyaç vardır. Örneğin, UV/TiO_2 teknolojisi için dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gereklidir. Çünkü, TiO_2'nin (anataz form) enerji bant eşiği 3,2 eV ve UV radyasyonuyla aktive edilebilmesi için dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir (Bolton, 2001).

Benzer olarak, görünür ışık radyasyonu ise, boya sentezli fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinde kullanılabilmektedir. Çünkü boyaların gerekli dalga boyu 666 nm (metilen mavisi için) civarındadır. Bu nedenle bazı hallerde güneş radyasyonu da kullanılabilmektedir. Zira güneş ışınlarının dalga boyu bazı durumlarda yer seviyesinde 300 nm'ye kadar inebilmektedir. Ancak bu durumda UV/TiO_2 esaslı sistemlerin 300-387,5 nm'lik dalga boyu bandının güneş ışınlarında çok dar olmasından dolayı pek de kullanışlı değildir (EPA, 1998).

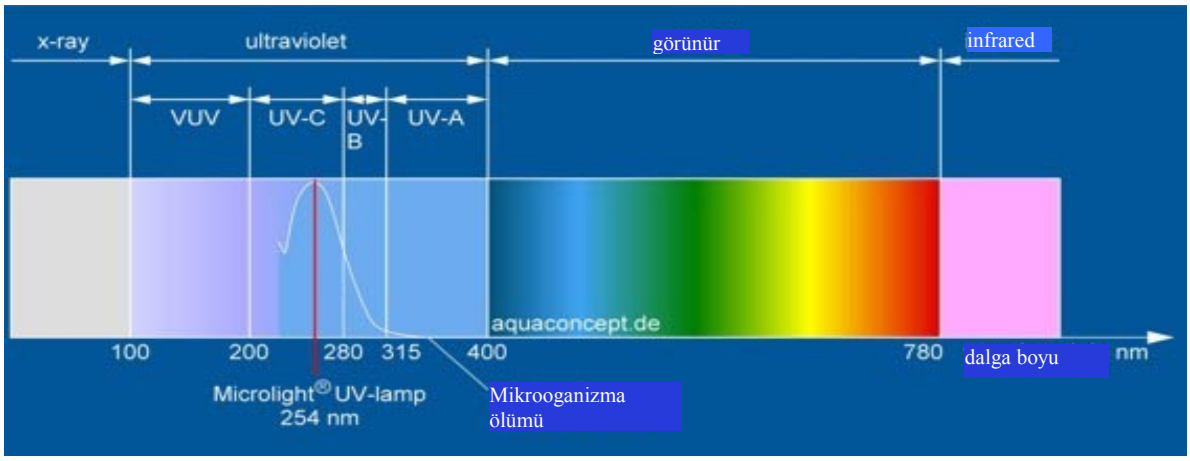
Fotokimyasal proseslerde oksidasyon için yararlanılan ışık türü ultraviyole ışık (UV)'tır. UV elektromagnetik spektrumun doğal bir bileşenidir. UV ve yakın UV, görünür dalga boyundan düşük (λ=100–390 nm) dalga boyu aralığındadır. İOP'nde kullanılan UV ışığı türleri; UV-A (yakın-UV) ve UV-C'dir (EPA, 1998). Bunların başlıca uygulama alanları, ilaç endüstrisi (Gürses, 2004, Vogna ve ark., 2004), sigara endüstrisi (Gönen, 2005) ve tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımı (Kang ve ark., 2000, Birgül ve Solmaz, 2007), içme suyu arıtımı (Xu ve ark., 2008), toksik kirleticilerin mineralizasyonu (Çokay ve Şengül, 2006), toksik patlayıcıların degradasyonu, atıksuyun yeniden kullanımı (Tezcanlı, 1998), proses suyu arıtımı, kimya ve biyokimya laboratuarları, ultra saflıkta su üretimi ve biyolojik olarak ayrışamaz bileşiklerin (Çatalkaya ve ark., 2004) oksidasyonudur.

Fotokimyasal oksidasyon teknolojilerini genel olarak 3 guruba ayırmak mümkündür. Bunlar ;

1. UV fotolizi (UV)
2. UV/oksidasyon prosesleri
3. Foto-Fenton prosesleri'dir.

Ultraviyole Fotolizi (UV):

Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Şekil 2.2 ve Çizelge 2.3'den de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton, 2001).



Şekil 2.2 UV spektrumu dalga boyları (A.C.K.)

Şekil 2.2 ve Çizelge 2.3'deki bantlardan, UV-A ve UV-C çevresel proseslerde en yaygın kullanılan bantlardır. UV-A radyasyonu, uzun dalga radyasyonu, yakın-UV radyasyonu veya siyah ışık (black light) olarak da adlandırılmaktadır. Pek çok UV-A lambası 365 nm pik emisyona, bazıları da 350 nm pik emisyon değerine sahiptir. UV-C radyasyonu da, kısa dalga radyasyonu olarak adlandırılmakta olup su ve atıksuların dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır. Düşük basınçlı civa buharı lambalarının spektral çıkışı, 254 nm ve %5-10'luk kısmı da 285 nm olduğundan dolayı dezenfeksiyon amacıyla kullanılmaktadırlar. Unkroth ve arkadaşlarına (1997) göre, genel olarak, civa buharlı lambaların kuantum büyümesi, pek çok fotokimyasal reaksiyon için oldukça düşüktür. Buna karşın, bazı uygulamalar için, eksimer lazeri (VUV lambası) gibi radyasyon kaynakları daha etkilidir ve eksimer lazerleri klasik UV radyasyon kaynaklarının bir alternatifi olarak geliştirilmiştir.

Çizelge 2.3 Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton, 2001)

Sınır Adı	**Dalga Boyu Sınırı(nm)**	**Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)**	**Enerji Aralığı(kg/Einstein)**
Yakın	700-1000	14286-10000	120-171

İnfrared			
Görünür Işık	400-700	25000-14286	171-299
Ultraviyole			
UV-A	315-400	31746-25000	299-380
UV-B	280-315	35714-31746	380-427
UV-C	200-280	50000-35714	427-598
Vakum UV(VUV)	100-200	100000-50000	598-1196

VUV uygulaması, eksimer lambalarının kullanıldığı 100-200 nm arasında çalışan lambalar kullanılarak yapılır. VUV uygulamalarında 172 nm'lik pik emisyon koşullarında oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Jakob ve ark., 1993, Gonzales ve ark., 1994). VUV aralığı tüm ortamlarca absorplanır (hava ve su dahil) ve bu nedenle sadece bir vakum altında transmite olabilmektedir. VUV prosesinde fotonların absorpsiyonu bir veya daha fazla bağın kırılmasına neden olabilmektedir (Bolton, 2001).

190 nm'lik dalga boyundan daha düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji suyu fotolize ederek ($^{\bullet}OH$) ve ($^{\bullet}H$) radikallerinin (denklem 2.13) artışına neden olmaktadır (Gonzales ve ark., 1994).

$$H_2O \xrightarrow{UV < 190\ nm} {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}H \qquad [2.13]$$

Hidrojen Peroksit/UV Prosesi (H_2O_2/UV):

Fotokimyasal proseslerde ışık karakteristik olarak incelendiğinde ise ışık hem tanecik hem de dalga özelliği gösteren bir yapıdır. Işık, enerji paletleri (fotonlar)

halinde yayılır ve bunların bir dalga boyu ve frekansı vardır. Bu iki özellik aşağıda verilen bağıntıda radyasyonun Plank Kanunu olarak ifade edilmiştir.

$$u = h.v = h.c.\ \lambda = h.c.\ \forall$$

$$U = N_a\ .\ h.\ V = h.c.\ N_a/\lambda = h.c.N_a.V$$

Burada; u: Fotonun enerjisi (J); v: Frekans (s^{-1}, 1/s); λ: Dalga boyu (nm); V: Dalga sayısı (1/m, m^{-1}); c: Işığın hızı ($2{,}9979 \times 10^{8}$ m/s); h: Planck sabiti ($6{,}6261 \times 10^{-34}$ J s); N_a: Avagadro sayısı ($6{,}02214 \times 10^{23}$ mol^{-1}); U: Enerji (kJ/Einstein) olarak ifade edilmektedir.

Hidrojen peroksit molekülünün (H-O-O-H) –O-O- bağlarının kırılabilmesi için Planck yasasına göre gerekli olan enerji 213 kJ'dür (Bolton, 2001). Buna göre bir hidrojen peroksit molekülünün ayrılabilmesi için gerekli olan enerji yukarıda verilen formülasyonlarla hesaplanırsa adsorplanan fotonun maksimum dalga boyu 561,6 nm olarak bulunur. Ancak, hidrojen peroksit molekülünün bölünebilmesi için gerekli fotonları dalga boyu 561,6 nm'den daha düşük olsa dahi hidrojen peroksit molekülü 300 nm'nin üzerinde UV ışınını absorplamaya başlamaz. Bu da fotokimyanın ilk kanununa işaret eder, diğer bir deyişle, foton ışığı absorplamadığı taktirde hiçbir fotokimyasal proses meydana gelmez (EPA, 1998). $^{\bullet}OH$ radikalinin oluşumunu denklem 2.14 ile açıklamak mümkündür;

$$H_2O_2 + \text{ışık enerjisi} \rightarrow 2\ ^{\bullet}OH \qquad [2.14]$$

Düşük basınçlı civa buharlı UV lambaları, (254 nm'lik pik emisyona sahip) tipik olarak UV radyasyonu üretmek amacıyla kullanılırlar. Ancak bu lambalar bir H_2O_2/UVprosesi için en iyi seçenek olmayabilir. Çünkü H_2O_2'nin maksimum absorbansı 220 nm dalga boyunda gerçekleştiğinden, 254 nm'deki oluşacak hidroksil radikali 220 nm'de oluşacak hidroksil radikalinden az olmaktadır. Düşük basınçlı civa lambalarının kullanılması durumunda, lambaların düşük molar absorpsiyon kapasitesinden dolayı, yeterli $^{\bullet}OH$ radikalinin üretimi için kullanılacak H_2O_2 miktarının arttırılması gerekmektedir. Buna karşın, yüksek H_2O_2 harcamasından

dolayı proses mali açıdan daha az verimli hale gelmektedir. Bu sınırlamanın üstesinden gelebilmek için, bazı fotokimyasal oksidasyon teknolojisi üreticileri, yüksek hassasiyetli, orta basınçlı geniş bant UV lambaları kullanırken diğerleri de H_2O_2'nin absorpsiyon karakteristiğine uyacak şekilde ayarlanabilen xenon lambaları kullanmaktadırlar (EPA, 1998, www.philips.com, Bolton, 2001).

Ozon/Uv Prosesi (O_3/UV):

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur, ya da ozon UV radyasyonuyla reaksiyona girerek $^{\bullet}OH$ radikali oluşumu sağlanır. Peyton ve Glaze (1986), Ozon/UV prosesi esnasında H_2O_2 oluştuğunu ve bu reaksiyonlardan sonra gerçekleşen reaksiyonların H_2O_2/UVprosesindekine benzer şekilde geliştiğini belirtmektedirler. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar denklem 2.15-2.17'de verilmiştir;

$$O_3 + hv + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad [2.15]$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\ ^{\bullet}OH \quad [2.16]$$

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\ ^{\bullet}OH + 3O_2 \quad [2.17]$$

Ozonun nemli havadaki fotolizinden oluşan $^{\bullet}OH$ radikali de denklem 2.18-2.19'da verilmiştir.

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + {}^{\bullet}O \quad [2.18]$$

$${}^{\bullet}O + H_2O \rightarrow 2\ ^{\bullet}OH \quad [2.19]$$

Ozonun 254 nm'deki molar absorpsiyonu 3300 1/M.cm olduğundan dolayı ozonun UV fotolizinde düşük basınçlı civa buharlı UV lambalarının kullanımında hidrojen peroksitteki gibi bir kısıtlama beklemek yanlış olur. Bu proseslerin ticari uygulamalarını bulmak mümkündür (EPA, 1998). Arslan (2000), tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlamanın uygulandığı proseslerin içerisinde özellikle büyük kapasiteli atıksu arıtma tesislerinde O_3/H_2O_2 prosesinin daha avantajlı olduğu belirtilmektedir.

Ozon/Hidrojen Peroksit/Uv Prosesi ($O_3/H_2O_2/UV$):

Ozonun kullanımı ile hidroksil radikalinin oluşumu pH değerinin artması ile birlikte artmaktadır. Bu prosese ilave olarak UV ışığının da ortamda kullanılması hidroksil radikalinin oluşumuna ayrı bir katkı yapmaktadır. Bu proses, ilave olarak hidrojen peroksidin de ortama katılması sonucu daha iyi hale getirmektedir (Hörsch, 2000). Prosesin temel reaksiyonu denklem 2.20'de verilmiştir.

$$H_2O_2 <=> HO_2^- + H^+ \xrightarrow{O_3} HO_2^\bullet + O_3^- \qquad [2.20]$$

Ortamdaki ozona UV ışığının ilave edilmesi durumunda ozondaki süperoksit iyonu ayrışmakta ve ortamda suyun da etkisi ile hidrojen peroksit oluşmaktadır (denklem 2.21).

$$O_3 \xrightarrow{UV} O_2 + O^\bullet \xrightarrow{H_2O} H_2O_2 + O_2 \qquad [2.21]$$

Contreras ve arkadaşlarına (2001) göre bu proses hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir prosestir. Yüksek kirliliğe sahip atıkların arıtımında kullanılan en etkin metotlardan birisi olarak da adlandırılması mümkündür. Stokiyometrik denkleme göre ozonun 2 molekülü bir peroksit molekülünce elemine edilmekte ve sonuçta hidroksil radikalleri UV ışık bandında meydana gelmektedir (denklem 2.22).

$$2O_3 + H_2O_2 \xrightarrow{UV} 2^\bullet OH + 3O_2 \qquad [2.22]$$

Foto-Fenton Prosesi:

2 değerlikli demirin (Fe^{2+}) hidrojen peroksit ile kompleks reaksiyonu, Fenton reaksiyonu olarak bilinmektedir (denklem 2.7). Fenton oksidasyonunda gerçekleşen

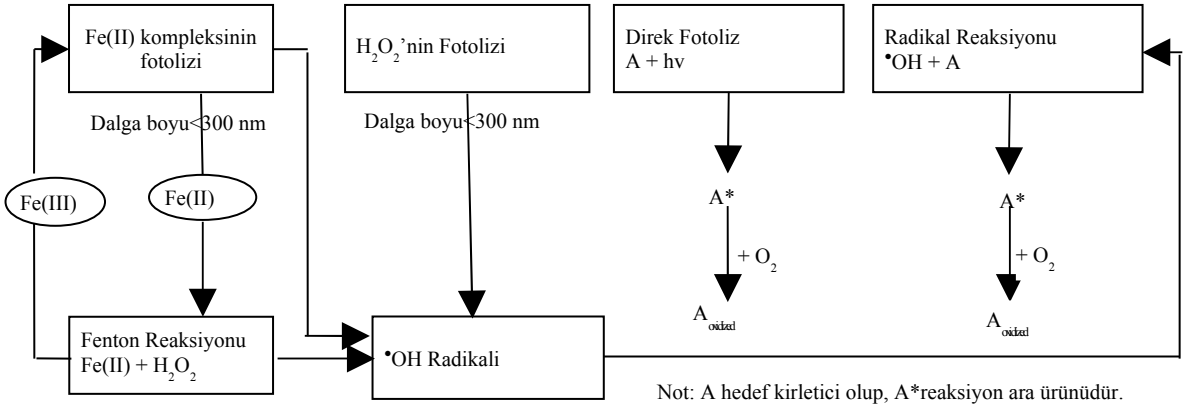
reaksiyonların UV ışık altında gerçekleşmesi sonucu oluşan prosese Foto-Fenton Prosesi denir. UV ışık etkisi ve denklem 2.7 sonucunda Oluşan •OH radikali aynı zamanda Fe^{2+} ile reaksiyon verip Fe^{3+} formasyonunu sağlar (denklem 2.8). Bu proses düşük pH'larda etkilidir (EPA, 1998, Kang ve ark., 2000). Foto-fenton prosesinde fotoliz için UV dalga boyunun 300 nm'den küçük olması önerilmektedir. Fakat 300 nm'den büyük dalga boyunda yapılan çalışma bulgularına rastlanılmamıştır. Çalışma bu bakımdan yeni bulguları içermektedir.

Bu işlemler yakın UV radyasyonu ve görünür ışık ortamında gerçekleştiğinde Foto-Fenton reaksiyonu olarak adlandırılır (Şekil 2.3). Reaksiyonlar 3 kademede gerçekleşir;

(i) Fe^{3+}'nin Fe^{2+}'ye indirgenmesi,

(ii) Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu

(iii) H_2O_2'nin fotolizi.



Şekil 2.3 Foto-Fenton prosesinin şematik gösterimi (EPA, 1998)

2.1.2. Heterojen İOP'ler

Bu proseste kullanılan radikal kaynakları yarı-iletkenlerdir. Yarı-iletkenler, iletken ve yalıtkan arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan katılardır. Yarı-

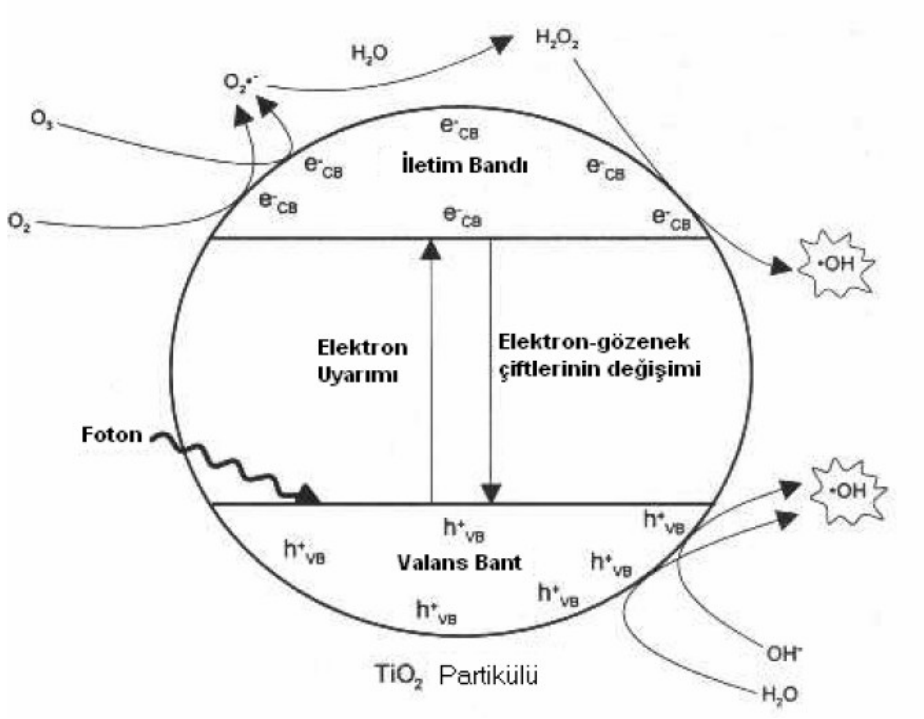
iletkenler iki farklı enerji bandıyla karakterize edilirler. Düşük enerji valans bandı ve yüksek enerji iletim bandı. Her bant bulunduğu enerji düzeyi spektrumunu içerir. Enerji bantlarının enerji düzeyleri arasındaki ayrım küçük ve genellikle sürekli bir spektrum formundadır (EPA, 1998).

Heterojen İOP'leri olarak;

- UV/TiO_2 prosesi (350 nm)
- UV/ZnO prosesi (350 nm)
- UV/boya prosesleri (350 nm) kullanılmaktadır.

Bu proseslerden en yaygın kullanılanları UV/TiO_2 ve UV/ZnO prosesleridir. Çeşitli boyalarla yapılan denemelerde iyi sonuçlar elde edilmiş olsa da sudan boyayı uzaklaştırmanın da ayrı bir sorun olduğu düşünülürse uygulanabilir olmadığı görülmektedir. Işık, bir enerji kaynağı oluşturup, bir elektronun valans bandından iletim bandına geçişinde veya enerji bandının uyarılması sonucu enerji yükseltilmesinde kullanılmaktadır. Valans banttaki elektron fotonu absorplar, absorplanan foton elektronun enerji seviyesini yükseltir ve elektronun iletim bandına geçişini sağlar (EPA, 1998).

Çevresel uygulamalarda kullanılan yarı-iletkenler, TiO_2, stronsiyum titanyum trioksit ve ZnO'dur. TiO_2, fotokimyasal oksidasyon teknolojilerinin genellikle yüksek fotokondüktivitesi, kolay ulaşılabilirliği, düşük toksisitesi ve düşük fiyatı nedeniyle tercih edilmektedir. TiO_2 üç kristalin formda bulunur; rutil, anataz ve brukit. Çalışmalarda görüldüğü üzere anataz form en yüksek $^{\bullet}OH$ üretme kapasitesine sahiptir (Tanaka ve Saha, 1993). TiO_2 için bant açıklığı 3,2 eV'tur. Bu değeri aşmak için gerekli dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir. TiO_2'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması Şekil 2.4'de özetlenmiştir.



Şekil 2.4 TiO_2'nin başitleştirilmiş fotokatalitik mekanizmasının şematik gösterimi (EPA, 1998)

2.2. İOP'ni Etkileyen Başlıca Faktörler

Organik kirleticilerin fotokimyasal proseslerle oksidasyon hızları çeşitli parametrelere göre de değişmektedir. Bunlar; UV reaktörünün özellikleri (hacmi, ışık kaynağına yakınlık), UV kaynağının türü (düşük veya yüksek basınçlı civa buharı lambası, UV yoğunluğu) ve çözeltinin kompozisyonudur (UV absorplama kapasitesi, bulanıklık) (Neamtu ve diğ, 2003, De Laat ve ark., 1999, Wu ve ark., 1999, Safarzadeh-Amiri ve ark., 1997, Safarzadeh-Amiri ve ark., 1996, Ruppert ve ark., 1993, Sun ve Pignatello, 1993, Pignatello, 1992,). Bu parametrelerin organiklerin giderimine olan etkileri aşağıdaki bölümlerde belirtilmiştir.

2.2.1. pH'ın etkisi

Uygulanan ileri oksidasyon proses tipine göre işletim pH aralığı da önemli değişimler gösterebilmektedir. Ozonlama prosesi için yüksek pH değerlerinde (pH>11,5) Staehlin ve Hoigne (1982) tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlama prosesinin mekanizmasının değişim gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincirleme reaksiyon başlatması ile gerçekleşmektedir. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile de alakalı olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de $^{\bullet}OH$ radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise (pH>10,3) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki avcı etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan, 2000).

Fenton prosesi ile yürütülen çalışmalarda büyük çoğunlukla işletme pH değerinin 3 civarında olduğu belirtilmiştir (Benitez ve ark., 2001a, Gürses, 2004, Azbar ve ark., 2004). Fenton prosesinde, düşük pH değerlerinde $(Fe(II)\ (H_2O))^{+2}$ iyonu oluşur ve bu oluşan ürünün reaksiyon hızı hidrojen peroksitten çok düşüktür (Tang ve Huang, 1996). Buna ilave olarak çok düşük pH değerlerinde hidroksil radikalinin hidrojen iyonları ile olan avcı etkisi de ayrı bir olumsuz etki teşkil etmekte (Tang ve Huang, 1996) ve Fe^{+3} iyonlarının hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi de engellenmektedir (Pignatello, 1992). Fenton prosesleri, demirin düşük pH ortamında suda daha iyi çözünmesi nedeniyle asidik pH değerlerinde etkilidir ve $Fe^{2+/}Fe^{3+/}H_2O_2$ sistemi pH = 2,8-3,0 arasında maksimum katalitik aktiviteye sahiptir (Pignatello, 1992). Çözeltinin pH değerinde meydana gelen ani düşüşler veya yükselişler demirin katalitik aktivitesini düşürür (Gürses, 2004). Fotokimyasal prosesler için de pH önemli bir parametredir. Heterojen fotokimyasal oksidasyon proseslerinde ortam pH'ı kompleks bir etkiye sahiptir (Gogate ve Pandit, 2004). Yarı iletkenlerin kullanıldığı fotokimyasal oksidasyon proseslerinde pH, kullanılan yarı-iletkenin sıfır noktası yükü (zero point charge) ile alakalı olduğu kadar kirletici ile katalist yüzeyi arasındaki elektrostatik dengeyi de etkileyici faktöre sahip

olabilmektedir (Chen ve Ray, 1998). Bazı kirleticiler için ortam pH değerinin zayıf asidik olmasının giderim verimini arttırıcı etki yaptığı kimi araştırıcılar tarafından yaptıkları çalışmalarda bildirilmiştir (Andreozzi ve ark., 2000, Tanaka ve ark., 2000).

H_2O_2/UV prosesi için düşük pH değerleri (pH 2,5-3,5) önerilmektedir (Kestioğlu ve ark, 2005, Azbar ve ark, 2004, Bossmann ve ark, 2001, Arslan ve Balcıoğlu, 1999, Crittenden ve ark, 1999, EPA, 1998, Beltran ve ark., 1993). Bunun en önemli nedeni suda bulunan hidroksil avcılarının, özellikle de iyonik olan (karbonat ve bikarbonat) düşük pH değerlerinde ortamdan uzaklaştırılarak, hidroksil radikalinin daha fazla oksitleme potansiyelinin kazandırılmasındandır. O_3/UV prosesinde ise işletim pH değerlerinin nötral veya zayıf bazik seviyelerde olmasının yüksek giderim verimliliklerine neden olabileceği bazı çalışmalarda ortaya konmuştur (Beltran ve ark., 2001, Andreozzi ve ark, 1999, Mansilla ve ark, 1997). Bunun en önemli nedeni ise ozonun alkali çözeltiler içerisinde kısa ömürlü oluşudur. Bu kısa ömürlülük ozonun suda daha hızlı dekompoze olmasını ve hidroksil radikali oluşumunu hızlandırılmasını sağlamaktadır (Andreozzi ve ark., 1999, Hoigne, 1998).

2.2.2. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın literatürde çok az, hatta nadiren denebilecek düzeyde bir değişken olarak alınmasına karşın, sıcaklık İOP için bir diğer önemli işletme parametresidir.İşletme sıcaklığı homojen fotokimyasal prosesleri için genellikle oda sıcaklığı olarak ön görülmektedir (Benitez ve ark., 2001b, Beltran ve ark, 1994, Andreozzi ve ark, 2001).

Gogate ve Pandit (2004), tarafından yapılan çalışmada, homojen fotokimyasal oksidasyon prosesi için sıcaklığın normal sıcaklık değerlerinde kullanılması gerektiği bildirilmektedir. Hidrojen peroksit kullanılan proseslerde, hidrojen peroksidin 50 ^oC'nin üzerinde bozunmaya başladığı, 70 ^oC'nin üzerindeyse tamamen bozunarak su ve oksijene ayrıştığı bildirilmektedir. Yine aynı çalışmada ozonla yapılan sistemlerde ozonun doygunluk konsantrasyonunun da yüksek sıcaklıklarda çok düştüğü ve arıtma verimini olumsuz etkilediği bildirilmektedir.

Fenton ve Fenton benzeri prosesler için de durumun homojen proseslerden çok farklı olmadığı, bu prosesler için de sıcaklığın 10-40 ^{o}C arasında kullanılabileceği bildirilmektedir. Lin ve Lo (1997), Rivas ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada sıcaklığın 40 ^{o}C'yi geçmesinin beklendiği durumlarda hidrojen peroksidin ayrışması hızlanmaya başlayacağından soğutma uygulamasının zorunlu olduğu bildirilmektedir. Lin ve Lo (1997) tarafından yapılan çalışmada Fenton prosesi için optimum sıcaklığın 30 ^{o}C olduğu bildirilmiştir.

Heterojen fotokimyasal oksidasyon proseslerinde durum yine çok farklılık göstermemektedir. Genelde bütün denemeler oda sıcaklığında yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, bu prosesler için çalışma sıcaklığının 20-80 ^{o}C aralığında kullanılabileceği ancak bu sıcaklığın üzerine çıkılması durumunda soğutma sistemlerinin kullanımının zorunlu olduğu bildirilmektedir (Zeltner ve ark, 1993, Fox ve Duley, 1993, Hofstadler ve ark, 1994, Andreozzi ve ark, 2000, Gogate ve Pandit, 2004).

2.2.3. Reaktör özellikleri ve kullanılan kimyasallar

Fotokimyasal oksidasyon sistemlerinde en önemli faktör reaktör içerisindeki ışık dağılımıdır (Bolton, 2001, Mukherjee ve Ray, 1999). Bunun için reaktör içerisindeki ışığın dağılımının iyi bilinmesi ve izlenmesi gerekmektedir (Bolton ve ark., 2001). Kullanılacak lamba türü, dalga boyu ve ışık şiddeti dağılımı da fotokimyasal oksidasyon prosesleri için reaktör tasarımında önemli rol oynayan faktörlerdir. Örneğin, heterojen proseslerde ışık dalga boyu 350 nm dolaylarında yeterli iken, homojen prosesler için minimum dalga boyu 254 nm olarak gerçekleşmektedir. Vakum UV fotolizinde ise 200 nm'nin altında bir ışık kaynağı kullanılması zorunludur (Bolton, 2001). Bu ışık kaynak ve türleri de reaktör tasarımını önemli ölçüde etkilemektedir. Heterojen proseslerde güneş ışığından gelen radyasyon kullanılarak solar fotokatalitik reaktörler de kullanılabilirken, homojen proseslerde UV ışık kaynakları kullanılmalıdır. Ayrıca UV ışığın suya nüfuz etmesinde de bu dalga boyları etkilidir. Heterojen proseslerde lambanın etrafına pyrex kılıflar kullanılabilirken, homojen proseslerde 254 nm ve daha alt dalga

boyundaki UV ışığının suya geçebilmesi için mutlaka sentetik kuvars kılıfların kullanımı zorunludur.

Fotokimyasal prosesler için bir diğer önemli faktör ise bulanıklıktır. Bulanıklık da suyun içerisinde UV ışığının hem nüfuzuna engel olmakta hem de UV lambayı çevreleyen kuvars veya pyrex kılıfları kaplayarak kirlenmelerine neden olmaktadır (Bolton, 2001, Lin ve ark, 1999). Bu nedenlerden dolayı bulanıklılık, proses öncesinde dikkatle incelenmeli ve kuvars kılıfların kirlenmesi durumunda temizliği için gerekli tedbirler önceden alınmalıdır (www.wedeco.com).

Ozon kullanılan fotokimyasal oksidasyon prosesleri için ise ozonun hem üretiminin hem de suya karışan miktarının üretilen miktara göre az olmasından dolayı kısmı basınç artışlarının uygulanabileceği veya statik mikserlerle karışımın arttırılabileceği bildirilmektedir (Martin ve Galey, 1994, Glaze, 1987). Hidrojen peroksit için ise besleme sistemlerinde dikkatli olunması gerektiği, dozlama işlemlerinin basınçlı olmayan sistemlerle yapılmasının faydalı olacağı bildirilmektedir (Gogate ve Pandit, 2004). Dozaj pompası ile beslemenin de uygulanabileceği ancak bu durumda daha dikkatli davranılması gerektiği bildirilmektedir. Ayrıca hidrojen peroksidin kullanımı esnasında dozajın önceden çok iyi belirlenmesi ve fazla tüketimle hidrojen peroksitin hidroksil radikali ile olabilecek olan reaksiyonlarından kaçınılması gerektiği bildirilmektedir (Arslan, 2000).

Fenton reaksiyonlarında kullanılan Fe^{2+}, Fe^{3+} ve H_2O_2 reaktiflerin başlangıç konsantrasyonları çok önemlidir. Aşırı demir dozlarında demir radikal tutucu olarak davranır, ayrıca arıtma sonrasında oluşan çamurun tekrar arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. H_2O_2 yüksek konsantrasyonlarda iyi bir arıtma sağlar fakat H_2O_2'in aşırısı diğer proseslerde olduğu gibi radikal tutucu olarak davrandığından arıtma verimini düşürür. Bundan dolayı arıtma proseslerinin başlangıcında optimum konsantrasyonlarının belirlenmesi gerekmektedir. (Rodriguez ve ark., 2001, Pignatello, 1992). Ayrıca arıtılmış sudaki kalıntı H_2O_2 girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Gürses, 2004).

2.2.4. Organik ve inorganik bileşenlerin etkisi

Su ortamında bulunan iyonik türler kirleticilerin adsorpsiyon yolu ile tutarak radikallerce ayrışmasının engellenmesine neden olabildikleri gibi, UV ışığın suya geçişine ve radikallerin organiklerle reaksiyona girme hızından daha yüksek bir hızla reaksiyon vermelerine ve arıtma veriminin düşmesine neden olabilmektedirler. Arıtma verimini azaltan organik ve inorganik bileşenler ve ilgili konsantrasyonları Çizelge 2.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 UV oksidasyon prosesinin verimini etkileyen faktörler (Gürses, 2004)

Arıtmayı Etkileyen Faktörler	**Konsantrasyon (mg/L)**
UV Girişimi Yapanlar:	
Nitrat (NO_3^-)	> 10
Nitrit (NO_2^-)	> 10
Fosfat (PO_4^-)	> % 1
Klorür İyonu (Cl^-)	> % 1
KOİ	> 1000
Demir (III) iyonu (Fe^{3+})	> 50
Hidroksil Radikali Tutucular:	
Klorür İyonu (Cl^-)	> 1000
Nitrit (NO_2^-)	> 10
Karbonatlar (HCO_3^-/CO_3^{2-})	> 300
Sülfit (SO_3^{2-})	> hedef kirleticiler
Sülfür (S^{2-})	> hedef kirleticiler
Çökelekler:	
Kalsiyum (Ca^+)	> 50
Demir (III) iyonu (Fe^{3+})	> 50
Magnezyum (Mg^+)	> 1000

2.3. İOP İle Organiklerin Oksitlenme Mekanizmaları

İOP'nde organiklerin oksitlenmesi iki kademede gerçekleşmektedir. Birinci kademe, hidroksil radikalinin üretimidir. Hidroksil radikalinin üretim yolları hakkında tüm bilgiler yukarıda verilmiştir. İkinci kademe ise üretilen bu hidroksil

radikallerinin organik maddeleri oksitlemesi ve kimyasal dekompozisyonun gerçekleşmesidir. Bu durum denklem 2.27'de basitçe gösterilmiştir (Benitez, 2000).

Organik madde + $^{\bullet}OH \rightarrow$ Oksitlenmiş Organik Madde [2.27]

Clarke ve Knowles (1982), yaptıkları bir çalışmada organik maddeden hidrojen atomunun koparılması ile oksidasyonu için genel bir kimyasal denklem oluşturmuşlardır. Carey'de (1990) yaptığı bir çalışmada organiklerin hidroksil radikallerince ayrışması için genel bir denklem sistemi vermiştir (denklem 2.28-2.31).

$^{\bullet}OH + RH \rightarrow H_2O + R^{\cdot}$ [2.28]

$R^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow ROH + OH^{\cdot}$ [2.29]

$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$ [2.30]

$ROO^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$ [2.31]

Organik maddelerin fotokimyasal veya diğer ileri proseslerle üretilen hidroksil radikalleri, ortamdaki organik kirleticilerle reaksiyona girerek organik maddeyi büyük oranda karbondioksit ve suya dönüştürmektedirler. Ancak hidroksil radikalleri başka reaksiyonlar da verebilmektedir. Bunlar temel olarak katılma (denklem 2.32), hidrojen koparması (denklem 2.33), elektron transferi (denklem 2.34) ve radikal-radikal reaksiyonları (denklem 2.36-2.38) olarak tanımlanmaktadır;

- ✓ **Katılma Reaksiyonları:** Bu reaksiyonlarda hidroksil radikali tam doymamış veya aromatik yada alifatik bileşiğin bünyesine katılarak serbest radikal oluşturur (siklohekzadienil radikali) (Irmak, 2000, Bolton, 2001).

  $^{\bullet}OH + C_6H_6 \rightarrow (OH)C_6H_6^{\cdot}$ veya

  $CHCl{=}CCl_2$ (TCE) + $^{\bullet}OH \rightarrow \cdot CHCl\text{-}C(OH)Cl_2$ [2.32]

- ✓ **Hidrojen Koparması:** Burada da hidroksil radikali organik maddenin bünyesindeki hidrojeni koparark reaksiyona girmiş ve sonuçta bir organik radikalle, su oluşturmuştur (Bolton, 2001, Irmak, 2000).

  $^{\bullet}OH + CH_3OH \rightarrow \cdot CH_2OH + H_2O$ [2.33]

✓ **Elektron Transferi:** Genellikle inorganiklerle gerçekleşmektedir (Bolton, 2001). Irmak (2000) tarafından yapılan bir çalışmada ise, hidroksil radikalinin daha yüksek değerlikli bir iyonla reaksiyona girmesi ile veya bir mononegatif iyonu yükseltgemesi durumunda ortamda bir atom ya da serbest bir radikal oluşumunun gerçekleşeceğini belirtmektedir.

$$I^- + {}^\bullet OH \rightarrow I^\cdot + OH^- \quad [2.34]$$

$${}^\bullet OH + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + OH^- \quad [2.35]$$

✓ **Radikal-Radikal Reaksiyonlar veya Kenetlenme:** Hidroksil radikalı UV ışığı zayıf bir şekilde absorplar, buna karşın, hidroksil radikalinin kararlı hal konsantrasyonu 10^{-9} M'dan daha düşük olduğundan çok az bir UV ışığını absorplaması da mümkün olmaktadır (Bolton, 2001). Diğer bir ifadeyle bir hidroksil radikali başka bir hidroksil radikali ile veya başka bir radikalle karşılaşması durumunda kararlı ürünler oluşturmak üzere reaksiyona girerler (Irmak, 2000).

$${}^\bullet OH + {}^\bullet OH \rightarrow H_2O_2 \quad [2.36]$$

$$R^\cdot + {}^\bullet OH \rightarrow R\text{-}OH \quad [2.37]$$

$$HO_2^\cdot + {}^\bullet OH \rightarrow O_2 + H_2O \quad [2.38]$$

Denklem 2.36-2.38'de verilenler organiklerin oksitlenmesinde genel ifadeler içermektedirler. Organiklerin hidroksil radikalince ayrışmasının daha iyi anlaşılabilmesi için genel bir açıklama getirmiştir ve denklem sistemleri denklem 2.39-2.41'de verilmiştir.

$$2^{\bullet}OH + R\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}H \rightarrow H_2O + R\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}OH \quad [2.39]$$

$$R\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}OH + 2\,{}^{\bullet}OH \rightarrow R\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O + 2\,H_2O \quad [2.40]$$

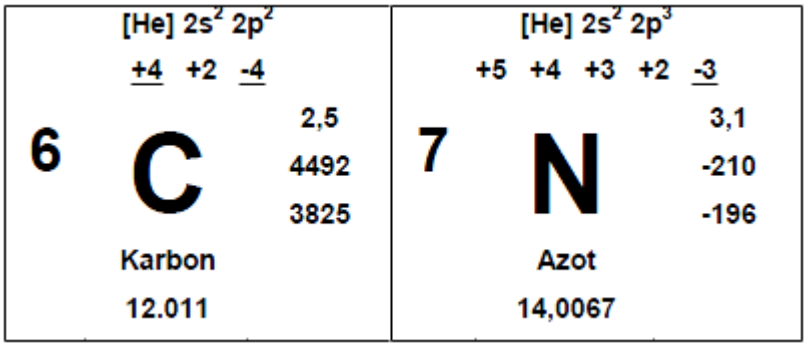
$$R\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O + 2\,{}^{\bullet}OH \rightarrow R\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}OH + \underline{CO_2 + H_2O} \quad [2.41]$$

Son ürünler

Karbonlu madde hidroksil radikali ile birlikte birinci kademede karbona bağlı hidrojenin elektronunu alıp su oluşturur. İkinci kademede karbonlu maddeyi parçalar ve hidroksit iyonu teşkil eder ve bu iyon karbona bağlanır. Sonraki kademelerde aynı mekanizmayı devam ettirerek karbonlu maddeler karbondioksit ve suya dönüşerek stabil hale gelirler.

2.4. Siyanür ve Özellikleri

Siyanürler, doğal ve insan kaynaklarından oluşan gaz, sıvı ve katı formda insanlar için zehirli olan CN^- içeren tüm kimyasal komplekslerin değişen derecelerde bileşiklerinin geniş bir aralığını kapsar (WHO, 2004). Kimyasal bir bileşik olan siyanür bir karbon ve bir azot atomundan oluşur ve CN kimyasal formülü ile gösterilir. Siyanür molekülünün genel kimyasal yapısı Şekil 2.5'de verilmistir.



Şekil 2.5 Siyanür molekülünün kimyasal yapısı

Siyanürleri ve bileşiklerini doğada bulunuşları açısından üç ayrı başlık halinde incelemek mümkündür.

i. Doğal ortamlarda bulunan siyanür bileşikleri

ii. Reaksiyon sırasında yan ürün olarak oluşan siyanür bileşikleri

iii. Endüstriyel işlemler sonucu ortaya çıkan siyanür bileşikleri

Siyanür, serbest veya çeşitli bileşikler halinde bulunan CN^- iyonudur. Siyanür (CN^-) ve tiyosiyanat (SCN^-) iyonları, siyanür tuzları ve CN fonksiyonel gruplar bazında siyanat (CNO) ve siyanojen (C_2N_2) içeren siyanür bileşikleri inorganik, nitril grubu içeren siyanür bileşikleri ise organik yapıdadırlar. Siyanürün anorganik bileşikleri 3 ana grup altında incelenebilir;

a) Basit siyanürler

b) Toplam siyanürler

c) Kompleks siyanürler

Çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılan ve proses atıklarında ortaya çıkan siyanür bileşikleri ve kompleksleri Tablo 2.5'de gösterilmistir (Aydıner, 1999).

Çizelge 2.5 Çesitli endüstriyel proseslerde kullanılan ve proses atıklarında ortaya çıkan siyanür bilesikleri ve kompleksleri (Aydıner, 1999).

Siyanür Bileşikleri ve Kompleksleri	
Serbest Siyanürler	HCN, CN^-
Basit Süyanürler	$NaCN$, KCN, NH_4CN, $Cd(CN)_2$, $Ca(CN)_2$, $Pb(CN)2$, $Ni(CN)_2$, $K_3Fe(CN)_2$, $K_4Fe(CN)_2$, $AgCN$, , $Zn(CN)_2$
Zayıf siyanür kompleksleri	$Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_3^-$, $Cd(CN)_4^{2-}$, $Zn(CN)^{-2}$, $Cd(CN)^{2-}$
Orta derecede kuvvetli kompleksler	$Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Cu(CN)_4^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$, $Ag(CN)_2^-$
Kuvvetli kompleksler	$Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Co(CN)_6^{4-}$, $Hg(CN)_4^{2-}$, $Au(CN)_2^-$
Organik siyanür bileşikleri	Asetonitril, etil siyanür, glikonitril

2.4.1. Basit siyanürler

Tüm diğer bileşiklerde olduğu gibi karbon ve azotun oluşturduğu (–1) değerlikli iyona sahip (-C-N-) bileşiklerdir. Bu grub kendi aralarında 3'e ayrılır.

1-) Serbest Siyanürler: 3 ayrı fiziksel halde bileşikler halinde bulunan CN^- taşıyanlardır. En yaygın görünen HCN (hidrojen siyanür) gaz halde veya bunun sudaki çözeltisidir. Suda çok iyi çözünen HCN, CN^-'den daha zehirli ve -26°C'de kaynayan renksiz bir gazdır. Sudaki çözünürlüğü gaz fazdaki kısmi basıncına, sıcaklığa ve sulu ortamın pH'sına bağlıdır.

2-) Basit Bileşikler: A(CN)a şeklinde tanımlanan siyanür bileşikleridir. Kendi içinde kolay çözünür basit bileşikler (NaCN, KCN v.b.) ve nisbeten çözünmez basit bişelikler (AgCN, AuCN, CuCN v.b.) olarak ikiye ayrılır. Formülde (A) sodyum, potasyum gibi alkaliler, amonyum veya metal katyonları olabilir. Bu katyonun değerliği ise (a) olur. Aynı zamanda bileşikteki siyanür iyonun sayısıdır. Örnek olarak $Ba(CN)_2$ veya $Cd(CN)_2$ verilebilir.

3-) Zayıf Siyanür Kompleksleri: Bunlar sulu ortamda hemen basit veya serbest siyanürlere dönüşürler. Kurşun, kadmiyum ve çinko siyanür kompleksleri bu sınıfa örnek verilebilir; ($K_2(Cd(CN)_4)$, ($K_2(Mn(CN)_4)$, ($Na_2(Ni(CN)_4)$.

2.4.2. Toplam siyanürler

Toplam siyanürler, organik bağlı siyanürlerin toplamı, serbest siyanür iyonları ve basit metal siyanür içinde bağlı siyanürler oluşturur.

2.4.3. Kompleks siyanürler

Serbest halde bulunan siyanürün (CN^-) metaller (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+} vb.) ile oluşturdukları bileşiklerdir.

2.4.4. Siyanürlerin asidik ve bazik ortamda davranışı

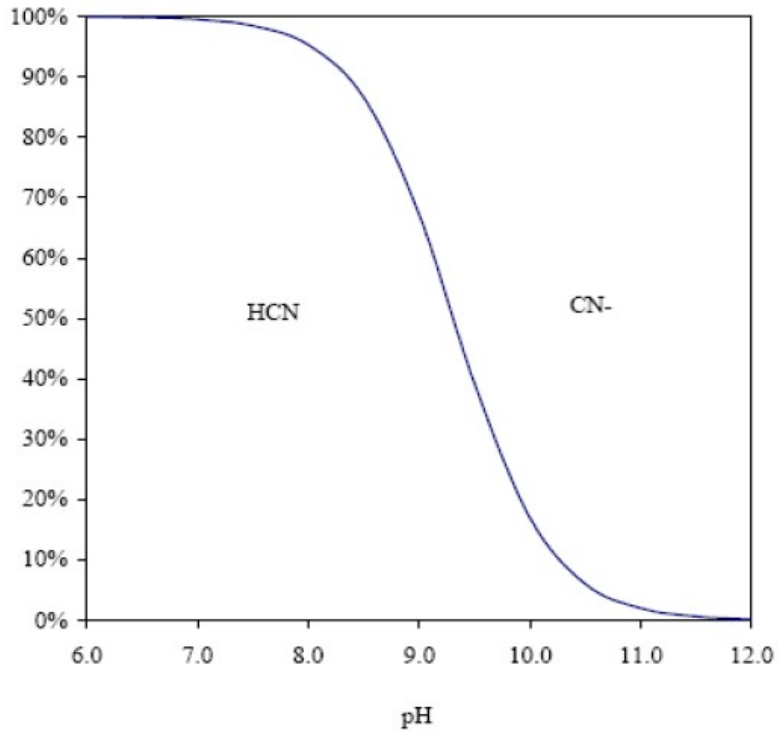
HCN'nin sudaki ayrışmasının ortam pH'ına bağlı olduğunu gösteren 2.44 nolu denkleminden ve denge sabitinin sayısal değerinden yararlanarak, ayrışmış CN^-'nin ayrışmamış HCN'ye oranını bulmak için, 2.45 nolu denklem elde edilir.

$$K_a = \frac{(H_3O^+)(CN^-)}{(HCN)} = 7{,}2x10^{-10}$$

[2.44]

$$\frac{(CN^-)}{(HCN)} = \frac{7{,}2x10^{-10}}{(H^+)} \qquad [2.45]$$

Burada (H_3O^+) yerine (H^+) kullanılmış, diğer bir ifadeyle pH değiştikçe ayrışmışlık oranı, pH=7 ve daha aşağıları için %1,0, pH=8 için %6,7, pH=9 için %42, pH=10 için %82 bulunmuştur (Şengül ve Müezzinoğlu, 1995). pH'a bağlı olarak serbest HCN'ün değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 pH'a bağlı olarak HCN-CN^- değişimi

2.4.5. Siyanür'ün H_2O_2, direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyonda gerçekleşen reaksiyonları

- Siyanürün Hidrojen Peroksit ile Reaksiyonları: Hidrojen peroksit, serbest siyanürü ve zayıf siyanür metal komplekslerini (nikel, bakır, kadmiyum ve çinko siyanürler) oksitleyebilir (Mudder ve ark., 2001). Siyanür, hidrojen peroksit ile siyanata oksitlenir. Oluşan siyanat ortamda bulunan fazla hidrojen peroksit katalizörlüğünde hidrolize olarak zararsız son ürün olan amonyak ve karbonata dönüşür. Siyanatın, oksidasyonu siyanürün oksidasyonuna göre çok yavaş ilerlemektedir.

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O \qquad [2.46]$$

$$M(CN)_4^{2-} + 4\ H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 4CNO^- + 4H_2O + M(OH)_{2(k)} \qquad [2.47]$$

Çözünmüş bakır katalizörü reaksiyon hızını arttırabilir. Bakır katalizörü cevher kaynaklı olarak atıksuda bulunabilir veya reaktif bakır olarak atıksuya eklenebilir. Peroksit, tiyosiyanat giderimi için etkili değildir. Siyanür ile metal kompleksler, ortam pH'ına bağlı olarak, optimum pH 9,0-9,5'da, metal hidroksitler olarak çökeltilmektedirler. Bununla birlikte, oksidasyon prosesi, geniş pH aralıklarında iyi bir şekilde işletilebilir. Demir siyanürlerin çökeltimi için, pH <9 optimumdur. Genel olarak, diğer metallerin uzaklaştırılması, demir siyanür uzaklaştırılmasına tercih edildiği için daha yüksek pH değerleri uygulanmaktadır (Mudder ve ark., 2001). Stabil demir siyanür kompleksleri, hidrojen peroksit ile siyanata dönüştürülemez, fakat çözünemeyen bakır-demir-siyanür kompleksleri olarak çökeltilerek solüsyondan uzaklaştırılır (Mudder ve ark., 2001)

$$2Cu^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Cu_2Fe(CN)_{6(k)} \qquad [2.48]$$

Denklem 2.47'de üretilen siyanat, hidrolizle amonyak ve bikarbonata dönüşür, düşük pH değerlerinde hidroliz hızı daha fazla olur. Normal olarak, arıtma boyunca siyanürün %10-20'si amonyağa dönüştürülür (Mudder ve ark., 2001).

$$CNO^- + H^+ + 2H_2O \rightarrow HCO_3^- + NH_4^+ \qquad [2.49]$$

Hidrojen peroksit prosesinin avantajları; diğer kimyasal arıtmalarla kıyaslandığında mukayese edilebilir (veya daha az) ilk yatırım maliyeti, tasarım ve işletmesinin daha basit olması, siyanürün tüm formlarının uzaklaştırılabilmesi, çökelme ile ağır metallerin önemli ölçüde azaltılabilmesi, pH kontrolünün gerekmemesi, kesikli ve sürekli akış sistemlerinde uygulanabilir olması, yüksek miktarda atık çamur ve çözünmüş katılar üretmemesi ve prosesin laboratuvar, pilot ve tam ölçekli işletmelerde etkili bir şekilde kullanılması olarak sıralanabilir. Diğer yandan dezavantajlar; prosesin düşük katı madde içerikli solüsyonlarda siyanür giderimi için etkin olmasına rağmen yüksek katı madde içerikli atık çamurların arıtımı için genel olarak uygun olmayışı, kimyasalların maliyetlerinin yüksek olması, yüksek miktarda siyanat üretilmesi, solüsyondaki amonyak konsantrasyonunun potansiyel olarak artması, prosesin amonyak ve tiyosiyanatı uzaklaştıramaması ve siyanürün geri kazanılamaması olarak sayılabilir (Mudder ve ark., 2001).

- Siyanürün Direkt Fotolizinde Oluşan Reaksiyonları: Yüksek enerjili UV ışınları suyu fotoliz ederek ($^{\bullet}OH$) ve ($^{\bullet}H$) radikallerini oluşturmaktadır (Gonzales ve ark., 1994). Ayrıca suda bulunan Oksijen, yüksek enerjili UV ışınlarına maruz kaldığında tek okisjen radikalini ($^{\bullet}O$) oluşturur ve Tek oksijen radikali serbest siyanürle siyanatı oluşturur (Sarla ve ark., 2004).

$$O_2 + UV \rightarrow 2^{\bullet}O \qquad [2.50]$$

$$CN^- + {}^{\bullet}O \rightarrow CNO^- \qquad [2.51]$$

- Siyanürün Fotolitik Peroksidasyonda Oluşan Reaksiyonları: Yüksek enerjili UV ışınları ilk olarak ortamda bulunan hidrojen peroksiti hidroksil radikallerine çevirir (denklem 2.52). Oluşan hidroksil radikalleri CN^- ile reaksiyona girerek siyanatı (denklem 2.53) daha sonra siyanatta zararsız son ürün olan bikarbonat ve azot gazına dönüşür (denklem 2.54).

$$H_2O_2 + UV \rightarrow 2^{\bullet}OH \qquad [2.52]$$

$$CN^- + 2^{\bullet}OH \rightarrow CNO^- + H_2O \qquad [2.53]$$

$$CNO^- + 3^{\bullet}OH \rightarrow HCO_3^- + \frac{1}{2} N_2 + H_2O \quad [2.54]$$

Siyanatın son ürünlere oksitlenmesi 2 farklı şekilde de olabilir;

$$CNO^- + 6^{\bullet}OH \rightarrow HCO_3^- + NO_2^- + H^+ + 2H_2O \quad [2.55]$$

$$CNO^- + 8^{\bullet}OH \rightarrow HCO_3^- + NO_3^- + H^+ + 2H_2O \quad [2.56]$$

Denklem 2.55 ve 2.56 gerçekleştiğinde açığa çıkan H^+ iyonu ortam pH'ının düşmesine neden olmaktadır. Sarla ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada siyanürün siyanata oksitlenme hızının, siyanatın son ürünlere oksitlenmesinden daha hızlı olduğu bildirilmektedir. Bu da siyanatın son ürünlere oksitlenmesinin uzun süre aldığını ve ortamda yeteri kadar hidroksil radikalinin bulunması gerektiğini göstermektedir.

2.4.6. Siyanür ve Siyanür İçeren Atıksuların Kaynağı

Siyanürler hem doğal yollardan mikroorganizmalar tarafından düşük konsantrasyonlarda hem de endüstriyel kaynaklardan üretilmekte ve çevreye salınmaktadır (Dictor ve ark., 1997).

Siyanür içeren atıkları oluşturan endüstrilerin sayıları ve ürettikleri atıklar gün geçtikçe artmaktadır. Bu atıklar her zaman çevre için çok ciddi problemleri meydana getirmektedir (Roques, 1996). Bu endüstriler; siyanür içeren atıksuların büyük miktarlarını deşarj eder ve bu atıklar ağır metallerin (bakır, nikel, çinko, gümüş, demir) önemli miktarlarını da içerir. Siyanür iyonlarının yüksek reaktifliği nedeniyle değişken, stabil ve toksik metal kompleksler kendiliğinden oluşur (Patil ve Paknikar, 2000). Siyanür içeren atıksuları olan endüstriler ve bu endüstrilerde siyanürün kullanım alanları aşağıda verilmiştir;

- Petrol rafinerilerinde kraking işlemi ile oluşan ve soğutma suları ile ortama verilen serbest, basit ve kompleks siyanürler;
- Kok ve havagazı fabrikalarında, koklaşma fırınlarında oluşan ve ortama verilen her tür siyanür bileşikleri;

- Maden işletmelerinde, cevher zenginleştirme ve geliştirme amacıyla kompleks siyanür bileşiklerinin kullanılması ve yıkama sularıyla ortama verilmesi;
- Metal sanayiinde; maden isleme, eritme fırınlarında, kompleks siyanür bileşikleri nedeniyle ortama verilen siyanür bileşikleri;
- Tekstil sanayiinde boya maddesi olarak kullanılan kompleks siyanür bileşikleri nedeniyle ortama verilen siyanür bileşikleri;
- Renkli fotoğraf ve film banyosu yapan laboratuarlarda renk geliştirme ve sabitleştirme işlemleri için kullanılan kompleks siyanür bileşiklerinin yıkama sularıyla birlikte alıcı ortama verilmesiyle oluşanlar;
- Kaplama sanayiinde üretilen basit ve organik siyanür bileşiklerinin pestisid, insektisit hatta kemirgenlere karşı kullanılması, hastanelerde cerrahi aletlerin dezenfeksiyonunda kullanılan inorganik basit siyanürlerin alıcı ortama verilmesi ile olusan siyanür atıklar;
- Meyve ve tohum işleyen tesislerde oluşan serbest siyanürlerdir (Küçükgül ve Şengül, 1995).

3. MATERYAL-METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. İnorganik siyanür kompleksleri

$Zn(CN)_4^{2-}$: ProChem, Inc markalı, toz halde bulunan $K_2Zn(CN)_4$ (potasyum tetracyanozincate) kimyasalının 10^{-1} M stok çözeltisi hazırlanmış ve çalışmada kullanılmak üzere stok çözeltiden seyrelme yapılarak 10^{-3} M çözelti hazırlanmıştır.

$Cu(CN)_3^{2-}$: Merck markalı, toz halde bulunan KCN ve CuCN kimyasallarının çözeltilerinin karışımından elde edilmiştir (denklem 3.1-3.2). CuCN bazik ortamda çözündüğünden çözeltinin hazırlanması esnasında, çözünme gerçekleşene kadar NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. KCN çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra ise belirlenen hacme saf su ile tamamlanmıştır. $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleks stok çözeltisi 10^{-1} M olacak şekilde hazırlanmış ve çalışmada kullanılmak üzere stok çözeltiden seyrelme yapılarak 10^{-3} M çözelti hazırlanmıştır.

$$Cu^+ + 2CN^- \longrightarrow [Cu(CN)_2]^- \qquad [3.1]$$

$$[Cu(CN)_2]^- + CN^- \longrightarrow [Cu(CN)_3]^{2-} \qquad [3.2]$$

$Fe(CN)_6^{4-}$: Merck markalı, toz halde bulunan $K_4Fe(CN)_6$ kimyasalının 10^{-1} M sulu çözeltisi stok olarak hazırlanmış ve çalışmada kullanılmak üzere stok çözeltiden seyrelme yapılarak 10^{-3} M çözelti hazırlanmıştır.

KCN: Merck markalı, toz halde bulunan KCN kimyasalının 10^{-1} M sulu çözeltisi stok olarak hazırlanmış ve çalışmada kullanılmak üzere stok çözeltiden seyrelme yapılarak 10^{-3} M çözelti hazırlanmıştır. KCN serbest siyanür içerdiğinden, serbest siyanürün önerilen arıtım uygulamalarında davranışını belirlemek üzere KCN çalışmada kullanılmıştır.

3.1.2. Organik madde

Oksidasyonla giderimi çalışılan organik madde madencilikte cevher hazırlama faaliyetlerinde önemli yer tutan flotasyon uygulamasında köpürtücü ve yüzdürücü olarak kullanılan bileşiklerden oluşmaktadır. Bu bileşiklerin yüksek miktarlarda bulunduğu atıksulara örnek olarak Asitli Maden Drenaj (AMD) ile flotasyon atığının birleştiği bir bakır madeninden temin edilen atıksu kullanılmıştır. Bu atıksudaki organik madde ise çevresel açıdan daha geniş anlam taşıyan KOİ parametresiyle karakterize edilmiştir. Atıksuyun temin edildiği tesiste açık ve kapalı işletme olarak iki şekilde üretim yapılmaktadır. Tesiste bakır ($CuFeS_2$) ve pirit (FeS_2) konsantresi üretilmektedir. Ancak piritin ticari açıdan sülfürik asit (H_2SO_4) üretimi dışında pek bir önemi olmadığı için ekonomik değer taşıyan mineral $CuFeS_2$'dir.

Yeraltı üretimi esnasında kazılan bölümden cevher çıkarıldıktan sonra oluşan boşluğa yeraltı suyu dolmaktadır. Bu su yeraltında düşük kotlu bölgelerde toplanıp pompalar yardımıyla dışarı atılmaktadır. Çıkarılan cevherin zenginleştirme işlemi için flotasyon uygulanmakta ve buradan da organik değeri yüksek atıksu oluşmaktadır. Çalışmada kullanılan atıksu, asitli drenaj atıksuyu ile flotasyondan çıkan suyun karıştığı havuzdan temin edilmiştir. Kazıda gelinen kayacın özelliklerine bağlı olarak zamanla su bileşimi değişkenlik göstermektedir. Çalışmada kullanılan asitli maden atıksuyunun karakteristiği aralık değerler olarak Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.6 Asitli maden drenajı atıksu karakterizasyonu

Parametre	AMD
pH	2-6
KOİ, mg/L	400-800
Sülfat (SO_4^{2-}), mg/L	2000-5000
Fe^{2+}, mg/L	1500-7000
Renk, Pt-Co	20-30

3.1.3. Diğer kullanılan kimyasallar

Hidrojen peroksit (H_2O_2): Merck markalı, sıvı halde bulunan yoğunluğu 1,13 kg/L ve %35'lik hidrojen peroksit kullanılmıştır. Fotolitik peroksidasyon uygulaması için

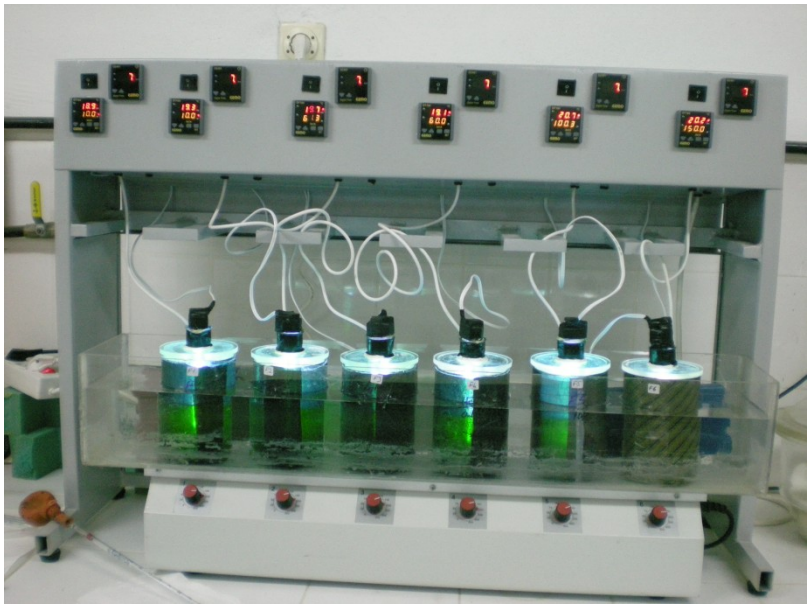
0,05 M, 0,5 M, 1 M, 2 M, 3 M, 4 M H_2O_2 dozlarında stok çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerden reaktörlere 10'ar mL eklenmiştir.

Sülfürik asit (H_2SO_4): Merck markalı, sıvı halde bulunan yoğunluğu 1,84 kg/L ve %95-97 sülfürik asit kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerini ayarlamak için 0,01-0,1 M sülfürik asit çözeltileri hazırlanmıştır.

Sodyum hidroksit (NaOH): Merck markalı, katı halde bulunan 40 g/mol olan NaOH kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerini ayarlamak için 0,1-1 M NaOH çözeltileri hazırlanmıştır.

3.1.4. UV-C aydınlatma düzeneği

Düzeneğin üzerinde her biri 9 watt'lık altı adet Fluoresan UV-C lambası (254 nm) bulunmaktadır (Şekil 3.1). Düzenek, reaktörlerin içinde bulunan lambaların çalışma sürelerini kontrol eden ve reaktör içindeki sıcaklığı ölçebilen sistem ile donatılmıştır.



Şekil 3.7 UV-C lambalı (Fluoresan) oksidasyon düzeneği

Çalışmaların gerçekleştirileceği 1 litre hacimli silindirik reaktörler özel olarak borosilikat camdan üretilmiştir. UV lambaları reaktörlere tam olarak yerleşecek şekilde kesilmiş yumuşak cam kapağa monte edilmiştir. Lambaların etrafı kuvars ceket ile kaplanmıştır. Kapak üzerinde, çözelti ekleme ve numune almaya olanak sağlayacak şekilde küçük delikler mevcuttur. Reaktörlerin karışımını düzeneğin altına yerleştirilen 6'lı manyetik karıştırıcı yapmaktadır. UV-C lambaları ısı yaydığından, reaktör sıcaklığının sabit kalmasını sağlamak amacıyla reaktörler bir su banyosuna yerleştirilmiş ve lambalardan kaynaklanacak sıcaklık artışı önlenmiştir. Reaktörlere dış ortamdan gelebilecek herhangi bir ışık kaynağını (gün ışığı, ortam aydınlatması vs.) ve ışık yansımasını engellemek ve reaktörlerin birbirinden etkilenmelerini önlemek amacıyla reaktörlerin dış yüzeyleri siyah film ile kaplanmıştır

3.1.5. UV-A aydınlatma düzeneği

UV-A lambaları ile aydınlatma sağlanan düzenek Şekil 3.2'de görülmektedir. Düzeneğin üzerinde her biri 3 watt'lık altı adet UV-A lambası (LED: Light Emitting Diote- Işık Yayan Diyot) (395 nm) bulunmaktadır. UV-A lambaları ısı yaymadığından reaktörlerin soğutulması için su banyosuna gerek duyulmamıştır. UV-C düzeneğinde yer alan diğer bütün donanımlar UV-A düzeneğinde de yer almaktdır.



Şekil 3.8 UV-A lambalı (Led) oksidasyon düzeneği

3.2. Metotlar

3.2.1. Deneysel çalışmalar

Yapılan çalışmalar üç kısımdan oluşmaktadır;

1. KCN, $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$ ve $Fe(CN)_6^{4-}$ komplekslerinin direkt fotoliz (UV) ve fotolitik peroksidasyon (H_2O_2/UV) uygulamasının yapılması.

2. AMD'nın atıksu özelliklerinin belirlenmesi, direkt fotoliz (UV) ve fotolitik peroksidasyon (H_2O_2/UV) uygulamasının yapılması.

3. Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon uygulamalarının optimum şartları için ekonomik analizlerinin yapılması.

Çalışmanın ilk kısmını oluşturan metal siyanür ($Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$ ve $Fe(CN)_6^{4-}$) komplekslerin direkt fotolizi ve fotolitik peroksidasyonuna başlamadan önce serbest siyanürün bu uygulamalarda davranışını belirlemek amacıyla KCN çözeltisine direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon uygulamaları yapılmıştır.

Direkt fotoliz çalışmalarında pH etkisini ve optimum pH değerini belirlemek için 4 farklı pH değerinde çalışılmıştır. Asidik koşullarda HCN gaz formuna dönüşerek çözeltiden uzaklaştığı için çalışmalar çözeltinin orijinal pH değerinde olmak üzere alkali pH değerlerinde çalışılmıştır;

- KCN için çalışılan pH değerleri 9,5, 10,5, 11,5, 12,5
- $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksi için çalışılan pH değerleri 9,3, 10, 11, 12
- $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksi için çalışılan pH değerleri 9,5, 10,5, 11,5, 12,5
- $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksi için çalışılan pH değerleri 9,2, 10, 11, 12'dir.

10^{-3} M Me-CN çözeltileri hazırlanmış ve orijinal pH değeri ilk reaktörün pH değeri olacak şekilde pH değerleri 0,1-1 M NaOH çözeltisi ile ayarlanarak 500 mL Me-CN çözeltileri reaktörlere konulmuştur. Bu işlemler UV-A ve UV-C düzeneklerinde eşit şartlar sağlamak için çözelti tek seferde hazırlanmış ve

reaktörlere paylaştırılmıştır. Çözeltiler reaktörlere konulduktan sonra lambaların zaman ayarlamaları yapılmış ve lambalar çalıştırılmıştır. Başlangıçta ve belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. UV-C düzeneğinde yer alan reaktörtörleri oda sıcaklığında tutmak için su banyosundaki su kontrol edilmiştir. UV-A düzeneğindeki reaktörlerde sıcaklık artışı olmadığından sıcaklık değerleri oda sıcaklığındadır. Alınan bu numunelerde toplam CN, serbest CN, metal (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}) ve son pH değerlerine bakılmıştır.

Direkt fotoliz çalışmaları sonuçlarından pH seçimi yapıldıktan sonra fotolitik peroksidasyon çalışmasına geçilmiştir. Fotolitik peroksidasyon çalışmaları 6 farklı H_2O_2 dozunda gerçekleştirilmiştir. 10^{-3} M çözelti hazırlanarak pH değeri direkt fotolizde seçilen pH değerine ayarlanmıştır. pH değeri ayarlanan çözelti reaktörlere konulmuştur. Düzenekte yer alan zaman saatlerinin ayarlaması yapılmıştır. Reaktör içindeki H_2O_2 konsantrasyonları 1, 10, 20, 40, 60 ve 80 mM olacak şekilde daha önce hazırlanan stok H_2O_2 çözeltilerinden 10'ar mL ilave edilerek lambalar çalıştırılmıştır. Başlangıçta ve belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. UV-C düzeneğindeki su banyosundaki su kontrol edilmiştir. Alınan bu numunelerde toplam CN, serbest CN, metal (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}), kalıntı H_2O_2 ve son pH değerlerine bakılmıştır. Kalıntı H_2O_2 numune alındıktan hemen sonra bakılmıştır.

Çalışmanın organik madde oksidasyonu kısmında ilk olarak bakır madeninden gelen atıksuyun özellikleri belirlenmiştir. Atıksu özellikleri olarak KOİ, SO_4^{2-}, Fe^{2+}, Renk, pH parametrelerine bakılmıştır. Direkt fotoliz uygulamasında pH etkisini ve optimum pH değerini belirlemek için 5 farklı pH (2, 4, 6, 9, 12) değerlerinde çalışılmıştır. UV-A ve UV-C düzeneklerindeki reaktörlere birer tanesi kendi pH değerinde olmak üzere farklı pH'larda 500 mL numuneler hazırlanarak konulmuştur. Başlangıçta ve belirli aralıklarla alınan numunelerde KOİ, SO_4^{2-}, Fe^{2+}, Renk, pH parametrelerine bakılmıştır. Elde edilen bulgulardan optimum pH seçilerek fotolitik peroksidasyon çalışmasına geçilmiştir.

AMD'nin özelliklerine bakıldığında Fe^{2+} metalinin olduğu ve fotolitik peroksidasyon uygulamasında H_2O_2 dozlanıp UV ışığı ile aydınlatılacağından bu

uygulamanın Foto-Fenton olarak gerçekleşeceği dikkate alınarak kritik dozlama Fe^{2+}/H_2O_2 oranı dikkate alınarak yapılmıştır. Herbir reaktörde farklı Fe^{2+}/H_2O_2 oranları olacak şekilde gerekli H_2O_2 dozlanmıştır. Bu uygulama Foto-Fenton sistemindeki karıştırma koşulları dikkate alınarak (Mahiroğlu ve ark., 2009) 1,5 dk hızlı karıştırma (400 devir/dk), 60 dk yavaş karıştırma (50 devir/dk), pH ayarlaması (7-8) ve 120 dk çökelme işlemleri uygulanmıştır. Yavaş karıştırma bittiğinde lambalar da kapatılmıştır. Reaktörlerden numuneler alınarak, KOİ, SO_4^{2-}, Renk ve Fe^{2+} analizleri yapılmıştır. Elde edilen bulgulardan optimum arıtımın hangi Fe^{2+}/H_2O_2 dozunda olduğu tesbit edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü kısmını oluşturan maliyet analizinde, yapılan direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon uygulamalarının her biri için uygun koşul seçimi yapılmış ve bunların maliyetleri çıkarılarak kıyaslanmıştır. Mali analiz, elektrik (karıştırma, aydınlatma), soğutma, kimyasal ve sarf malzeme giderleri olarak ayrı ayrı hesaplanarak m^3 atıksu için birim maliyet şeklinde çıkarılmıştır. Seçilen şartlar için toplam işletme maliyetleri kullanılarak, UV-A ve UV-C aydınlatmaların birbirleriyle kıyaslamaları yapılmış, avantajları dezavantajları açıklanmıştır.

3.2.2. Analizler ve kullanılan yöntemler

pH: SELECTA marka pH metre ile ölçülmüştür. Oksidasyon prosesleri sırasında pH kontrolü oldukça önemlidir. CN^-, pH değerleri değiştikçe değişik formlara dönüştüğünden bunun kontrolünün yapılması çalışma bütününde önemlidir.

Ağır Metaller: GBC marka SensAA model atomik absorpsiyon spektrometresinde alev başlığı ile ölçülmüştür. Çalışma kapsamındaki Me-CN komplekslerinin oksidasyon prosesleriyle parçalanmasından açığa çıkan Zn^{2+}, Cu^{2+} ve Fe^{2+} metallerinin konsantrasyon değişimlerini belirleyebilmek amacıyla ağır metal analizleri yapılmıştır.

CN^- Analizi: Skalar marka SAN^{++} model analizör ile Low Power UV Digestion

Metoduyla (TCN-LPUD) ölçülmüştür (Zheng ve ark., 2003, EPA Metod 335.3, 1983). Çalışmanın ana unsurunu oluşturan CN^- analizinin güvenilir bir yöntemle gerçekleştirilmesi önem taşımaktadır. Belirtilen bu metot serbest siyanür ile WAD Me-CN ($Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$) komplekslerinin analizi için EPA tarafından geliştirilip önerilmiş olan ve literatürde yapılmış kıyaslama çalışmalarında (Zheng ve ark., 2003) da doğruluğu ve güvenilirliği rapor edilmiş olan bir yöntemdir.

$Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksi: Low Power UV Digestion Metoduyla SAD (kuvvetli asitte parçalanabilen) Me-CN kompleksleri ($Fe(CN)_6^{4-}$) ölçülememektedir. Bu sebeple çalışma kapsamında yer alan $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksi sağlıklı bir yöntem olarak önerilen spektrofotometrik yöntemiyle ölçülmüştür (Snell ve Snell, 1949). Bu yöntemde, 2 mL numuneye (en az 0,2 mg CN^- içeren) %0,5'lik $FeSO_4$ çözeltisinden 0,5 mL eklenir ve 10 dakika karıştırılır. Karıştırılan numune 60-80 ^oC'deki su banyosunda 2-3 dakika ısıtılır. Su banyosundan alınan numeneler oda sıcaklığında soğutulduktan sonra %0,1'lik $FeCI_3$ çözeltisinden 0,15 mL eklenir ve numene asit olana kadar HCI eklenir (1/4 HCI çözeltisinden, 1 mL). Numuneler renksizleşene kadar su banyosunda ısıtılır ve oda sıcaklığında soğutulur. Numunelerin 520 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunur ve kalibrasyonla konsantrasyona çevrilir. Bu çalışmada kalibrasyon eşitliği y=0,0058x (R^2: 0,9955) olarak bulunmuştur.

Kalıntı Hidrojen Peroksit Tayini: Çözeltideki kalıntı H_2O_2 konsantrasyonu Çözelti A (5 g potasyum hidrojen fiatalat tartılarak 250 mL saf suda çözülür) ve Çözelti B (16,5 g KI, 0,5 g NaOH, 0,05 g amonyum molibdat tetrahidrat tartılarak 250 mL safsuda çözülür) çözeltileri kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir. 10 mL'lik tüpe 2,5 mL Çözelti A ve 2,5 mL Çözelti B eklenir. Numedeki peroksit konsantrasyonuna bağlı olarak 1-5 mL arasında numune ilave edilir ve 10 mL'ye safsu ile tamamlanır. 352 nm dalga boyunda absorbans değeri okunur. Bu çalışmada absorbansın konsantrasyona dönüştürülmesi için yapılan kalibrasyon deneylerinden eğrinin denklemi y= 0,00955x (R^2: 0,9996) olarak bulunmuştur.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ): Organik madde miktarının ve değişimlerinin belirlenmesi için Open-Reflux Titrimetrik Yöntemi (Standard Metot No:5220 B) ile KOİ analizi yapılmıştır (APHA, AWWA, WEF, 2005).

Renk (Pt-Co): HACH marka DR 4000 U model direkt okumalı spektrofotometre ile belirlenmiştir (Standard Metot No:2120 C). Okumalar süpernatan kısımdan alınan numunelerde yapılmıştır. Renk parametresinin kontrolü için Abs455 değerine de bakılmıştır (APHA, AWWA, WEF, 2005).

Sülfat: 4500-SO_4^{2-} E Türbidimetrik metotla ölçülmüştür (APHA, AWWA, WEF, 2005).

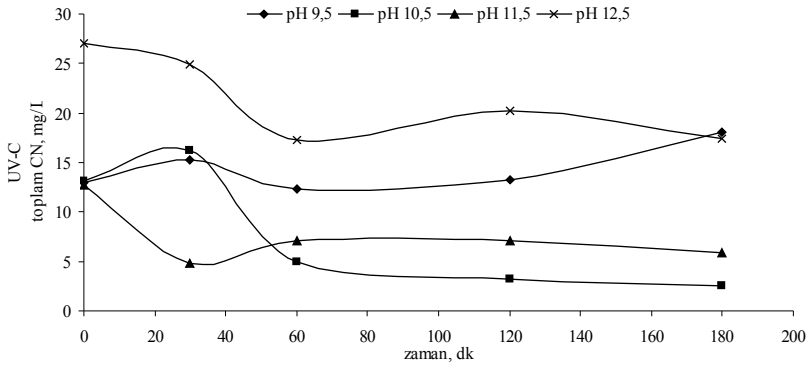
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. KCN'ün Fotolitik Oksidasyonu ve Peroksidasyonu

Siyanür bileşiklerinin gruplandırılmasına bakıldığında KCN, basit bileşikler içinde yer alan kolay çözünebilen bileşikler grubuna girmektedir. KCN, suda çözündüğünde K^+ ve CN^- olarak iyonize olur. Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon çalışmalarında inorganik kirletici olarak CN^- giderimini incelemek ve komplekslerin parçalanması sonucunda açığa çıkan serbest CN^-'ün davranışı hakkında fikir sahibi olunması için KCN ile çalışmalara başlanılmıştır.

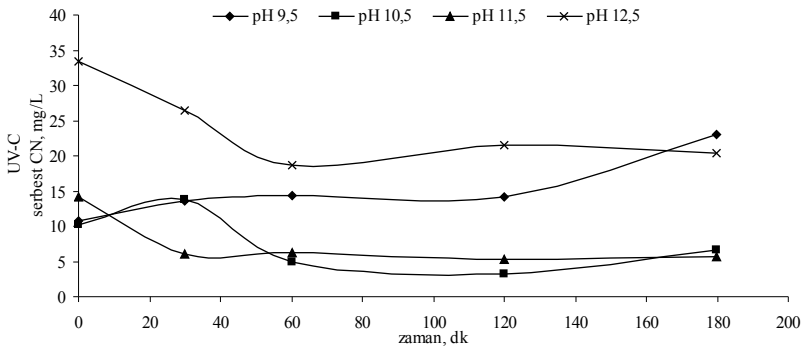
4.1.1. KCN'ün direkt fotolizi (UV)

KCN'ün UV-C ışıkta 540 dk boyunca yapılan direkt fotoliz çalışmalarının 180 dk'ya kadar olan siyanür bulguları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir. 180 dk sonra dikkate değer bir giderim sağlanmadığından verilerin ayrıntılı görülebilmesi için 180 dk'ya kadar grafikler verilmiştir. Bulguların geneline bakıldığında en çok giderim sağlanan pH değerinin 10,5 olduğu görülmektedir. pH 9,5 ve 10,5'de UV-C ışık altında, siyanür değerleri artmış gibi görülmektedir. Ancak direkt fotolize devam ediliğinde siyanat 120 dk sonra son değerine ulaşmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.9 KCN'ün UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

120 dk sonunda toplam ve serbest CN giderimi UV-C uygulamasında pH 10,5 değerinde diğer pH'lara kıyasla daha fazladır ve 120 dk sonunda (Şekil 4.1) toplam CN bazında %76 giderim verimi elde edilmiştir. Aynı reaktör için serbest CN bazında %70 giderim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.10 KCN'ün UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

Siyanürün (CN^-) direkt fotoliz uygulamasında oluşan tek oksijen radikali ($^\bullet O$) veya hidroksil radikali ($^\bullet OH$) tarafından oksitlenerek siyanata dönüşmektedir. Oluşan siyanat ortamda fazla hidroksil radikalleri ile tekrar reaksiyona girerek zararsız son ürün bikarbonat, nitrit veya nitrat olarak çıkmaktadır.

$$CN^- + {}^\bullet O \rightarrow CNO^- \qquad [4.1]$$

veya

$$CN^- + {}^\bullet OH \rightarrow CNO^- \qquad [4.2]$$

$$CNO^- + 6{}^\bullet OH \rightarrow HCO_3^- + NO_2^- + 2H_2O + H^+ \qquad [4.3]$$

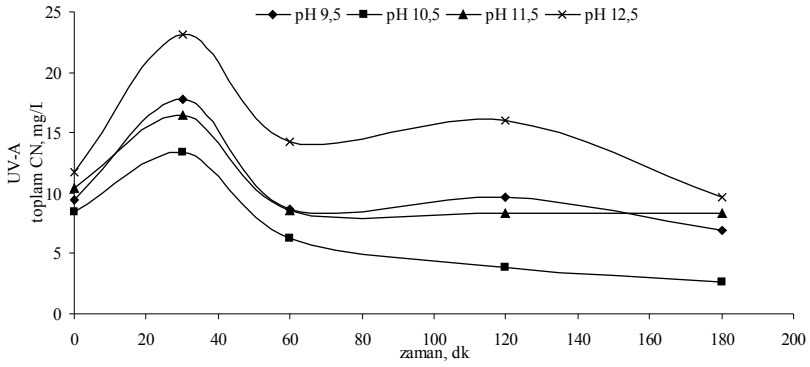
veya

$$CNO^- + 8{}^\bullet OH \rightarrow HCO_3^- + NO_3^- + 2H_2O + H^+ \qquad [4.4]$$

Siyanürün siyanata oksitlenme hızı, siyanatın son ürünlere oksitlenme hızından çok hızlı olmaktadır. Bu sebeple ortamdaki siyanür başlangıç konsantrasyonun daha yüksek değerlerde görülebilmektedir (Sarla ve ark., 2004). Siyanatın son ürünlere

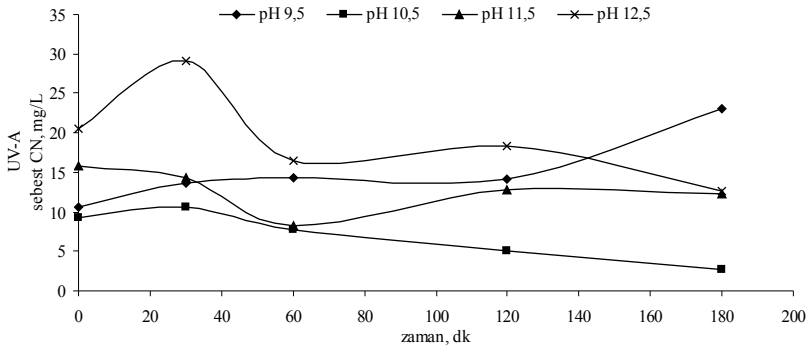
oksitlenmesi ve ortamda yeteri kadar hidroksil radikali olması için uzun süre UV ışığına maruz bırakılması gerekmektedir. Denklem 4.3 veya 4.4'de açığa çıkan H^+ iyonu ortamın pH değerinin düşmesine neden olmaktadır.

UV-A ışığında, farklı pH değerlerinde toplam ve serbest CN'ün zamanla değişimi Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Reaktörlerin 180 dk çalışmasının geneline bakıldığında toplam ve serbest CN önce yükselmenin ardından azalarak nihai değere ulaşılmıştır. Buradaki yükselmenin sebebi oksitlenen siyanatı analizörün okumasından dolayı kaynaklanmaktadır. UV-C ışığında olduğu gibi burada da pH 10,5 değerinde en fazla giderim sağlanmıştır (Şekil 4.3-4.4). UV-A ışığında pH=10,5 olan reaktörün 180 dk reaksiyon süresi sonunda toplam CN'de %69 (Şekil 4.3), serbest CN'de %70 (Şekil 4.4) giderim verimi elde edilmiştir.

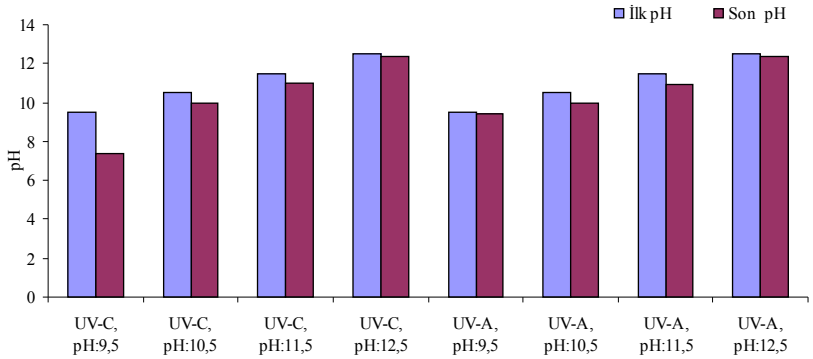


Şekil 4.11 KCN'ün UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

KCN'ün UV-A ve UV-C ışık ile yapılan çalışmalarında ortak olarak pH=10,5 değerinde minimum siyanür konsantrasyonları elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda reaktörlerin son pH değerleri Şekil 4.5'de verilmiştir. UV-C ışığında siyanatın denklem 4.3 veya 4.4 uyarınca oksidasyonu sonucunda açığa çıkan H^+ iyonu etkisiyle pH değerlerinin UV-A ışığına kıyasla daha fazla düştüğü görülmektedir. pH 12'de ise açığa çıkan H^+ iyonunun son pH değerlerini fazla düşüremediği görülmektedir.



Şekil 4.12 KCN'ün UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 4.13 KCN'ün UV-A ve UV-C direkt fotolizinde pH değişimi

4.1.2. KCN'ün fotolitik peroksidasyonu (H_2O_2/UV)

Direkt fotoliz uygulamasında en fazla giderimi sağlayan pH değeri 10,5 olarak tespit edildiğinden Fotolitik Peroksidasyon çalışması bu pH değerinde yapılmıştır.

UV-C ışık ile yapılan fotolitik peroksidasyon çalışmalarınında siyanürün farklı peroksit konsantrasyonlarında zamanla değişimi Şekil 4.6-4.7'de verilmiştir. Çalışmalarda H_2O_2 dozu olarak 40, 60, 80 mM değerleri de kullanılmıştır. Ancak

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi 1, 10 ve 20 mM dozlarında 120 dakikada tüm peroksit tüketilirken, yüksek dozlarda suda fazla miktarda peroksit kalmıştır. Bu sebeple yüksek dozların bulguları Şekil 4.6-4.8'de verilmemiştir. Hidrojen peroksitin fazla olması durumlarında 2.52-2.56 nolu denklemler sonucunda radikal oluşumunun ters yönde olduğu bildirilmiştir (Sarla ve ark., 2005) ve çıkan bulguların da bunu desteklediği görülmüştür. Denklem 4.6'ya göre hidroksil radikalleri birleşerek hidrojen peroksiti oluşturmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan CN^-'ü oksitleyecek radikal ortamdan ayrıldığı için siyanür değeri yüksek okunmaktadır. Denklem 4.8 gerçekleştiğinde ise oluşan $O_2^{\bullet}$ radikali CN^-'ü oksitlemekte ve H^+ iyonları ise ortam pH'nın düşmesine neden olmaktadır.

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad [4.5]$$

$${}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \quad [4.6]$$

$$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad [4.7]$$

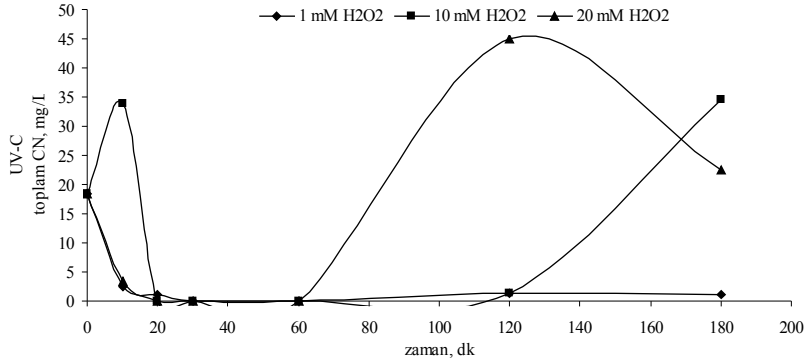
$${}^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow O_2^{\bullet} + H^+ + H_2O \quad [4.8]$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow O_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH + H_2O \quad [4.9]$$

UV-C ışık altında fotolitik peroksidasyonda Şekil 4.6'da görüldüğü gibi 60 dk sonunda farklı H_2O_2 dozlarında siyanürün tamamına yakınının giderildiği görülmektedir. 60 dk sonra 10 ve 20 mM H_2O_2 dozlarında siyanürün başlangıç değerinin üzerine çıktığı görülmektedir. 1 mM H_2O_2 dozunda ise siyanür değerinin minimum son değere ulaştığı görülmektedir. UV-C ışık ile yapılan çalışmada 1 mM H_2O_2 dozunda, 20 dk sonunda siyanür giderim veriminin %94 olduğu tesbit edilmiştir.

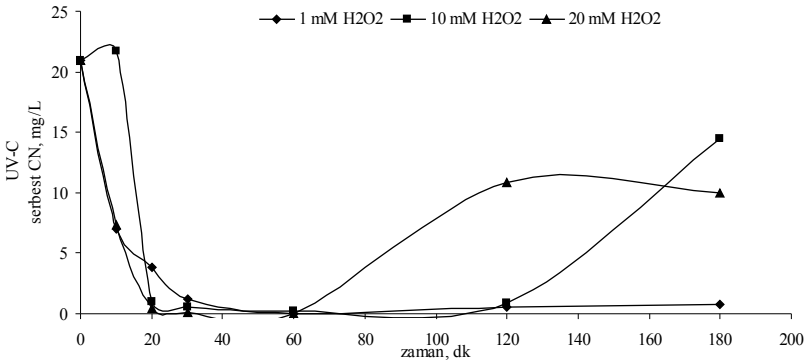
Yüksek H_2O_2 dozlarında 60 dk sonra siyanatın oluştuğu ve başlangıç değerinden daha yüksek CN^- okunduğu görülmektedir. Bu durum Sarla ve ark., (2005) tarafından yapılan çalışmada elde edilen bulgularla paraleldir. Sarla ve ark., (2005)'nın yaptığı çalışmada siyanür giderimi olurken, buna paralel olarak siyanat değerinin başlangıç anındaki siyanür değerinden daha yüksek değerlere ulaştığı bildirilmektedir. Çalışmadaki siyanür değerlerinin pik yapma nedeni olarak da

siyanatın oluşması ve analizörün siyanatı okuyarak başlangıç siyanür değerinden daha yüksek değerler görülmektedir.



Şekil 4.14 KCN'ün UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

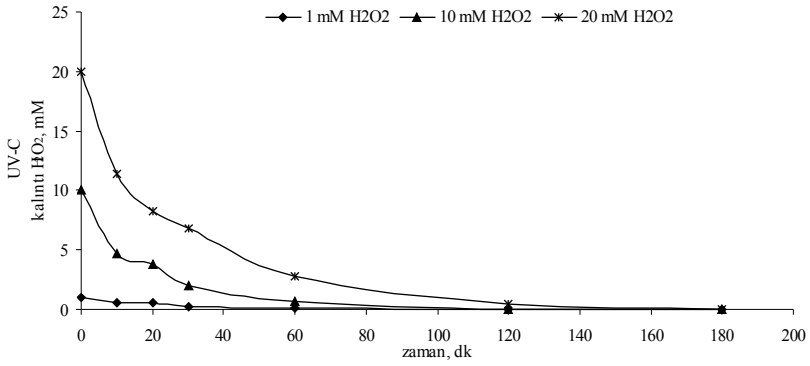
UV-C ışığın serbest CN bulguları, toplam siyanür bulgularıyla paraleldir (Şekil 4.7). 1 mM H_2O_2 koşullarında serbest CN giderimin %82 olduğu tesbit edilmiştir.



Şekil 4.15 KCN'ün UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

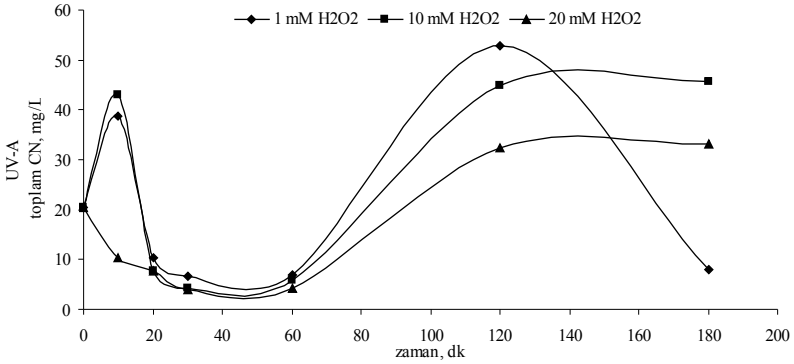
UV-C ışık altında en uygun doz olan 1 mM H_2O_2'in 20 dk sonunda kalıntı peroksit değeri 0,563 mM olarak bulunmuştur (Şekil 4.8). Bu değer 60 dk sonunda sıfırlanmaktadır. UV-C ışığı altında sadece fotolitik oksidasyon uygulandığında 120

dk aydınlatma süresi en iyi sonucu vermişken, 1 mM H_2O_2 ile bu süre 20 dk'ya kısaltılmıştır ki çok düşük dozda kimyasalla sürecin %17 oranında kısalması ekonomik açıdan önemli bir bulgudur.



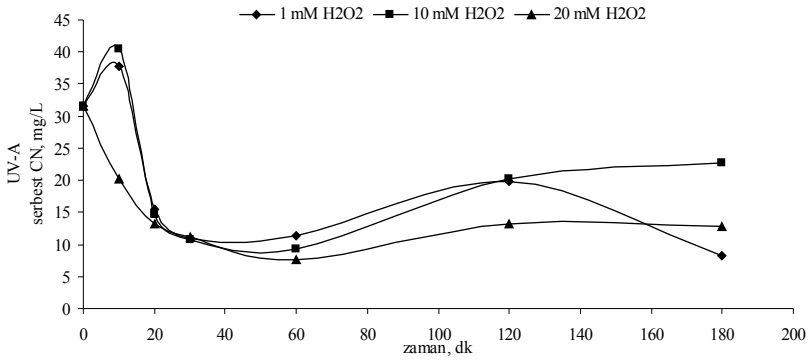
Şekil 4.16 KCN'ün UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında kalıntı H_2O_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi

UV-A ışık ile yapılan çalışmalarda siyanür bulguları Şekil 4.9-4.10'da verilmiştir. UV-A ışık ile elde bulguların UV-C ışıkda elde edilen bulgularla paralel olduğu görülmektedir. Fakat UV-C ışıkda olduğu gibi siyanürün tamamına yakınının UV-A ışıkta giderilmediği görülmüştür. UV-A ışık ile yapılan çalışmada en fazla siyanür giderimi 1 mM H_2O_2 dozunda, 30 dk sonunda %68 oranında sağlanabilmiştir (Şekil 4.9). UV-A ışıkda da siyanatın oluşmasından dolayı başlangıç CN^- değerinden daha yüksek değerlerin okunduğu görülmektedir.



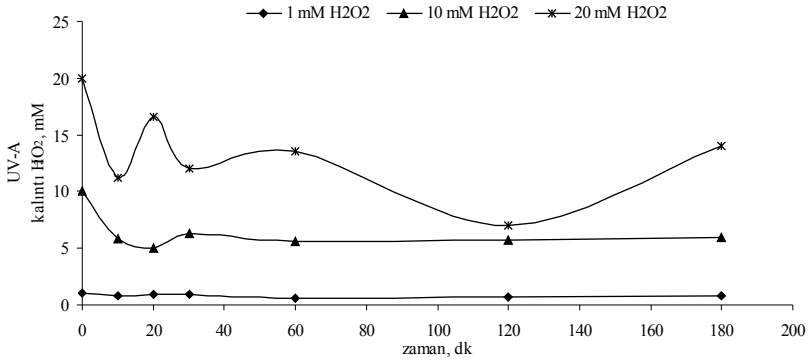
Şekil 4.17 KCN'ün UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

UV-A ışık altında serbest siyanür giderim veriminin %65'e kadar çıktığı tesbit edilmiştir. Şekil 4.10'da serbest siyanürün minimum değeri, 60 dakika'da 20 mM H_2O_2 dozunda görülmüştür. Fakat bu noktadaki kalıntı H_2O_2 miktarının yüksek olması ve optimum arıtım şartındaki serbest siyanür verimi (%65) arasında %5'lik fark olmasından dolayı ekonomik olarak uygun olmadığı görülmüştür.



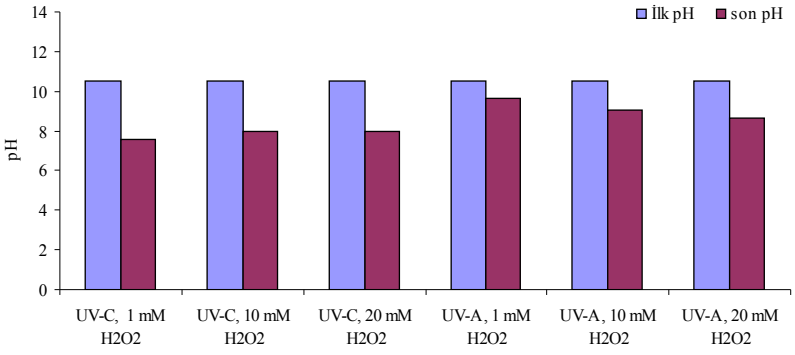
Şekil 4.18 KCN'ün UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

UV-A ışığın farklı H_2O_2 dozlarında, kalıntı hidrojen peroksitin zamanla değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Özellikle 1 mM ve 10 mM H_2O_2 dozlarında 60 dk sonra değişimin olmadığı görülmektedir. Seçilen doz ve sürede kalıntı hidrojen peroksitin 0,936 mM olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.19 KCN'ün UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında kalıntı H_2O_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi

KCN'ün UV-A ve UV-C ışık ile fotolitik peroksidasyon denemelerinde reaktörlerdeki pH değişimleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Yapılan bütün denemelerde reaktörlerin pH'larında azalma olduğu görülmektedir. Fakat UV-C ışığı ile yapılan denemelerdeki farkın daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun da reaksiyonlar sonucunda meydana gelen H^+ iyonundan kaynakladığı bilinmektedir.

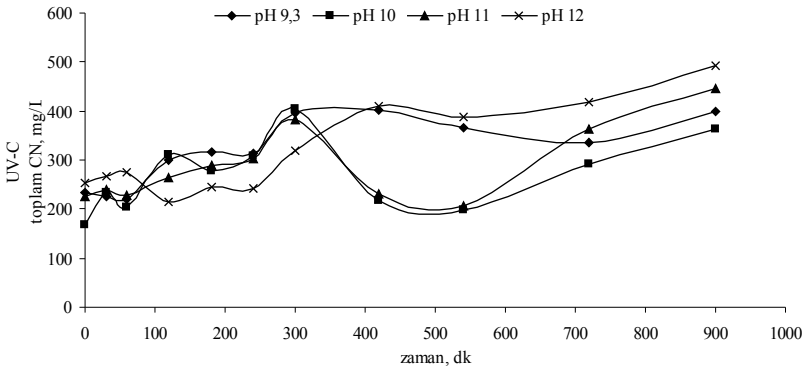


Şekil 4.20 KCN'ün UV-A ve UV-C fotolitik peroksidasyonunda pH değişimi

4.2. $Zn(CN)_4^{2-}$ Kompleksinin Fotolitik Oksidasyonu ve Peroksidasyonu

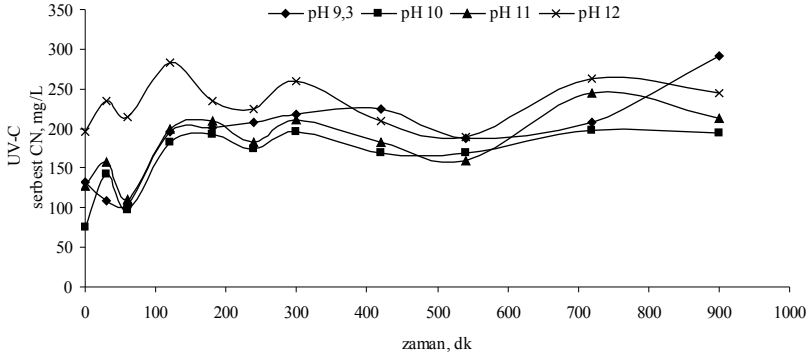
4.2.1. $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin direkt fotolizi (UV)

$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C ışık altında yapılan çalışmanın siyanür bulguları Şekil 4.13 ve 4.14'de verilmiştir. Bulgulara bakıldığında siyanür miktarının arttığı görülmekte, bu da kompleksin öncelikle iyonlarına ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Analizörün okuma prensipleriyle birlikte değerlendirildiğinde siyanür artışının kompleks iyonlara ayrıştıkça açığa çıkan serbest siyanür formlarından ileri geldiği anlaşılmakta ve ortamdaki Zn^{2+} miktarının uzun süre sabit kalması da bu durumu desteklemektedir (Şekil 4.13-4.15). Fotolizin öncelikle kompleksi parçaladığı ancak açığa çıkan siyanür gideriminin ikinci plana kaldığı görüldüğünden en iyi koşul seçiminde hem ayrışmayı ve siyanür artışını sağlayan CN^- iyonunu gidererek pH tercih edilmiştir. UV-C ışığı, $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksini en iyi pH 12'de yapısını bozarak, iyonlarına parçalamıştır (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14).



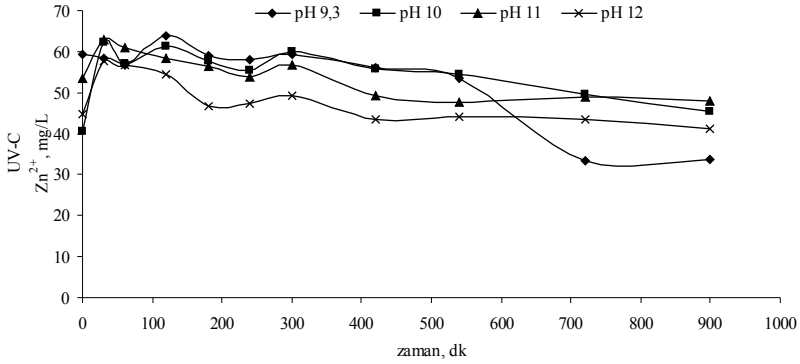
Şekil 4.21 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksi, zayıf metal siyanür kompleks sınıfında olduğundan basit siyanür bileşiklerine parçalanabileceği bilinmektedir. UV-C ışık altında bu parçalanmanın Şekil 4.14'de görüldüğü gibi çok kısa sürede gerçekleştiği serbest siyanürün artmasıyla görülmektedir. Kompleksin parçalanarak serbest siyanürün maksimum olduğu pH= 12'de 120 dk sonunda olduğu görülmüştür.



Şekil 4.22 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

Siyanür konsantrasyonları artarken, Zn^{2+} konsantrasyonları başlangıçtan bir süre sonra %20-60 azalmıştır (Şekil 4.15). Elde edilen bu giderim metalin OH^- iyonu ile metal-hidroksit [$Zn(OH)_2$] çökeleği oluşturarak çökelmesinden kaynaklanmaktadır. Denemelerin belli bir süresinden itibaren az da olsa reaktörlerde bulanıklık ve çökelek oluşumu gözlenmiştir.

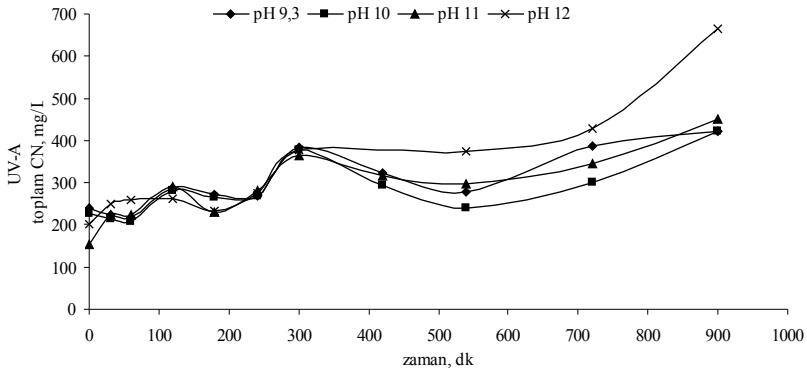


Şekil 4.23 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda Zn^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

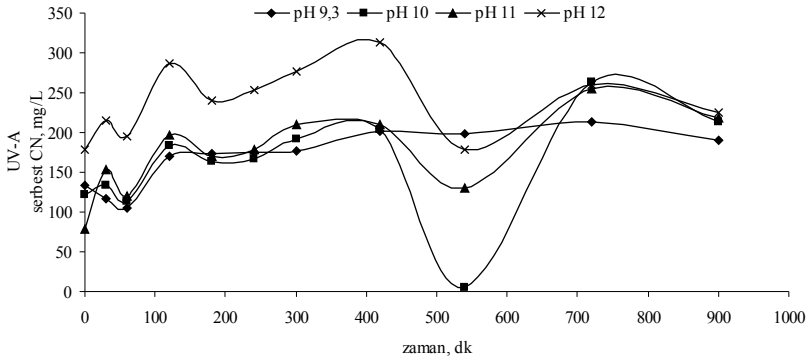
$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C ışık altında yapılan çalışmasında Şekil 4.13, 4.14, 4.15 grafiklerine göre $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksin direkt fotoliz ile yüksek

performansta arıtılamadığı görülmüştür. Ancak kompleksin metal ve siyanür olarak iyonlarına ayrıştığı ve böylece bu formların doğal, biyolojik veya kimyasal bozundurma yöntemleri ile giderimin kolaylaşabileceği düşünülmektedir.

$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A ışık altında yapılan çalışmaların siyanür bulguları Şekil 4.16 ve 4.17'de verilmiştir ve UV-C ışık ile yapılan bulgulara paraleldir. Toplam siyanürün zamanla değişiminde farklı pH'larda siyanür değişimleri birbirleriyle paraleldir. Yani $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A altında bozunmasında pH faktörü fazla etkili değildir. Buna karşılık serbest siyanürde pH=12 diğerlerinden daha fazla siyanür artışıyla sonuçlanmıştır. $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksi parçalanırken serbest siyanürün 120 dakikada en yüksek değerini aldığı görülmektedir.

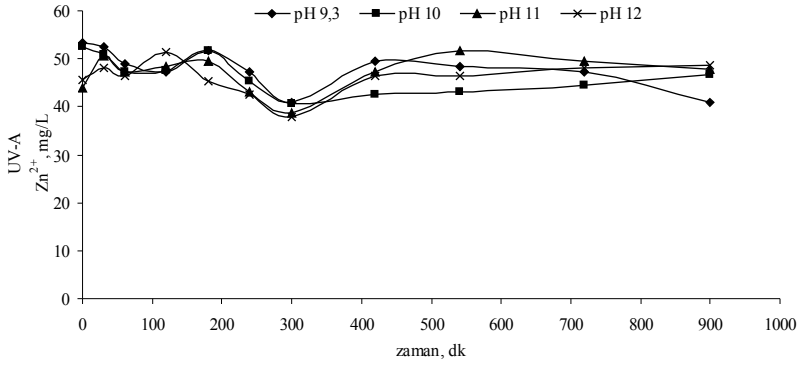


Şekil 4.24 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi



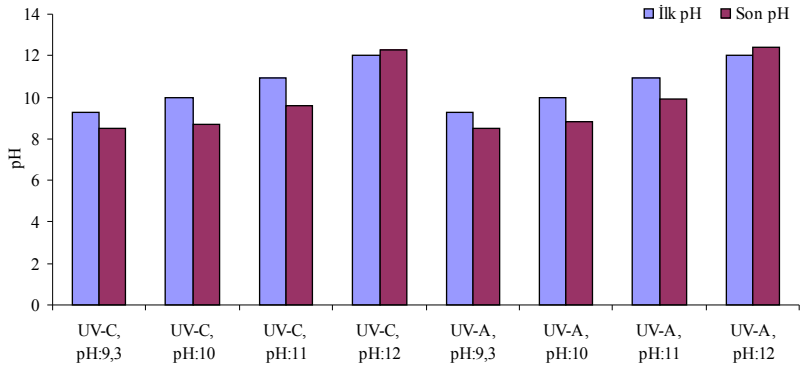
Şekil 4.25 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A ışık altında parçalanması sonucu açığa çıkan metal iyonu, %8-15 ortamdan uzaklaşmıştır (Şekil 4.18). Metalde dikkate değer, sistematik bir giderim olmadığından ve 300 dk sonunda metal değeri minimum düzeyde gözlendiğinden bu süre üzerinde durulmuştur. Şekil 4.16'da aynı sürede toplam siyanürün maksimum olduğu görülmektedir. $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A altında direkt fotoliz ile parçalanması için gerekli olan süre 300 dk olarak seçilmiştir



Şekil 4.26 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda Zn^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

UV-A ve UV-C ışık altında $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin direkt fotolizinde farklı pH'larda çalışılan reaktörlerin ilk pH ve son pH değerleri Şekil 4.19'da görülmektedir. Denklem 2.50-2.55'de açığa çıkan H^+ iyonunun yüksek pH'da tamponlama kapasitesinin fazla olmasından dolayı pH'ı düşürmemiştir.



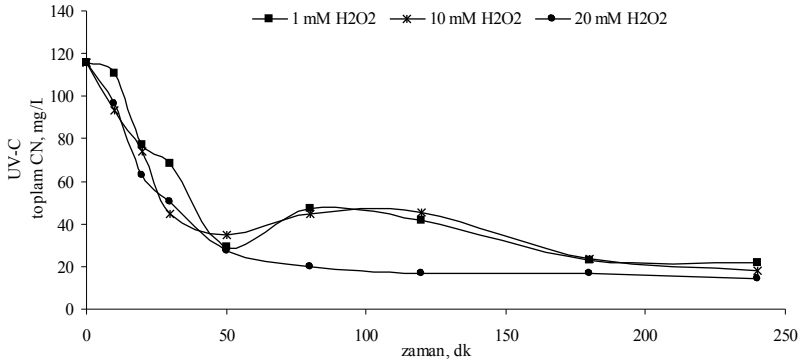
Şekil 4.27 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A ve UV-C direk fotolizinde pH değişimi

$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A ve UV-C ışıkları ile yapılan direkt fotoliz uygulamasında siyanür değerlerinin arttığı görülmüş ve kompleksin iyonlarına ayrıldığı sonucuna varılmıştır. UV-A ve UV-C ışık için sırasıyla 120 ve 300 dk bekleme süresinin önerilmesi ve fotolitik peroksidasyon çalışmasında pH=12 ortamında çalışılmasına karar verilmiştir.

4.2.2. $Zn(CN)_4^{-2}$ kompleksinin fotolitik peroksidasyonu (H_2O_2/UV)

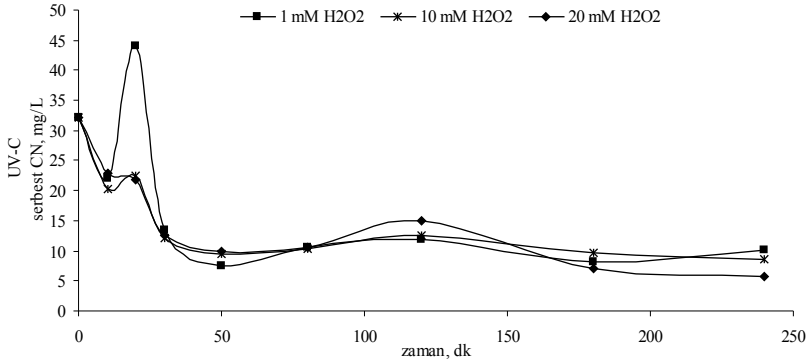
$Zn(CN)_4^{-2}$ kompleksinin direkt fotoliz uygulamasında, kompleksin parçalanarak iyonlarına ayrıldığı, parçalanmanın en iyi olduğu ortam pH=12 olarak belirlenmişti. Bu nedenle fotolitik peroksidasyon çalışması pH=12'de yapılmıştır. 1 ile 80 mM arası peroksit dozlarında yapılan çalışmada 1, 10 ve 20 mM için toplam siyanürün zamanla değişimi Şekil 4.20'de verilmiştir. 20 mM H_2O_2 dozunda, 80 dakikadan sonra toplam siyanür değerinin sabitlendiği görülmektedir. Ekonomik açıdan en kısa süre önemli olduğundan önerilen koşul 20 mM H_2O_2 dozunda, 80

dakika seçilmiştir. Bu durumdaki toplam siyanür değeri 116 mg/L'den yaklaşık 20 mg/L'ye kadar düşerek %83'lük giderim verimi elde edilmiştir. Fotolitik oksidasyonda kompleks sadece iyonlarına parçalanırken peroksitin varlığında ayrışma hızlanmış ve siyanür giderimi de sağlanmıştır.



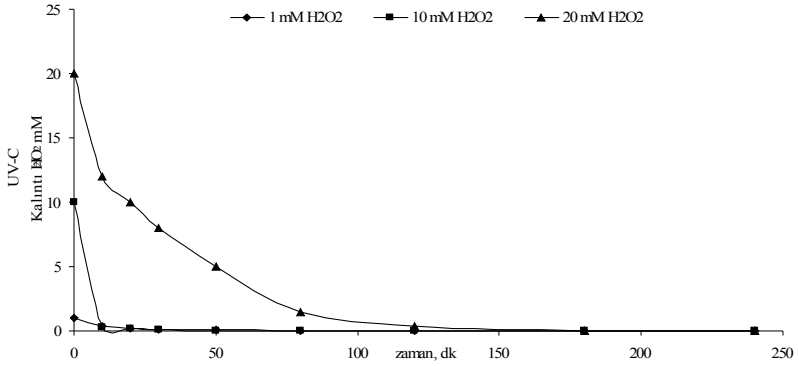
Şekil 4.28 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Zn(CN)_4^{-2}$ kompleksinin farklı peroksit dozlarında serbest siyanür değişimleri birbirine çok yakın değerlerde paralellik göstermektedir (Şekil 4.21). 80 dakika sonunda farklı peroksit dozlarında serbest siyanürlerin eşit olduğu görülmektedir. Serbest siyanür 80 dakika sonunda %68'lik giderim ile yaklaşık 9 mg/L değerine düşmüştür. Aslında serbest siyanür gideriminin nihai değerine ulaşmak için 50 dk yeterli görünse de toplam siyanür esas alındığında bunun bir önemi kalmamaktadır.



Şekil 4.29 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

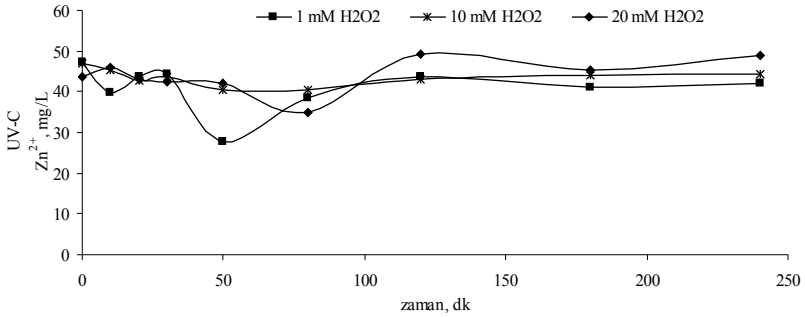
UV-C ışık ile yapılan fotolitik peroksidasyon çalışmasında kalıntı hidrojen peroksitin zamanla değişimi Şekil 4.22'de verilmiştir. Düşük H_2O_2 dozlarının 10 dakikada tükendiği ve siyanürü tamamen okside edemediği buna karşılık 10 mM dozun tamamen tükenmesinin 2-3 saat bulduğu gözlenmiştir. 20 mM H_2O_2 dozunda 80 dakika sonunda 1,416 mM kalıntı peroksit kaldığı tesbit edilmiştir.



Şekil 4.30 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında kalıntı H_2O_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi

UV-C ışık ile yapılan çalışmada çinkonun zamanla değişimi Şekil 4.23'de verilmiştir. Çinkonun en fazla %20 ortamdan uzaklaştığı görülmektedir. Deney

sonunda reaktörlerin tabanında çökeleğin meydana geldiğinin görülmesi metalin $Zn(OH)_2$ olarak çökeldiğini göstermektedir.

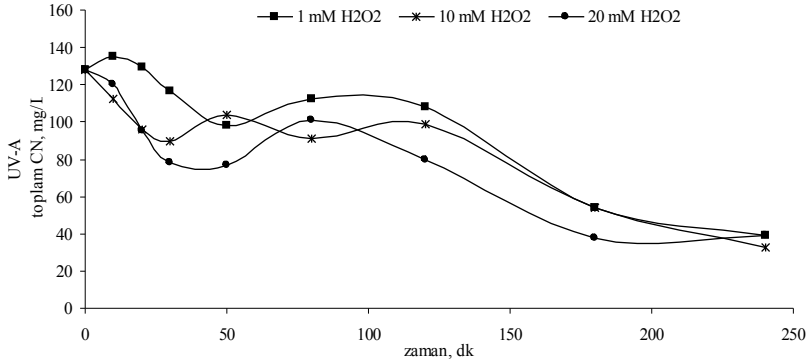


Şekil 4.31 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında Zn^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-C ışık altında fotolitik peroksidasyon çalışmasında optimum koşul olarak;

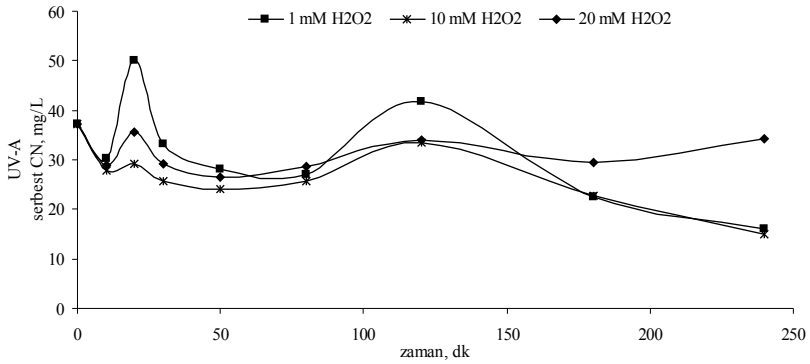
- pH= 12
- H_2O_2 dozu= 20 mM
- Reaksiyon süresi= 80 dk
- Giderim verimleri= %83 (toplam CN), %68 (serbest CN) elde edilmiştir.

$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A ışık altında fotolitik peroksidasyonunda farklı peroksit dozlarında toplam siyanürün zamanla değişimi Şekil 4.24'de yer almaktadır. Grafiğin geneline bakıldığında toplam siyanürün minimum değerine 180 dk sonunda 20 mM H_2O_2 dozunda % 71 giderim verimiyle ulaşıldığına karar verilmiştir. Diğer H_2O_2 dozlarında da uzun süre sonra, elde edilen giderim verimine (%71) çok yakın verimler elde edilmiş olsa da reaksiyon süresinin uzamasından dolayı maliyetin artacağı unutulmamalıdır.



Şekil 4.32 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

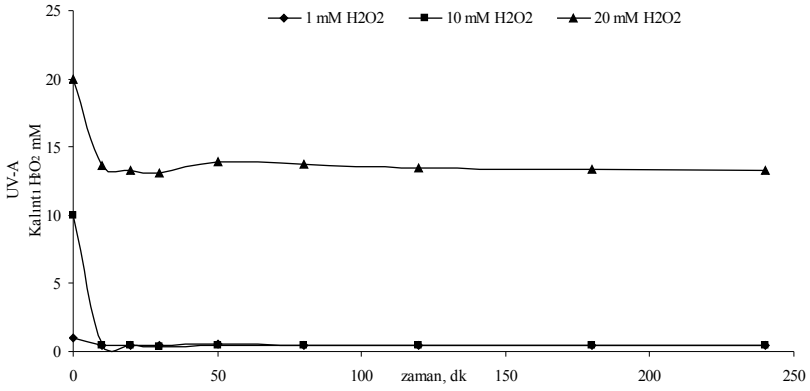
UV-A ışıkta toplam siyanürde önemli giderim sağlanırken, serbest siyanürde gideriminin %20'yi aşmadığı görülmüştür (Şekil 4.31). Bu da oksidasyonda kompleksin ayrışmasından sonra oluşan siyanür ara ürünlerinin serbest siyanürden önce oksitlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.33 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

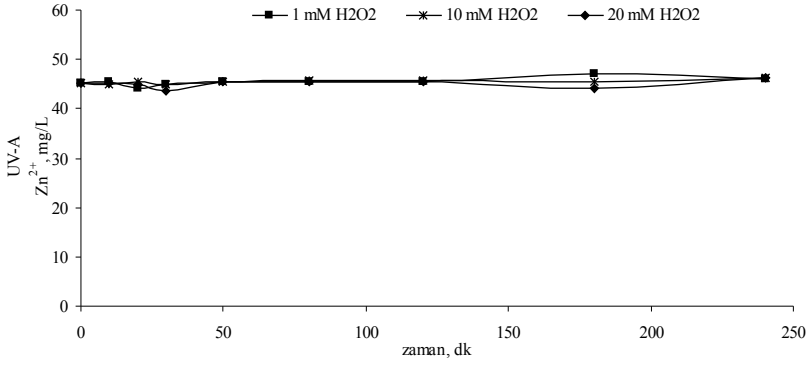
UV-A ışıkta kalıntı hidrojen peroksitin zamanla değişimi Şekil 4.26'da verilmiştir. Hidrojen peroksit ilk 10 dakikada tüketilmeye başlamış ve sonra sabitlenmiştir (Şekil 4.26). İlk 10 dakika içinde yeteri kadar $^{\bullet}OH$ üretilip reaksiyon

süresi boyunca bu radikallerin siyanür ile reaksiyona girdiği hidrojen peroksitin sabitlenmesinden anlaşılmaktadır. UV-A ışıkta 180 dk reaksiyon sonunda kalıntı hidrojen peroksit 13,3 mM olduğu görülmüştür.



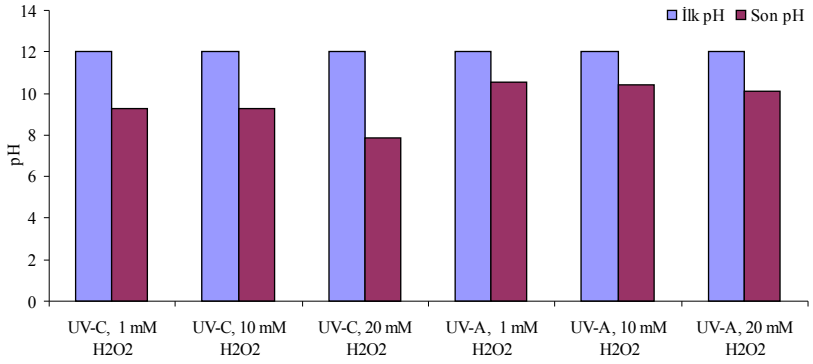
Şekil 4.34 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında kalıntı H_2O_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi

Siyanür giderimine karşın reaktörde Zn^{2+} konsantrasyonunda önemli bir değişmenin olmadığı görülmüştür (Şekil 4.33). Bu değişme metal hidroksit çökeleğinin oluşmadığını göstermektedir. Peroksit varlığında UV-A ışınlarının siyanürde daha etkin olması ve UV-C'deki gibi az da olsa metal çökeleği oluşturmaması kalıntı peroksitin fazlalığının da bir açıklaması olabilmektedir.



Şekil 4.35 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında Zn^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin Fotolitik peroksidasyon uygulaması sonunda UV-C ve UV-A ışıklarındaki reaktörlerin pH değişimleri Şekil 4.28'de verilmiştir. UV-C ışıkta yapılan çalışmalarda pH değişim farkı fazla iken UV-A ışıktakilerdeki fark azdır. Buda ışığın dalga boyunun etkisiyle meydana gelen reaksiyonlardaki (denklem 2.55-2.56) H^+ iyonunun UV-C ışıkta fazla olduğunu göstermektedir.

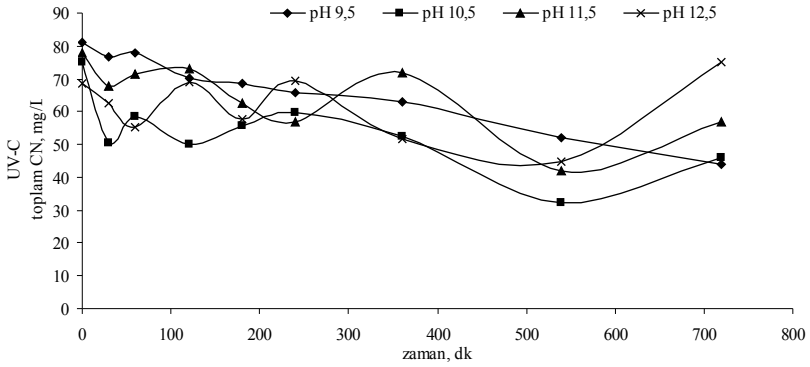


Şekil 4.36 $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin UV-A ve UV-C fotolitik peroksidasyonunda pH değişimi

4.3. $Cu(CN)_3^{2-}$ Kompleksinin Fotolitik Oksidasyonu ve Peroksidasyonu

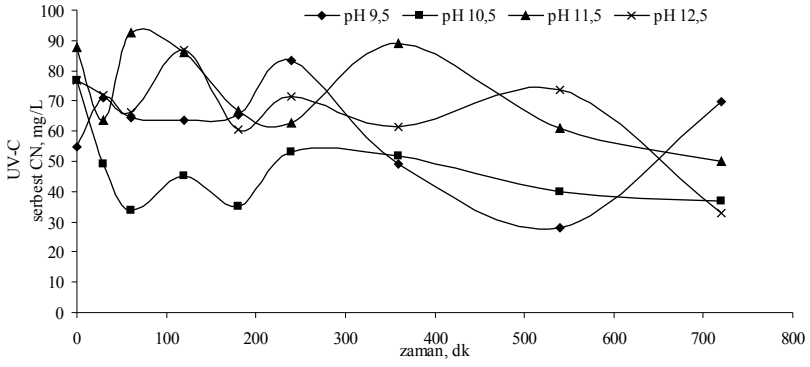
4.3.1. $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin direkt fotolizi (UV)

$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C ışık altında direkt fotolizi sonucu oluşan siyanür bulguları Şekil 4.29 ve 4.30'da verilmiştir. Farklı pH'larda toplam siyanürün zamanla değişim bulgusuna bakıldığında 540 dakika sonunda pH:10,5'da siyanür konsantrasyonun en düşük değere ulaştığı görülmektedir. UV-C ışık ile direkt fotoliz çalışması için pH=10,5'da 540 dakika sonunda toplam siyanürde %57 giderim sağlanmıştır.



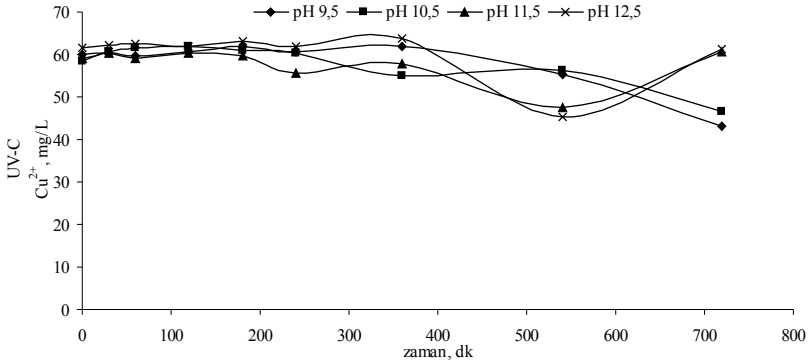
Şekil 4.37 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

540 dakikada pH 10,5'da serbest siyanürün ise %48 olarak giderildiği görülmektedir (Şekil 4.30). Serbest siyanürde toplamdaki kadar istikrarlı bir azalma görülmemiş, salınımlar daha baskın gelmiştir. $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinde olduğu gibi burada da kompleksin parçalanması ile oluşan siyanür bileşiklerinin de giderilebildiği gözlenmiştir. Burada UV-C ışığın etkisiyle oluşan hidroksil ($^{\bullet}OH$) ve tek oksijen radikali ($^{\bullet}O$) tarafından giderim sağlanmaktadır.



Şekil 4.38 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksi UV-C ışığı altında parçalanarak toplam ve serbest siyanürlerin giderimleri daha hızlı gerçekleşirken, Cu^{2+} başlangıçta yavaş da olsa gideriminin olduğu görülmektedir (Şekil 4.31). UV-C aydınlatmanın başlatılmasından yaklaşık 240 dakika sonra reaktörlerde çökelekler gözlenmeye başlamıştır. Zamanla değişen pH değerlerinde bu çökeleklerin oluşup çözüünmesi söz konusu olduğundan Cu^{2+} değerlerinde salınımlar olmuştur. Bu gözlemler Şekil 4.31'deki Cu^{2+} azalmasına paralel olduğundan $Cu(OH)_2$ çökelekleri ile metalin sudan ayrıldığı söylenebilmektedir.



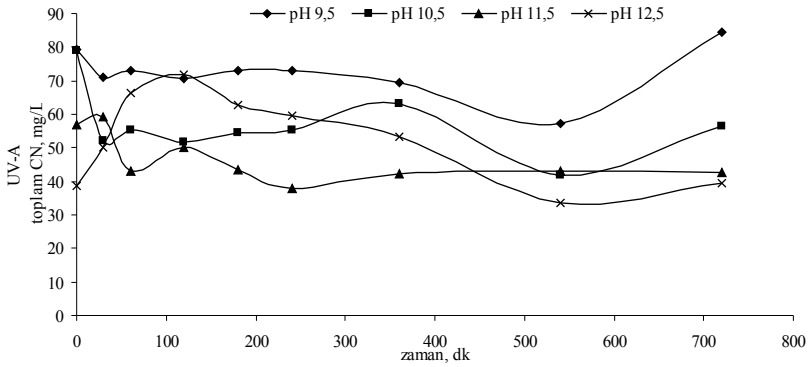
Şekil 4.39 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda Cu^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C ışık ile direkt fotolizinde optimum arıtım koşulları olarak;

- pH= 10,5
- Reaksiyon süresi= 540 dk
- Giderim verimleri= %57 (toplam CN), %48 (serbest CN) tesbit edilmiştir.

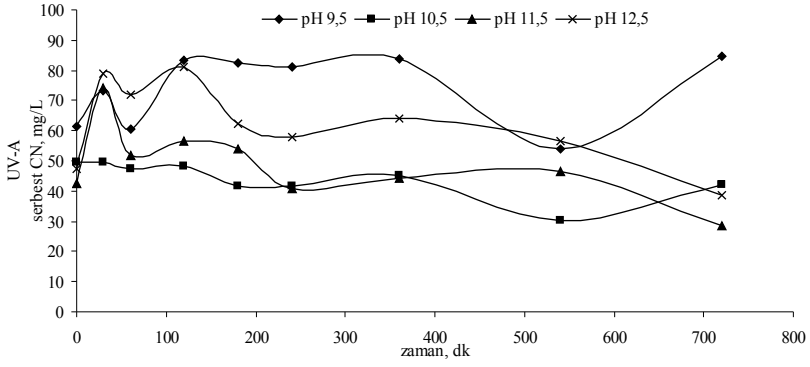
$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A ışık altında direkt fotoliz çalışmasında farklı pH'larda elde edilen siyanür bulguları Şekil 4.32 ve 4.33'de verilmiştir. Şekil 4.32'nin geneline bakıldığında çok yüksek düzeyde toplam siyanür giderimi sağlanmadığı görülmektedir. 540 dakika sonunda pH 10,5, 11,5 ve 12,5'da nisbeten daha yüksek değerlere ulaşılmıştır. Çözeltinin orijinal pH'ı 10,5 olduğundan diğer iki

değeri sağlamak için ilave kimyasal maliyeti söz konusu olacağından UV-A altında fotolizde pH 10,5 tercih edilmiştir. Bu koşulda ulaşılan toplam siyanür verimi %47 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.40 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

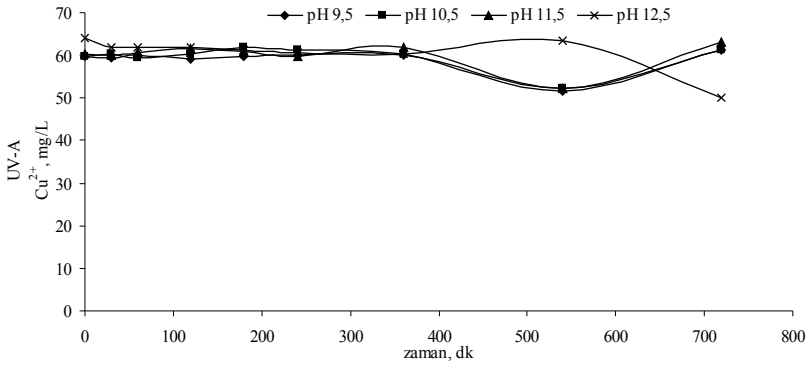
Serbest siyanürün zamanla değişim grafiğine bakıldığında aynı pH'da 540 dakika sonunda %38 verim elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.33). Toplam ve serbest siyanürlerde salınımların olduğu görülmektedir. Siyanür değerlerinde azalmanın fazla olmadığı gibi görünsede kompleksin ayrışmasının sağlandığı görülmektedir.



Şekil 4.41 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

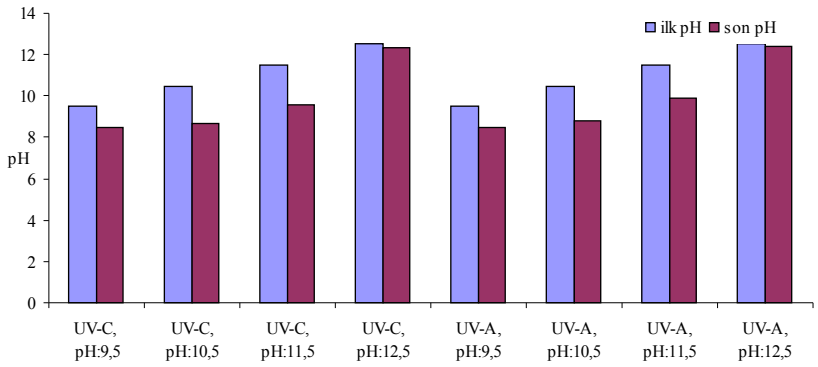
500 dakikaya kadar siyanürlerde salınımlar olurken, metal değerinde değişimin olmadığı görülmektedir. Buda 500 dakikaya kadar kompleksin parçalanarak iyonlarına ayrıldığı ve 540 dakikada siyanürün nihai değerine ulaştığı ve metalin $Cu(OH)_2$ olarak çökeldiği görülmüştür. Serbest siyanür 49 mg/L'den 30 mg/L'ye kadar düşmüştür. Siyanürün oksidasyonunda bakır metalinin katalizör etkisinin olduğu literatürde belirtilmiş (Sarla ve ark., 2004) ve buna yönelik çalışmalarla çıkan sonuçların paralellik gösterdiği bulunmuştur.

$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A ışığı altında toplam ve serbest siyanür giderimi sağlanırken, 540 dk sonunda Cu^{2+} ise %12 oranında ortamdan uzaklaştığı görülmektedir (Şekil 4.34). Metalin ilk 500 dakikada giderimin olmadığı kompleksin parçalandığını ve daha sonra metal hidroksit çökeleği olarak metalin ortamdan ayrıldığı görülmüştür.



Şekil 4.42 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda Cu^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A ve UV-C ışık ile direkt fotoliz uygulamalarında pH değişimleri Şekil 4.35'de verilmiştir. UV ışık etkisiyle oluşan reaksiyonlar (denklem 2.50-2.51) sonunda pH'ın düşmesi bütün uygulamalarda görülmektedir. $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksi için seçilen optimum şart için son pH değeride çıkış standart değerleri arasında olduğundan ekstra nötralizasyon yapılmasına gerek olmadığı görülmüştür.



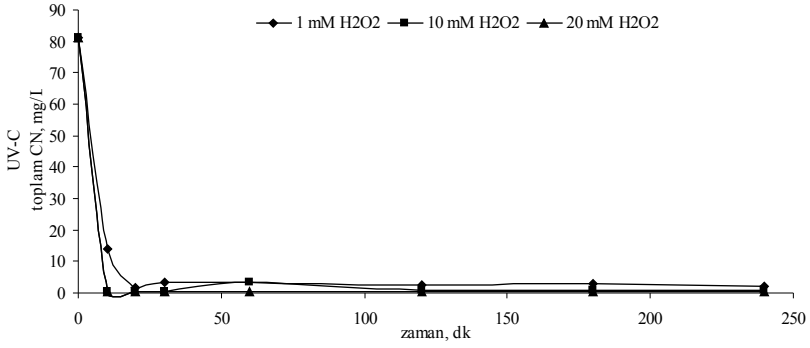
Şekil 4.43 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A ve UV-C direkt fotolizinde pH değişimi

$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C ve UV-A ışık ile direkt fotoliz çalışmaların sonucunda kompleksin giderim verimi çok yüksek olmasa da (%35-50) kompleksin parçalanabileceğini ve kalan iyonların başka yöntemlerle arıtılabilirliğinin kolaylaştırılmsı sağlanmış olmaktadır. Arıtım verimlerine bakıldığında UV-C'nin UV-A'ya göre %10 daha başarılı olduğunu söylemek mümkündür. Direkt fotoliz uygulamasında optimum pH= 10,5 olarak seçilmiş ve Fotolitik peroksidasyonda bu pH'da çalışmalar yapılmıştır.

4.3.2. $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin fotolitik peroksidasyonu (H_2O_2/UV)

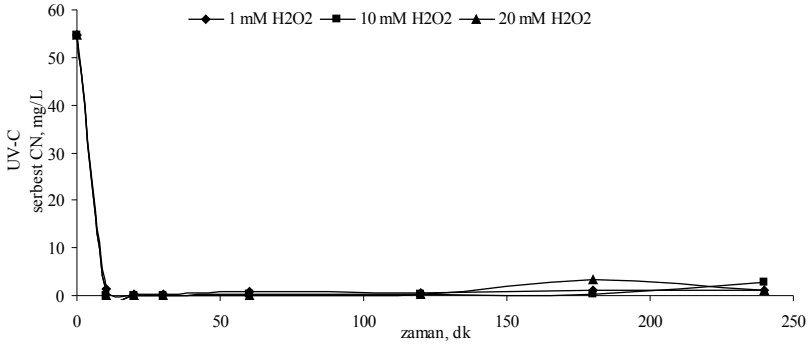
$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C ışık altında, pH 10,5'da fotolitik peroksidasyonu sonucu siyanür konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.36 ve 4.37'de görülmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi direkt fotolizde ulaşılanın çok üzerinde bir giderim performansı düşük peroksitle bile sağlanmıştır. Farklı peroksit dozlarında siyanürün zamanla değişimine bakıldığında ilk 20 dakika içinde hızlı bir oksidasyon sonucunda siyanürün tamamına yakınının giderildiği görülmektedir. Ekonomik açıdan en düşük doz olan 1 mM H_2O_2 toplam siyanürü 20 dakika sonunda %98 başarıyla giderebilmiştir.

$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C ışık altında oksidasyonunda optimum koşulların 1 mM H_2O_2 dozunda, 20 dk sonunda toplam siyanür gideriminin %98 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.36).



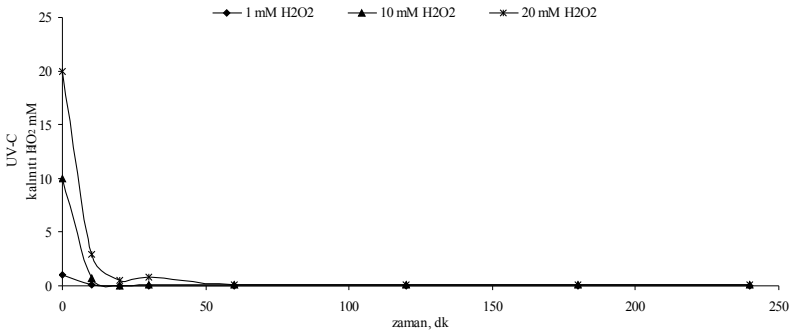
Şekil 4.44 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

UV-C ışıkta yapılan çalışmanın serbest siyanürün zamanla değişim grafiğine bakıldığında (Şekil 4.37) toplam siyanür grafiğiyle paralellik gösterdiği ve hatta 10 dk reaksiyon süresi sonunda serbest siyanür gideriminin %99 olarak gerçekleştiği görülmüştür.



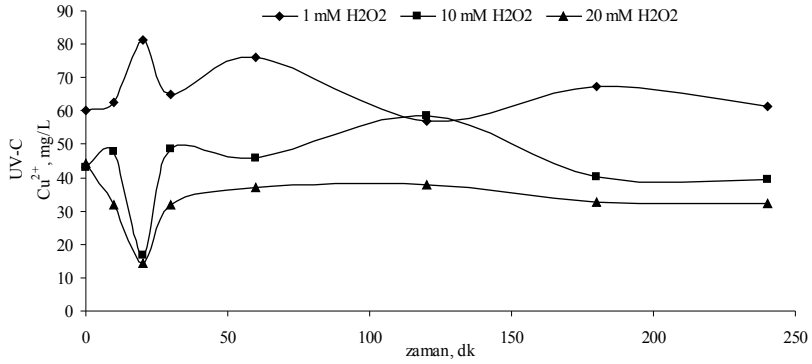
Şekil 4.45 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

Şekil 4.38'de görüldüğü gibi 10 dk sürede bütün reaktörlerde az da olsa kalıntı hidrojen peroksit gözlenirken önerilen süre olan 20 dk sonunda 1 ve 10 mM dozlarda ortamda hiç peroksit kalmamıştır. Siyanürlerin de bu sürede tamamına yakınının giderildiği düşünülünce UV-C ışıkta fotoltik peroksidasyonun bu komplekste yüksek performanslı bir uygulama olabileceği sonucuna varılmaktadır.



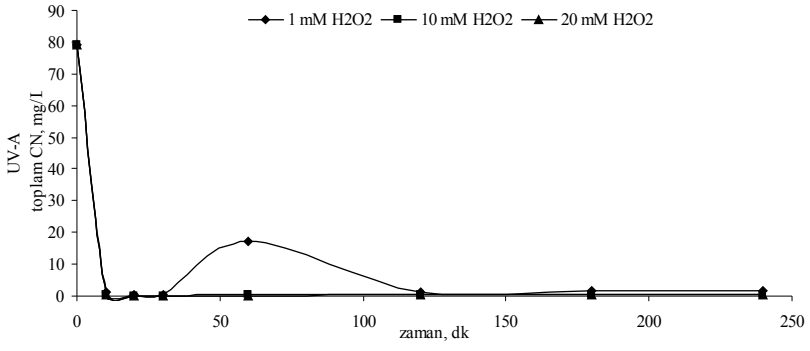
Şekil 4.46 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında kalıntı H_2O_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi

Ancak, ortamdaki metal değerlerine bakıldığında (Şekil 4.39) kompleksin parçalanması sonrasında siyanürde ulaşılan verim Cu^{2+} için gözlenememiştir. Cu^{2+} değerlerinin salınım göstermekle birlikte başlangıç değerine yakın çıkması metal gideriminin sağlanmadığını, Cu^{2+} iyonlarının katalizör görevi nedeniyle reaksiyona girip çıkmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.



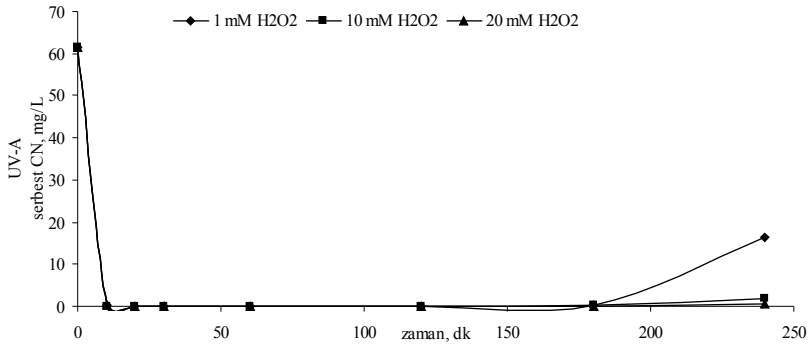
Şekil 4.47 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında Cu^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A ışıktaki fotolitik peroksidasyonu sonucunda da siyanürde UV-C ile benzer bulgular elde edilmiştir (Şekil 4.40 ve 4.41). UV-C'den farklı olarak uygulanan farklı peroksit dozlarının hepsinde ilk 10 dakikada siyanürün giderildiği görülmektedir (Şekil 4.40 ve 4.41). Bu sebeple ekomonik olması için 1 mM doz ile 10 dakika uygulamanın önerilmesine karar verilmiştir.



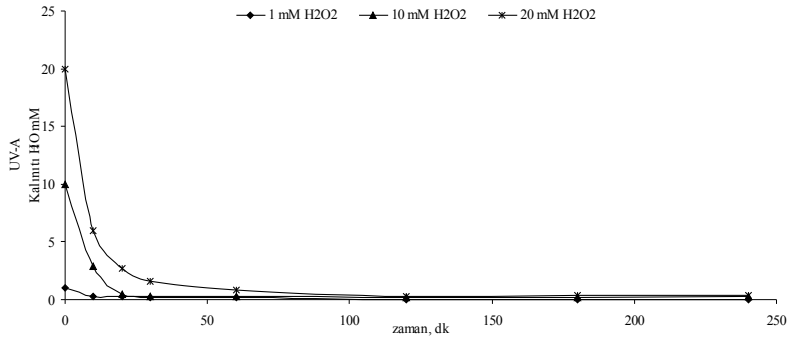
Şekil 4.48 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında toplam CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

UV-A ışıkta bu koşullarda serbest siyanürün tamamının giderildiği (%100) görülmüştür (Şekil 4.41). Farklı peroksit dozlarında da serbest siyanürün tamamının giderildiği Şekil 4.41'de görülmektedir. Kimyasal maliyet düşünüldüğünde düşük dozun kullanılması tercih edilecektir.



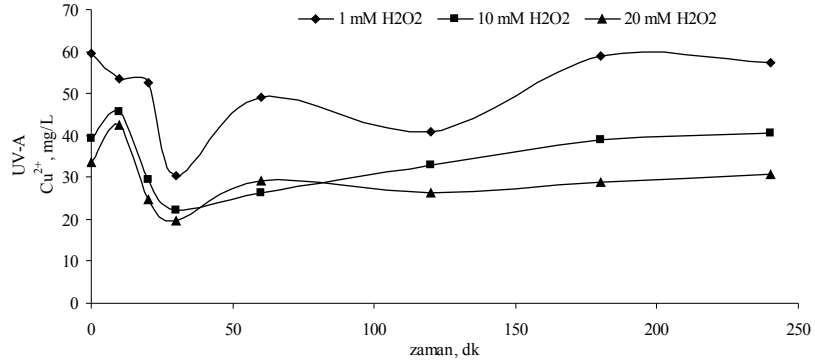
Şekil 4.49 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında serbest CN konsantrasyonunun zamanla değişimi

Reaktörlerdeki hidrojen peroksitin kısa sürede tükendiği görülmektedir (Şekil 4.42). Bu süre içinde de siyanür giderimin olduğu daha önceki bulgularda (Şekil 4.40 ve 4.41) belirtilmişti. Önerilen10 dakika süre sonunda 1 mM dozlanan reaktörde kalan hidrojen peroksit 0,31 mM olarak görülmektedir.



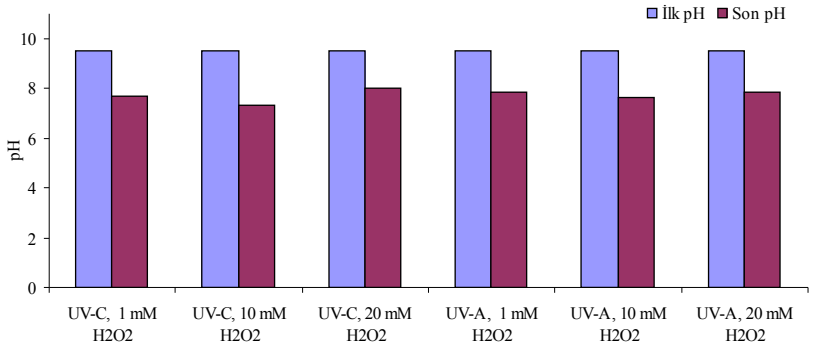
Şekil 4.50 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında kalıntı H_2O_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi

Reaktörlerdeki Cu^{2+} konsantrasyonları başlangıçta azalırken ilerleyen zamanlarda tekrar artış göstermektedir. Yukarıda anlatıldığı gibi kompleks ayrışınca açığa çıkan Cu^{2+} iyonlarının katalizör olarak kullanılması bu azalma ve artışı açıklamaktadır. Sonuçta bu kompleksde $ZnCN_4^{2-}$'de olduğu gibi iyonlarına ayrışma ve açığa çıkan siyanürün giderimi bu oksidasyon yöntemleriyle sağlanabilmiştir.



Şekil 4.51 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda farklı H_2O_2 dozlarında Cu^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

$Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A ve UV-C ışıkta pH değerlerin zamanla değişimi Şekil 4.44'de verilmiştir.



Şekil 4.52 $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin UV-A ve UV-C fotolitik peroksidasyonunda pH değişimi

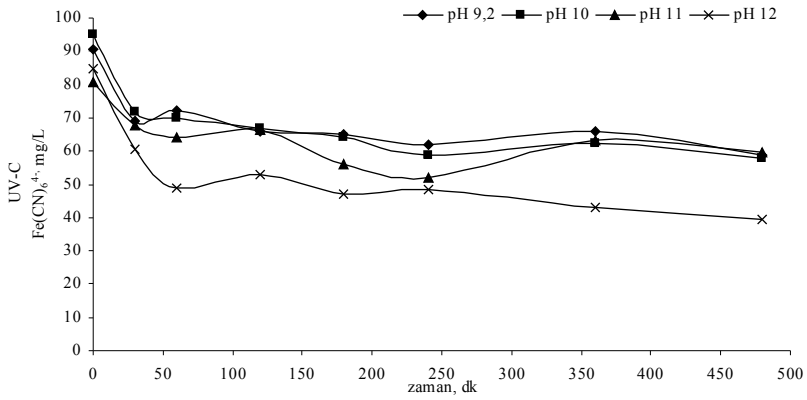
4.4. $Fe(CN)_6^{4-}$ Kompleksinin Fotolitik Oksidasyonu ve Peroksidasyonu

4.4.1. $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin direkt fotolizi (UV)

Siyanür ölçümlerinde kullanılan Low Power UV Digestion Metoduyla SAD(kuvvetli asitte parçalanabilen) Me-CN kompleksleri ve bunların yapısındaki siyanür ölçülememektedir. Ancak buna karşılık $Fe(CN)_6^{4-}$ iyonunu kompleks olarak ölçebilmek için ayrı metod mevcuttur. Bu sebeple çalışma kapsamında yer alan $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksi sağlıklı bir yöntem olarak önerilen spektrofotometrik yöntemi ile ölçülmüştür (Snell ve Snell, 1949).

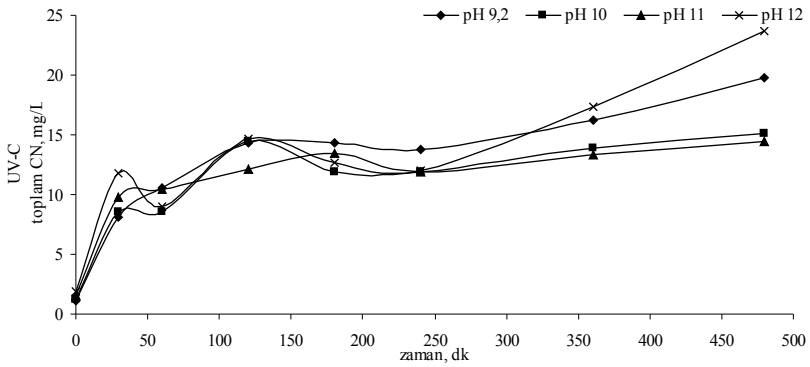
$Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C ışık altında direkt fotolizinde 480 dk sonunda farklı pH değerlerin hepsinde $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.45). Buna karşılık toplam siyanür artmaktadır (Şekil 4.46). Burada kompleks halinde parçalanma olurken parçalanma sonucu oluşan serbest siyanürler analizörde Low Power Digestion Metoduyla okunabilmiştir.

pH=12 olan reaktörde 60 dk reaksiyon sonunda en fazla kompleks gideriminin olduğu ve bu süreden sonra dikkate değer azalmanın olmadığı görülmektedir (Şekil 4.45). Bu süre sonunda kompleks giderim verimi %42 olarak hesaplanmıştır.



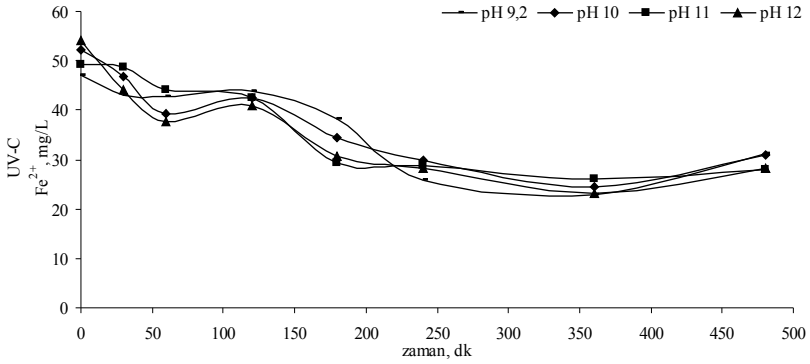
Şekil 4.53 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda kompleks konsantrasyonun zamanla değişimi

60 dakika sonunda kompleksteki azalma 35,9 g/L, bu bozulan kompleksten açığa çıkması gereken serbest siyanür değeri ise 26,4 mg/L CN^-'dir. Ancak Şekil 4.46'da görüldüğü gibi 60 dakika sonunda açığa çıkan siyanür 7,1 mg/L'dir. 35,9 mg/L kompleksin parçalanmasıyla açığa çıkması beklenen siyanürün (26,4 mg/L) 19,3 mg/L'si (26,4-7,1=19,3) oksitlenmiştir. Ancak benzer şekilde kompleks azalma yüzdesi ve siyanür değişimleri diğer pH'larda da birbirine yakın değerlerde bulunduğundan pH 12'nin yerine çözeltinin kendi pH değerinin de yeterli olduğu düşünülmüştür.



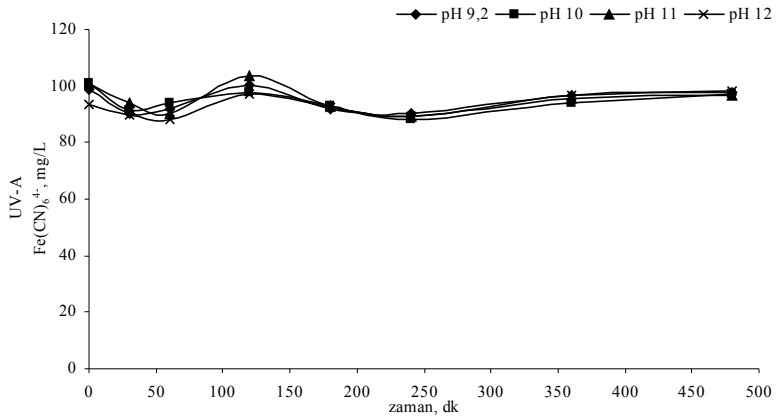
Şekil 4.54 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda siyanür konsantrasyonun zamanla değişimi

$Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin, UV-C ışık altında yapılan çalışmalarda 60 dakika sonunda bütün pH'larda Fe^{2+} konsantrasyonunda yaklaşık %30 azalma olduğu hesaplanmıştır (Şekil 4.47). Yukarıdaki hesaplamalar Fe^{2+} için de tutarlıdır. Giderilen 35,9 mg/L kompleksin 9,5 mg/L'si Fe^{2+} iken 60 dakika sonunda Fe^{2+} azalması da yaklaşık 10 mg/L olduğundan parçalanma sonucu açığa çıkan Fe^{2+} iyonlarının tamamen çökeldiği söylenebilmektedir. Bu sonuçlara göre $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksi UV-C altında diğer komplekslerden daha başarılı giderilmektedir.



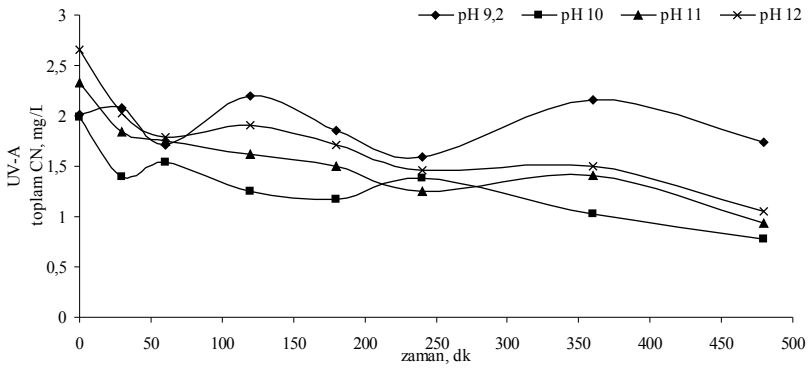
Şekil 4.55 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C direkt fotolizinde farklı pH'larda Fe^{2+} konsantrasyonun zamanla değişimi

$Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A ışık altında UV-C'deki kadar yüksek performansla giderilmediği görülmüştür (Şekil 4.48). Salınımların olmasına karşın 480 dakika toplamında ulaşılan değer başlangıça yakındır. UV-C için seçilen sürede bir aşağı pik mevcut olduğundan, UV-A içinde 60 dakikanın önerilmesine karar verilmiştir. Bu süre sonunda $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksi yaklaşık 6 mg/L parçalanmıştır.

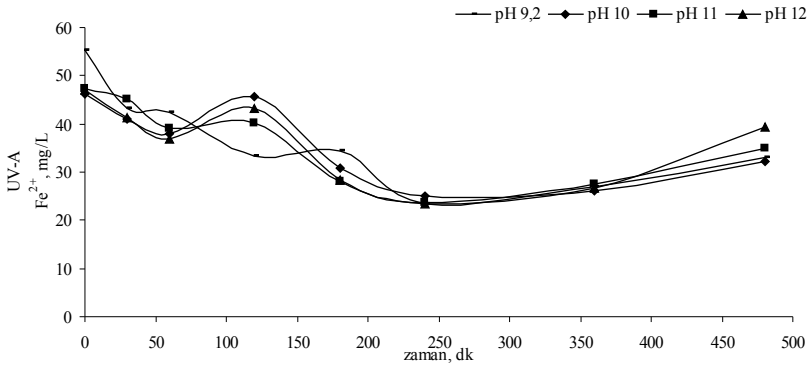


Şekil 4.56 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda kompleks konsantrasyonun zamanla değişimi

Bu parçalanma sonucunda teorik olarak açığa çıkması gereken serbest siyanür 3,1 mg/L'dir. Toplam siyanürün zamanla değişim grafiğinde (Şekil 4.49) 60 dakika sonunda okunan siyanür değeri 1,8 mg/L'dir. Buna göre toplamda 1,3 mg/L (3,1-1,8=1,3) siyanür oksitlenmiştir. Aynı anda sistemdeki Fe^{2+} miktarıda 10,4 mg/L kadar azalmıştır (Şekil 4.50). Fe^{2+} değişimi genel olarak incelendiğinde UV-A ışıkta siyanüre kıyasla daha fazla metalin giderilebildiği söylenebilmektedir. Ancak süre ilerledikçe metalde görülen artışın Şekil 4.48'de kompleks değişimindekiyle benzer olması önem taşımaktadır.

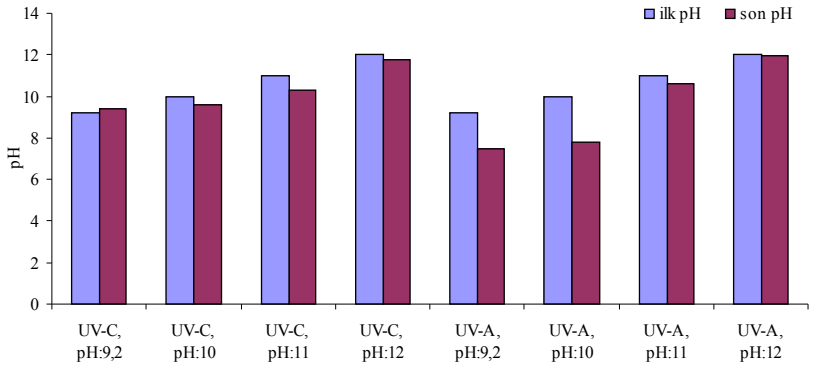


Şekil 4.57 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda siyanür konsantrasyonun zamanla değişimi



Şekil 4.58 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A direkt fotolizinde farklı pH'larda Fe^{2+} konsantrasyonun zamanla değişimi

UV-A ve UV-C ışık ile yapılan direkt fotoliz çalışmalarında reaktörlerdeki pH değişimleri Şekil 4.51'de verilmiştir. Yüksek pH değerinde tamponlama kapasitesinin yüksek olmasından pH düşüşleri çok fazla değildir. Ayrıca parçalanma sonucu ayrılan Fe^{2+} metali çökelerek uzaklaşmaktadır. Bu uzaklaşma $Fe(OH)_2$ şeklinde olmaktadır. Çökelme pH= 9-10 arasında daha iyi olduğu bilinmektedir ve bu pH değerlerindeki pH düşüşleri diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 4.59 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A ve UV-C direkt fotolizinde pH değişimi

$Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin, UV-C ve UV-A ışık ile yapılan direk Fotoliz uygulamalarında UV-C ışığında kompleks giderimine etkisinin daha iyi olduğu, UV-A ışığının kompleks gideriminde etkisinin çok az olduğu görülmüştür.

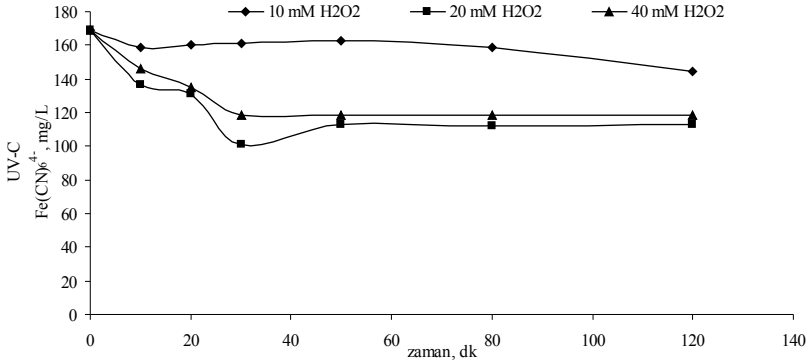
Direkt Fotoliz uygulamasında denenen farklı pH değerleri birbirine benzer sonuçlar verdiğinden ekstra kimyasal sarfiyatı gerektirmeden çözeltinin kendi pH değerinde Fotolitik Peroksidasyon çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir.

4.4.2. $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin fotolitik peroksidasyonu (H_2O_2/UV)

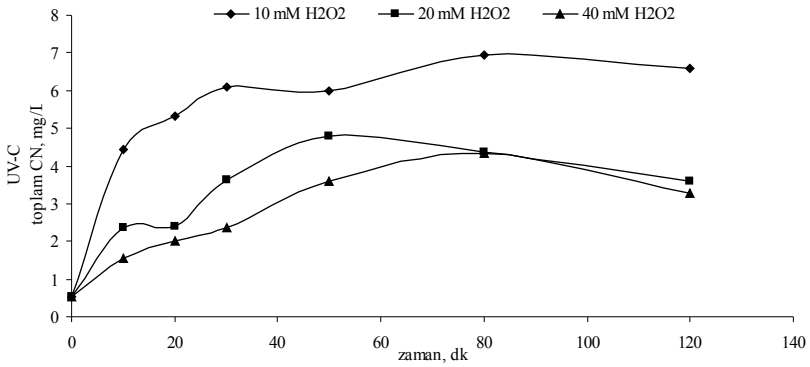
Direkt fotoliz uygulamasında açıklandığı üzere fotolitik peroksidasyon çalışmaları çözeltinin kendi pH değeri olan pH= 9,5'da yapılmıştır.

$Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C ışık ile fotolitik peroksidasyon uygulaması 480 dakikaya kadar yapılmıştır. Fakat 120 dakikadan sonra kalıntı hidrojen peroksitin sıfırlanması ve bulgularda farklılık olmadığından grafiklerde 120 dakikaya kadar olan bulgulara yer verilmiştir.

Farklı hidrojen peroksit dozlarında $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin zamanla değişimi Şekil 4.52'de görülmektedir. Kompleksin, 20 mM H_2O_2 dozunda 30 dakika sonunda minimum değere düştüğü görülmektedir. 10 mM ile kıyaslanınca aradaki fark dikkate değerdir. 30 dakika sonunda 69 mg/L $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksi giderilmiştir. Giderilen kompleksin teorik olarak açığa çıkarması gereken serbest siyanür miktarı ise 50,8 mg/L'dir. Toplam siyanürün zamanla değişim grafiğinde (Şekil 4.53) 30 dakika sonunda okunan değer ise 3,6 mg/L'dir. Kompleksin parçalanması sonucu açığa çıkan serbest siyanürün tamamına yakınının giderildiği görülmektedir. Direkt fotolize kıyasla, peroksitin varlığı diğer komplekslerde olduğu gibi burada da oksidasyon performansında ciddi artış sağlamıştır.

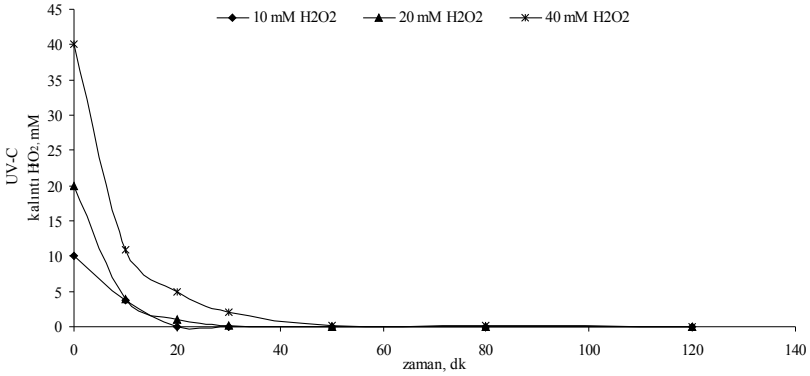


Şekil 4.60 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda kompleks konsantrasyonun zamanla değişimi



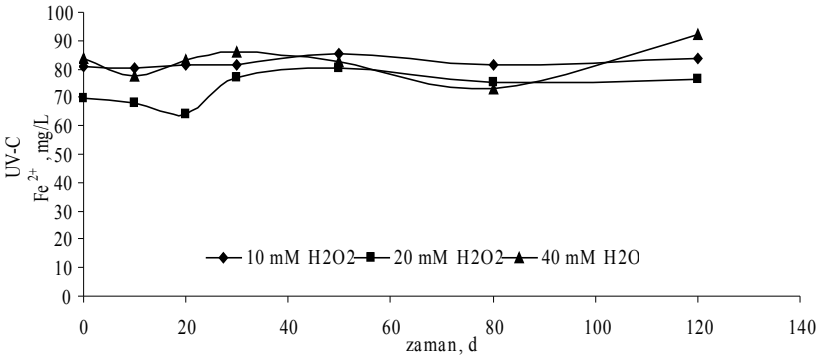
Şekil 4.61 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda siyanür konsantrasyonun zamanla değişimi

Bu reaktörlerde kalıntı peroksitin (Şekil 4.54) ilk 50 dakikada hızlı şekilde tüketildiği görülmektedir. 20 mM H_2O_2 dozunun 30 dakika sonunda kalıntı peroksit miktarı 0,169 mM'dır. Siyanürün tamamına yakını giderilirken peroksitin de hemen hemen tamamının tüketilmesi, açığa çıkan siyanürü oluşan hidroksil radikalinin oksitlediği görülmüştür.



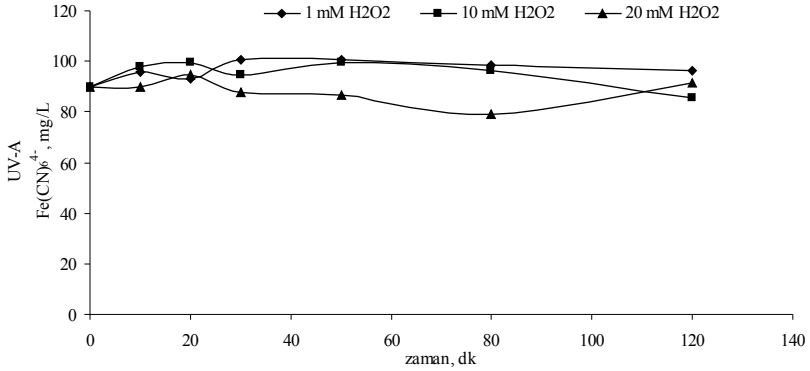
Şekil 4.62 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda kalıntı hidrojen peroksit konsantrasyonun zamanla değişimi

Fotolitik peroksidasyon çalışmasında Fe^{2+}'nin zamanla değişiminde (Şekil 4.55) 30 dakika sonunda Fe^{2+}'nin bir miktar arttığı görülmüştür. 30 dakikadan sonra Fe^{2+}'nin hiçbir reaksiyona girmeyerek sabit kaldığı görülmüştür. 69 mg/L kompleksin parçalanması sonucu açığa çıkması gereken Fe^{2+} konsantrasyonu 18,2 mg/L'dir. Şekil 4.55'de 30 dakika sonunda Fe^{2+} konsantrasyonundaki artış 6,8 mg/L olarak bulunmuştur. Bu durumda 18,2-6,8= 11,4 mg/L Fe^{2+}'in ortamdan $Fe(OH)_2$ çökeleği olarak uzaklaştığı bulunmuştur.



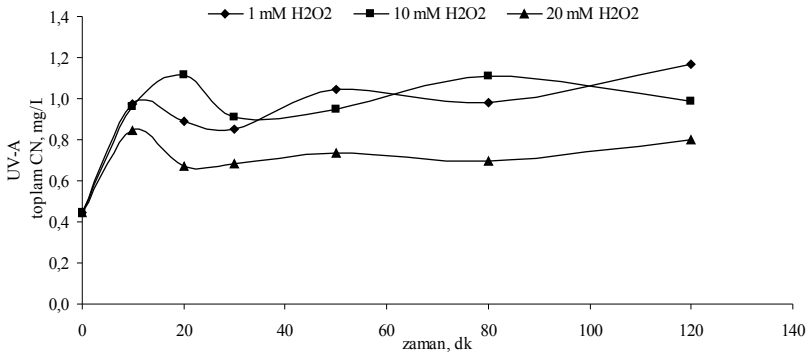
Şekil 4.63 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C fotolitik peroksidasyonunda Fe^{2+} konsantrasyonun zamanla değişimi

$Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A ışıkta fotolitik peroksidasyon uygulaması 480 dakikaya kadar yapılmış, 120 dakikadan sonra bulguların sabitlendiği görülmüş ve Şekil 4.56'da görüldüğü gibi 10 mM H_2O_2 dozunda 120 dakika sonunda kompleksin %13 verimle giderildiği tesbit edilmiştir. 20 mM H_2O_2 dozunda daha kısa sürede kompleks giderimi gözlenmiştir, fakat kalıntı hidrojen peroksit miktarının çok yüksek olmasından dolayı ve tekrar kompleksin başlangıç seviyesine gelmesinden dolayı bu doz tercih edilmemiştir.



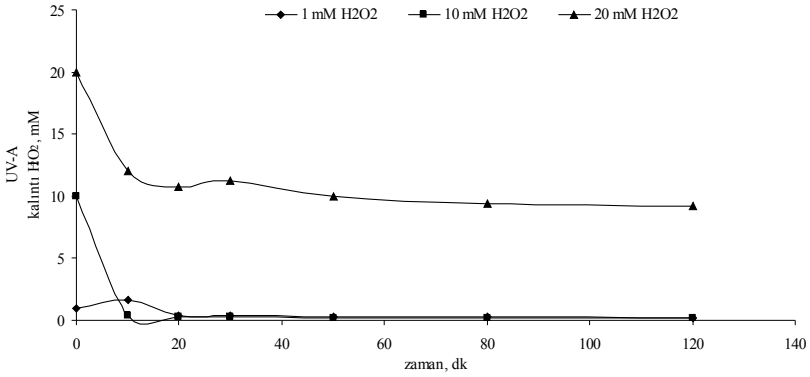
Şekil 4.64 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda kompleks konsantrasyonun zamanla değişimi

UV-A ışıkda 120 dakikada giderilen 4,4 mg/L kompleksin parçalanması sonucunda teorik olarak 3,23 mg/L serbest siyanür açığa çıkması gerekirken, Şekil 4.57'de 120 dakika sonunda okunan değer 0,99 mg/L'dir. Bu bakımdan fazla parçalanma olmasada parçalanan iyonların oksidasyonu da gerçekleşmiş ve toplamda serbest siyanür giderimi %70'e ulaşmıştır.



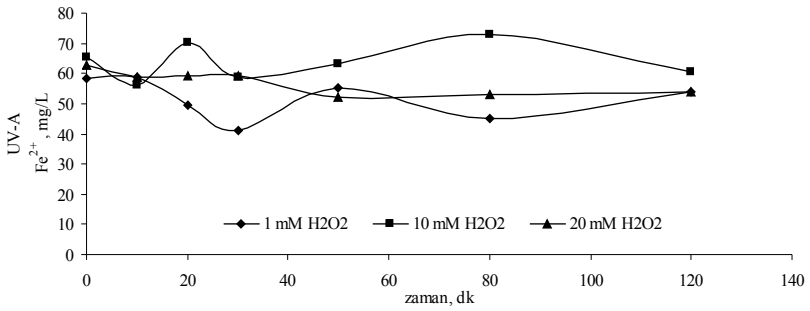
Şekil 4.65 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda siyanür konsantrasyonun zamanla değişimi

Bütün peroksit dozlarında 20 dakika sonunda kalıntı peroksit miktarı sabitlenmiştir (Şekil 4.58). 1 ve 10 mM için bu değer sıfıra yakınken (maksimum 0,153 mM) 20 mM peroksitin yaklaşık yarısı kullanılmadan kalmıştır.



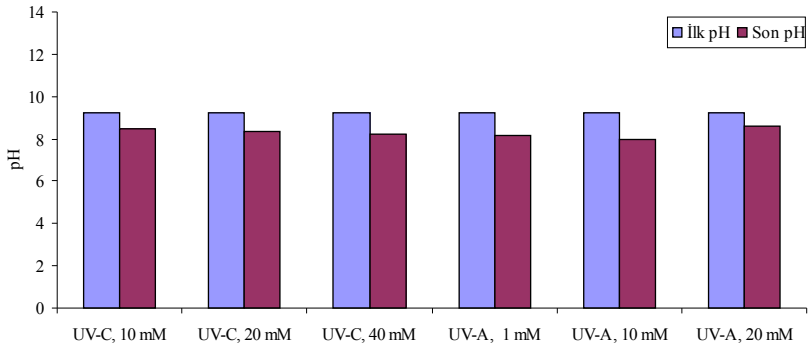
Şekil 4.66 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda kalıntı hidrojen peroksit konsantrasyonun zamanla değişimi

Optimum arıtımın olduğu koşullarda (10 mM, 120 dk) Fe^{2+} giderim veriminin %8 olduğu bulunmuştur (Şekil 4.59). UV-A ışık altında 4,4 mg/L $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin parçalanması sonucunda teorik olarak 1,16 mg/L Fe^{2+} oluşmaktadır. Şekil 4.59'da 120 dakika sonunda 5 mg/L Fe^{2+}'nin azaldığı görülmektedir. Oluşan Fe^{2+}'den daha fazla Fe^{2+} reaksiyona girerek $Fe(OH)_2$ çökeleğinin oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.67 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A fotolitik peroksidasyonunda Fe^{2+} konsantrasyonun zamanla değişimi

$Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-C ve UV-A ışık ile yapılan çalışma sonunda reaktörlerin ilk ve son pH değerleri Şekil 4.60'da yer almaktadır. Denklem 2.55-2.56'da oluşan H^+ iyonu pH değerlerini düşürmektedir.



Şekil 4.68 $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin UV-A ve UV-C fotolitik peroksidasyonunda pH değişimi

4.5. İnorganik Kompleks ile Yapılan Çalışmaların Genel Değerlendirilmesi

KCN ve metal siyanür kompleksleri ($Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$ ve $Fe(CN)_6^{4-}$) ile yapılan Direkt Fotoliz ve Fotolitik Peroksidasyon çalışmalarda elde edilen bulgular ve optimum arıtma için seçilen parametreler Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

KCN ve metal siyanür komplekslerinde UV-C ışık altında birçok uygulamada daha kısa sürede optimum arıtım değerine ulaşılmıştır. UV-A ışık 2 koşul haricinde daha uzun süre sonunda optimum oksidasyonu sağlanmıştır. Süre olarak kıyaslandığında UV-C ışığın UV-A ışığa göre daha etkili olduğunu söylemek mümkündür.

KCN için peroksitin varlığında süre 6 kat kadar kısalmıştır. Siyanür giderim verimi UV-C ışıkta artmışken UV-A'da yaklaşık aynı kamıştır. Buradan genelleme yapılacak olursa siyanürlerin gideriminde UV-C ışık daha başarılıdır. Her iki ışıkta da aynı pH etkindir.

Çizelge 4.7 KCN, $Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_3^{2-}$ ve $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksleri ile yapılan çalışmalarda elde edilen bulguların özeti

dalga boyu UV	Uygun pH	Önerilen reaksiyon süresi(dk)	Önerilen H_2O_2 (mM)	Toplam CN giderimi (%)	Serbest CN giderimi (%)	Metal giderimi (%)	Kompleks halinde giderim
UV-C	10,5	120	-	76	70	-	yok
UV-A	10,5	180	-	69	70	-	yok
UV-C	10,5	20	1	94	82	-	yok
UV-A	10,5	30	1	68	65	-	yok
UV-C	12	120	-	-	45*	20-60	yok
UV-A	12	300	-	-	60*	8-15	yok
UV-C	12	80	20	83	67	20	var
UV-A	12	180	20	68	20	2	var
UV-C	10,5	540	-	57	48	5	var
UV-A	10,5	540	-	47	38	12	var
UV-C	10,5	20	1	98	99	5-10	var
UV-A	10,5	10	1	98	100	10	var
UV-C	12	60	-	42**	73**	30	var
UV-A	12	60	-	6**	71**	22	var
UV-C	9,5	30	20	40**	100**	-	var
UV-A	9,5	120	10	13**	70**	8	var

Madde/Oksidasyon	KCN/UV	$KCN/H_2O_2/UV$	$Zn(CN)_4^{2-}/UV$	$Zn(CN)_4^{2-}/H_2O_2/UV$	$Cu(CN)_3^{2-}/UV$	$Cu(CN)_3^{2-}/H_2O_2/UV$	$Fe(CN)_6^{4-}/UV$	$Fe(CN)_6^{4-}/H_2O_2/UV$

*$Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin parçalanmasını ifade etmektedir.

**$Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksi için verilen giderim verimleri sırasıyla $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleks ve toplam CN değerlerini ifade etmektedir.

Zayıf metal siyanür kompleks grubunda olan $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin direkt fotoliz çalışmalarında UV-C ve UV-A ışık ile siyanür gideriminin olmadığı görülmüştür. Kompleksin parçalanarak serbest siyanür haline geldiği bu sebeple siyanürün arttığı görülmüştür. Daha uzun reaksiyon sürelerinde UV ışıklarının serbest siyanürü giderebileceği bilinmektedir fakat bu durumda ekomonik açıdan uygun çözüm olmayacağı bilinmektedir. Bu durumda maksimum parçalanmanın olduğu koşulda $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksi CN^- ve Zn^{2+} iyonlarına ayrışmış ve Zn^{2+}'nin önemli kısmı giderilmiştir. Fotolitik peroksidasyon çalışmasında ise aynı peroksit dozunda UV-C ışığın UV-A ışığa göre daha kısa süreda yüksek verimle siyanürü oksitlediği görülmüştür.

Orta derecede kuvvetli metal siyanür kompleks grubunda olan $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksi ile yapılan direkt fotoliz bulgularında her iki ışık için aynı reaksiyon sürelerinde UV-C ışıktaki siyanür veriminin daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Ancak fotolitik peroksidasyon çalışmasında da aynı koşullarda UV-A ışığın siyanür giderim veriminin UV-C'ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksi için iki oksidasyonda da uygun pH değerlerinin aynı olduğu ve fotolitik peroksidasyonda sürenin 540 dakikadan 10 dakikaya düştüğü görülmüştür. Uygun H_2O_2 dozu ise KCN'deki doz ile $ZnCN_4^{2-}$ kompleksinin 20 katı olduğu tespit edilmiştir.

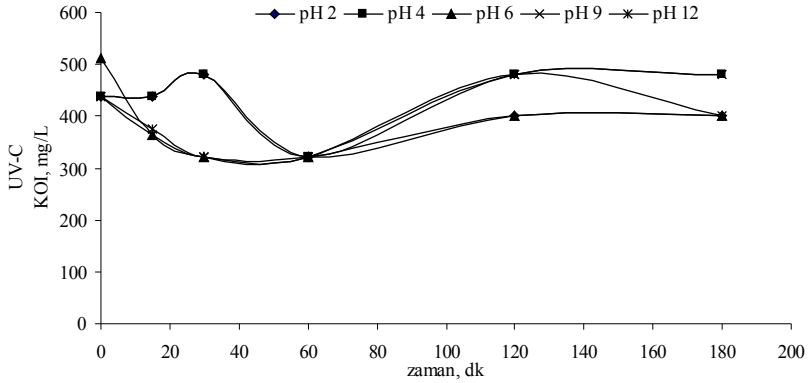
Kuvvetli metal siyanür kompleks grubunda olan $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin direkt fotoliz bulgularından, kompleks halinde gidermede UV-C ışığın daha etkili olduğu görülmüştür. Kompleksin parçalanmasından dolayı açığa çıkan serbest siyanürün giderimleri karşılaştırdığında her iki ışığın da aynı etkiyi gösterdiği tesbit edilmiştir. Fotolitik peroksidasyon çalışmasında ise UV-C ışığın kısa sürede 20 mM H_2O_2 dozunda kompleksi giderim veriminin UV-A'ya göre yüksek olduğu görülmüştür. UV-A ışığında ise düşük H_2O_2 dozunda (10 mM) kompleks giderimini uzun sürede gerçekleştirdiği görülmüştür.

4.6. Organik Maddenin (AMD) UV Oksidasyonu

Organik madde kaynağı olarak flotasyon atığı ile asitli drenajın karıştığı bir maden atıksuyu kullanılmıştır. Atıksuyun genel kompozisyonu ve oksidasyon davranışı dikkate alınarak sadece organik maddeye değil diğer parametrelere de bakılmıştır.

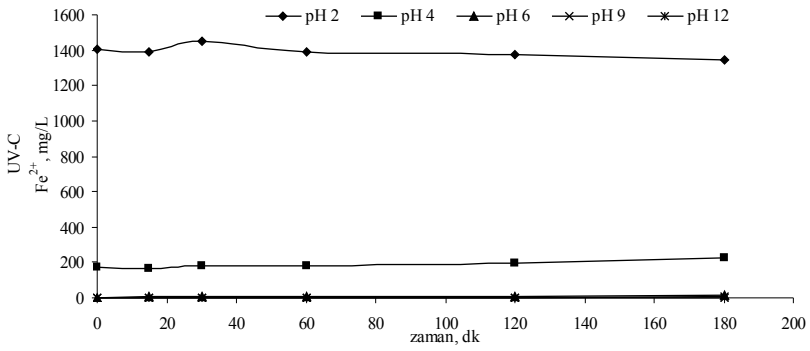
4.6.1. Organik maddenin direkt fotolizi (UV)

UV-C ışık altında farklı pH değerlerinde KOİ'nin zamanla değişimi Şekil 4.61'de verilmiştir. Siyanürdeki gibi tehlikeli pH sınırı olmadığından burada pH aralığı daha geniş tutulmuştur. Grafiğin geneline bakıldığında KOİ'nin minimum olduğu süre 60 dakikadır. Farklı pH'larda bu süre sonunda KOİ giderim verimi %27-37 arasındadır.



Şekil 4.69 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde KOİ değişimi

Farklı pH'larda Fe^{2+} konsantrasyonun zamanla değişimi Şekil 4.62'de yer almaktadır. Düşük pH değerlerinde, çökelek halde bulunan demirin çözünmesi sonucu Fe^{2+} konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. Yüksek pH değerlerinde çözünmüş demir çökelek hale gelerek sudan uzaklaştığından çok düşük konsantrasyonlar bulunmuştur. pH'ın başlangıçtaki bu etkisi sebebiyle UV-C ışık altında direkt fotoliz uygulamasında Fe^{2+} sabit kalmıştır.

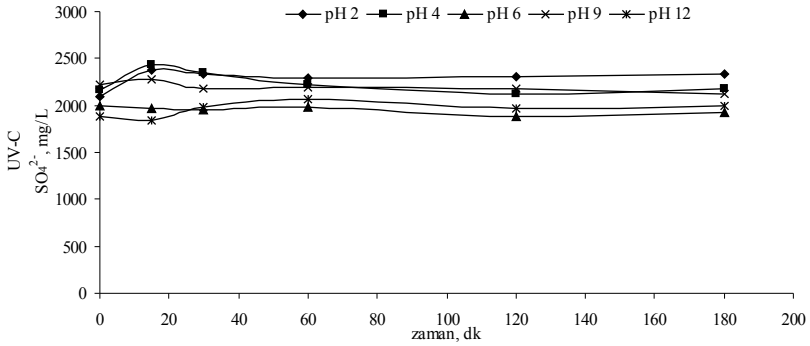


Şekil 4.70 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde Fe^{2+} değişimi

Demir bulgusunun aksine, farklı pH numulerinin başlangıç sülfat değerleri birbirine çok yakındır (Şekil 4.63). Demir, demir sülfat olarak bağlı bulunmaktadır

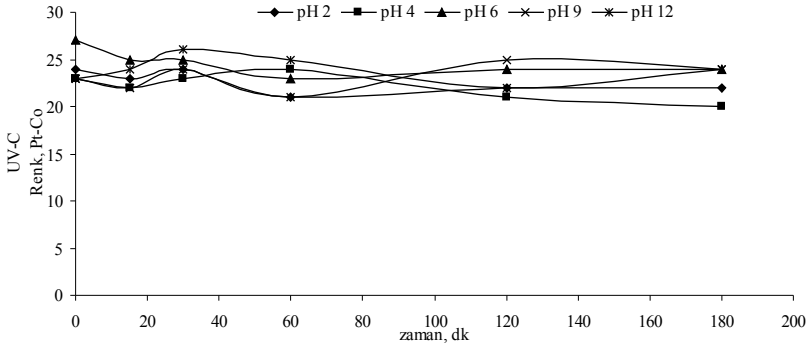
ve düşük pH'larda çözünerek demir konsantrasyonunu artırdığını birkez daha göstermiştir.

Reaksiyon sonunda farklı pH numunelerinde sülfat gideriminin olmadığı görülmektedir (Şekil 4.63).



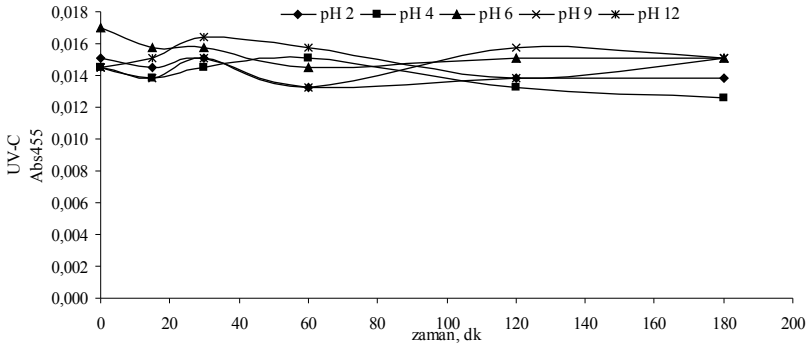
Şekil 4.71 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde SO_4^{2-} değişimi

UV-C ışık altında direkt fotoliz uygulamasında orijinal pH değerinde 60 dakika sonunda azda olsa (%13) rengin giderildiği (Şekil 4.64).



Şekil 4.72 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde Renk değişimi

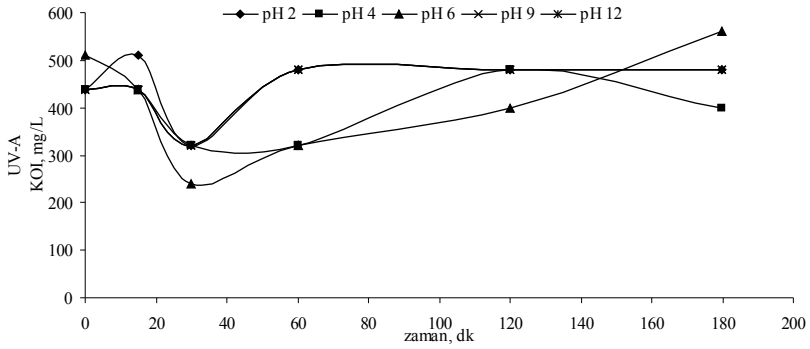
Ayrıca renk değerinin doğruluğunun kontrolü için rengi karakterize eden Abs455 değerleri okunmuştur (Şekil 4.65). Şekil 4.64 ve Şekil 4.65'e bakıldığında verilerin birbiriyle paralel olduğu görülmektedir. Bu, bundan sonra yapılan analizlerde sadece Renk değerine bakılmasının yeterli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.73 AMD'nin UV-C direkt fotolizinde Renk doğrulaması

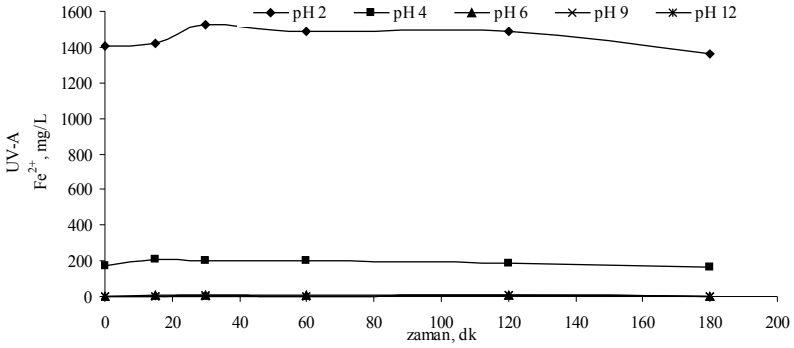
UV-C ışık altında direkt fotolizde orijinal pH değerinde, 60 dakika sonunda %27 KOİ giderimi, %1 Fe^{2+} giderimi, sülfatta giderimin olmadığı görülmüştür.

UV-A ışık ile yapılan çalışma sonucunda KOİ değeri salınımlar göstermiş fakat orijinal pH değerinde 30 dakika sonunda %27'lik giderim elde edilmiştir (Şekil 4.70).



Şekil 4.74 AMD'nin UV-A direkt fotolizinde KOİ değişimi

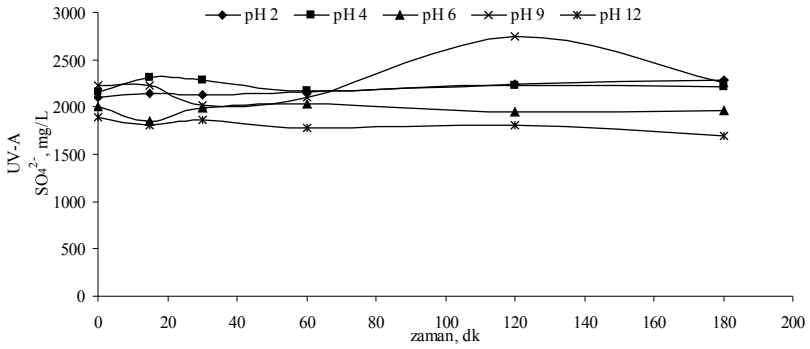
UV-A ışık ile yapılan uygulama sonucunda Fe^{2+} değerlerinde değişme olmadığı görülmektedir (Şekil 4.67). UV-C uygulamasında çıkan sonuçların aynısı burada karşımıza çıkmaktadır. Fakat UV-A ışığında 30 dakika sonunda Fe^{2+} giderimi olmamıştır.



Şekil 4.75 AMD'nin UV-A direkt fotolizinde Fe^{2+} değişimi

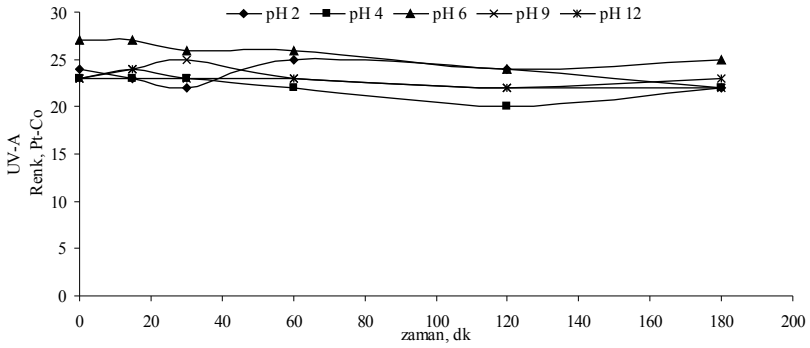
UV-A ışık ile yapılan uygulamada farklı pH numunelerin başlangıç sülfat değerleri birbirine çok yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.68). Orijinal pH değerinde 30 dakika sonunda ve 180 dakika sonuna kadar sülfatın değişmediği

belirlenmiştir.



Şekil 4.76 AMD'nin UV-A direkt fotolizinde SO_4^{2-} değişimi

UV-A ışık ile yapılan çalışmanın renk değişimleri Şekil 4.69'da verilmiştir. Orijinal pH değerinde 30 dakika sonunda rengin %10 giderildiği bulunmuştur.



Şekil 4.77 AMD'nin UV-A direkt fotolizinde Renk değişimi

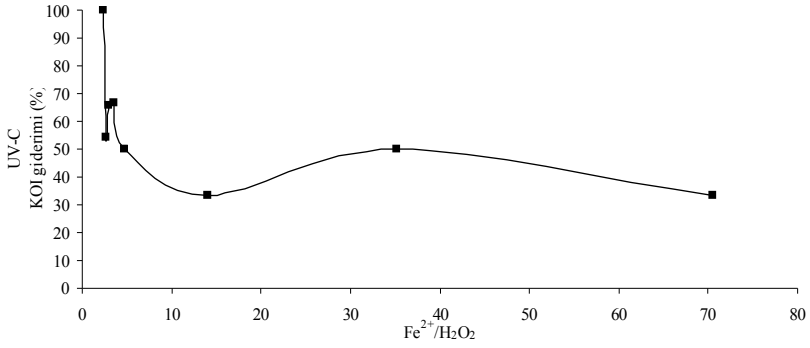
UV-A ışık altında yapılan direkt fotolizde orijinal pH'da 30 dakika sonunda KOİ gideriminin %27, Fe^{2+} ve SO_4^{2-} gideriminin olmadığı bulunmuştur. UV-A ve

UV-C ışıkta yapılan direkt fotoliz çalışması sonunda optimum pH'ın orijinal pH=2 olduğuna karar verilmiştir.

4.6.2. Organik maddenin (AMD) fotolitik peroksidasyonu (H_2O_2/UV)

Direkt fotoliz uygulamasında AMD'nın farklı pH denemelerinde yüksek giderim verimi sağlanamadığı fakat orijinal pH değerinde azda olsa giderimin olduğu görülmüştür. Fotolitik peroksidasyon uygulaması için AMD'nın kendi pH değerinde çalışmalar yürütülmüştür. Ayrıca bu uygulanan yöntem için bir avantaj olup, pH ayarlaması için kimyasal sarfiyatının olmaması anlamına gelmektedir.

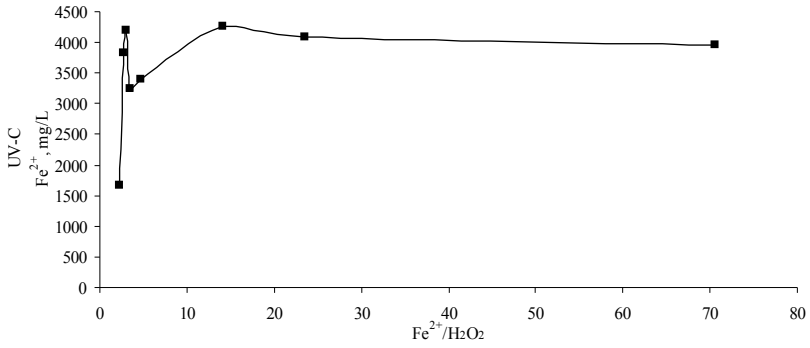
UV-C ışık uygulamasında Fe^{2+}/H_2O_2 oranının 2,4 olduğu koşullarda KOİ gideriminin %100 olduğu görülmektedir (Şekil 4.70). Fe^{2+}/H_2O_2 oranı arttıkça KOİ giderim veriminin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.70). 2,4 oranını sağlamak için bu suya 30 mM H_2O_2 verilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.78 AMD'nin UV-C fotolitik peroksidasyonunda KOİ giderim verimi (başlangıç KOİ: 495 mg/L)

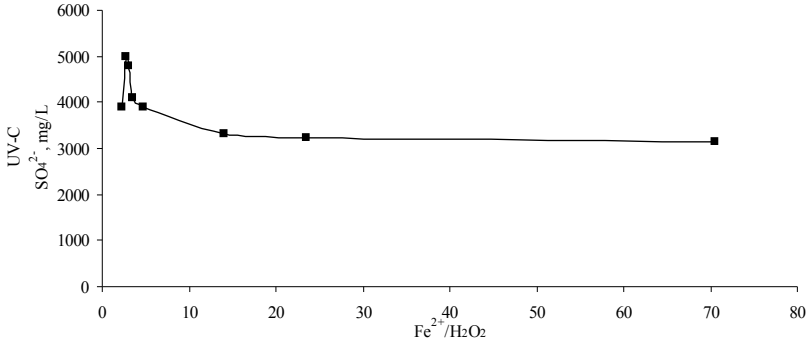
Bu arıtım uygulamasında kalıntı Fe^{2+}'nin, Fe^{2+}/H_2O_2 oranıyla değişimi Şekil 4.71'de verilmiştir. Düşük Fe^{2+}/H_2O_2 oranında kalıntı Fe^{2+}'nin minimum olduğu görülmektedir. Yüksek Fe^{2+}/H_2O_2 oranlarında, yeteri kadar hidrojen peroksit olmadığından ve reaksiyona giremediğinden Fe^{2+} değerinin sabit kaldığı görülmektedir. Uygun Fe^{2+}/H_2O_2 oranında (2,4) gerçekleşen denklem 2.7'de Fe^{2+}

H_2O_2 ile Fe^{3+}'e yükseltgenmekte ve denklem 2.7'de oluşan hidroksil radikalin ortamda kalan Fe^{2+} ile reaksiyonu sonucu Fe^{2+} tekrar Fe^{3+}'e yükseltgenmektedir. Fe^{2+}/H_2O_2 oranının 2,4 olduğu koşulda %60 Fe^{2+} tüketilmiştir.



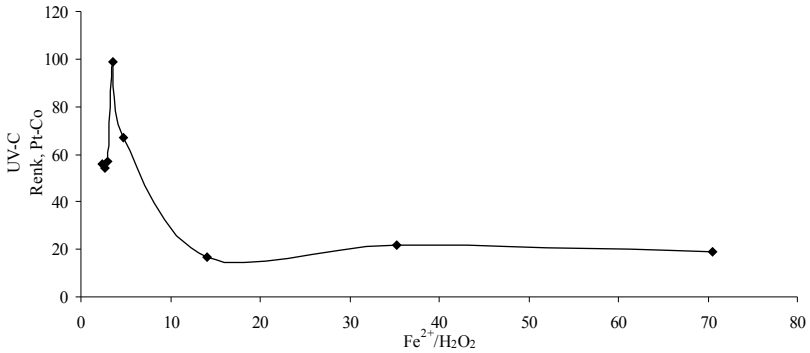
Şekil 4.79 AMD'nin UV-C fotolitik peroksidasyonunda Fe^{2+} değişimi (başlangıç Fe^{2+}: 3950 mg/L)

UV-C ışık ile yapılan fotolitik peroksidasyon çalışma sonunda elde edilen SO_4^{2-} bulguları Şekil 4.72'de verilmiştir. Yüksek Fe^{2+}/H_2O_2 oranlarında Fe^{2+}'nin reaksiyona girmeyerek giderilememesinden sülfat değerleri aynı kalmıştır. Optimum Fe^{2+}/H_2O_2 oranında Fe^{2+}'nin giderilmesi sonucu açığa çıkması gereken teorik sülfat konsantrasyonu 3929 mg/L'dir. Şekil 4.72'de optimum Fe^{2+}/H_2O_2 oranında sülfat konsantrasyonu ise 3903 mg/L olarak bulunmuştur. Bu da reaksiyon sonunda stokiyometrik olarak çıkması gereken değerlerin deneysel sonuçlarda okunan değerlerle çok az bir hata ile aynı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.80 AMD'nin UV-C fotolitik peroksidasyonunda SO_4^{2-} değişimi (başlangıç SO_4^{2-}: 2920 mg/L)

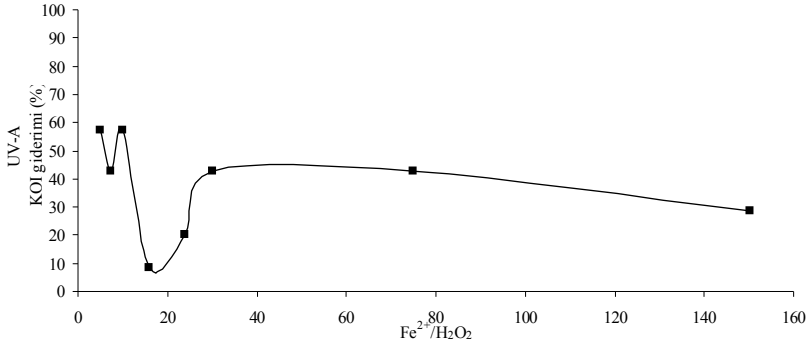
UV-C ışık ile yapılan fotolitik peroksidasyon çalışma sonunda yüksek Fe^{2+}/H_2O_2 oranında reaksiyon gerçekleşmediğinden dolayı renk değerlerinde değişme olmadığı görülmektedir (Şekil 4.73). Uygun Fe^{2+}/H_2O_2 oranında reaksiyon sonunda rengin yükselmiş olduğu görülmüştür.



Şekil 4.81 AMD'nin UV-C fotolitik peroksidasyonunda Renk değişimi (başlangıç renk: 24 Pt-Co)

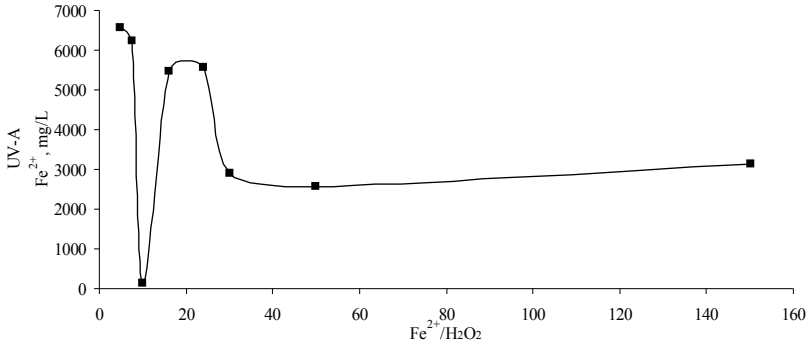
UV-C ışık altında fotolitik peroksidasyonda Fe^{2+}/H_2O_2 oranının 5'ten küçük olduğu şartlarda giderimlerin gerçekleştiği görülmektedir. UV-C ışık için optimum arıtma şartları olarak, orijinal atıksu pH değerinde, Fe^{2+}/H_2O_2: 2,4 mM/mM oranında, karıştırma ve çökelme sonucunda KOİ giderimi %100 olarak gerçekleşmiştir.

UV-A ışık uygulamasında Fe^{2+}/H_2O_2 oranının 10 ve daha düşük olduğu koşullarda KOİ gideriminin %60 olduğu görülmektedir (Şekil 4.74). Fe^{+2}/H_2O_2 oranı arttıkça KOİ giderim veriminin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.74). Şekil 4.74'de 5 ve 10 Fe^{2+}/H_2O_2 oranlarında KOİ giderim verimlerinin eşit olduğu görülmektedir. Aynı giderim verimleri sağlanırken kullanılan H_2O_2 miktarları farklı olduğundan daha az kimyasal ihtiyacı olan Fe^{+2}/H_2O_2: 10 oranının seçilmesi ekomonik açıdan uygundur.



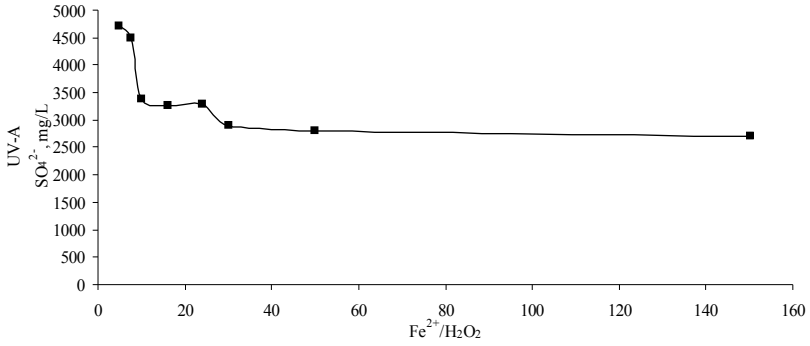
Şekil 4.82 AMD'nin UV-A fotolitik peroksidasyonunda KOİ giderim verimi

UV-A ışık altında fotolitik peroksidasyon çalışma sonunda Fe^{2+}/H_2O_2 oranının 10 olduğu koşulda Fe^{2+}'nin %98'i ortamdan uzaklaşarak Fe^{2+}'nin minimum olduğu görülmektedir. Yüksek Fe^{2+}/H_2O_2 oranlarında Fe^{2+} giderimi sağlanamamıştır.

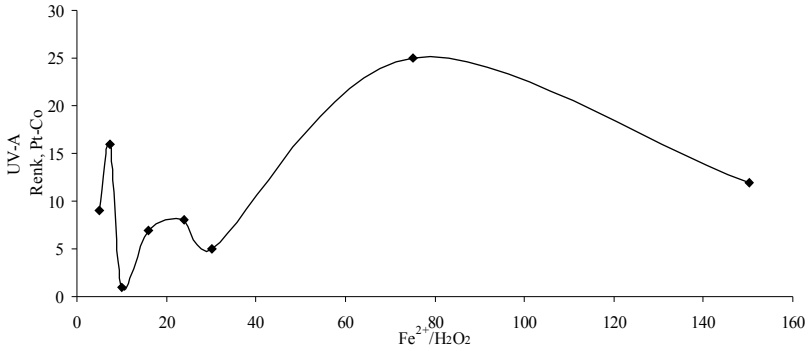


Şekil 4.83 AMD'nin UV-A fotolitik peroksidasyonunda Fe^{2+} değişimi

Optimum KOİ ve Fe^{2+} giderim koşulları olan Fe^{2+}/H_2O_2: 10 oranında sülfat gideriminin %22 (Şekil 4.76), renk değerinin minimum (Şekil 4.77) olduğu görülmektedir.



Şekil 4.84 AMD'nin UV-A fotolitik peroksidasyonunda SO_4^{2-} değişimi



Şekil 4.85 AMD'nin UV-A fotolitik peroksidasyonunda Renk değişimi

UV-A ışık altında fotolitik peroksidasyon çalışmalarında Fe^{2+}/H_2O_2 oranının 10 olduğu koşulda optimum arıtımın gerçekleştiği görülmüştür. UV-A ışık için optimum arıtma şartları olarak, orijinal atıksu pH değerinde, Fe^{2+}/H_2O_2: 10 mM/mM oranında,

karıştırma ve çökelme sonucunda KOİ giderimi %60 olarak gerçekleşmiştir. KOİ giderimine ek olarak Fe^{2+} ve SO_4^{2-} gideriminin de gerçekleştiği bulunmuştur.

4.7. Organik Madde ile Yapılan Çalışmaların Genel Değerlendirilmesi

Organik madde ile yapılan Direk Fotoliz ve Fotolitik Peroksidasyon uygulamalarında optimum arıtım şartları ve elde edilen veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Organik madde ile yapılan direkt fotoliz sonucunda KOİ parametresinde %27 giderim verimi sağlandığı bulunmuştur. Direkt fotoliz çalışmalarında UV-C ve UV-A ışıkta aynı verimler sağlandığı fakat UV-A ışığının daha kısa sürede %27 giderim verimine ulaştırdığı görülmüştür.

Çizelge 4.8 Organik madde ile yapılan çalışmalarda elde edilen bulguların özeti

Madde/Oksidasyon	**UV dalga boyu**	**Uygun pH**	**Önerilen reaksiyon süresi(dk)**	**KOİ gide rimi (%)**	**Fe^{2+} gide rimi (%)**	**Önerilen Fe^{2+}/H_2O_2 oranı (mM/mM)**
AMD/UV	UV-C	2	60	27	1	-
	UV-A	2	30	27	-	-
AMD/H_2O_2/UV	UV-C	2	60	100	60	2,4
	UV-A	2	60	60	98	10

Fotolitik peroksidasyon çalışmasında ise atıksuyun orijinal pH değerinde, reaksiyon süresi 60 dakika sonunda KOİ giderimlerinin önemli ölçüde olduğu görülmüştür (Çizelge 4.2). Fotolitik peroksidasyon çalışmasında UV-C ışığının daha etkili olduğu görülmüştür. Farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarda gelen atıksuda önerilen Fe^{2+}/H_2O_2 oranları sağlandığı durumda elde edilen bulgulara çok yakın arıtım verimleri elde edileceğine karar verilmiştir.

4.8. İnorganik ve Organik Madde ile Yapılan Çalışmaların Maliyet Hesapları

Organik ve inorganik kirleticilerle yapılan direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon uygulamalarının maliyet hesapları karıştırma için enerji maliyeti, aydınlatma için enerji maliyeti, kimyasal madde maliyeti ve varsa soğutma için enerji maliyeti olmak üzere 4 kısımda incelenmiştir. Her bir uygulama için ortaya çıkan bu 4 maliyet toplanarak 1 m^3 atıksuyun önerilen bu yöntemlerle arıtım maliyetleri bulunmuştur. Maliyetin çıkarıldığı tarihte (28.10.2009) birim fiyatları;

- Elektrik: 0,15 TL/kW,
- H_2O_2: 2,4 euro/L=5,16 TL/L,
- UV-C lamba: 40 TL,
- UV-A lamba: 50 TL'dir.
- USD: 1,42 TL,
- Euro: 2,15 TL,

Bu fiyatlar kullanılarak maliyet çıkarımının nasıl yapıldığı aşağıda açıklanmıştır.

Karıştırma Maliyet Hesabı: Reaktörün karışımını sağlayan motor gücü 4.10 eşitliği ile hesaplanmış (Reynolds ve Richards, 1996) ve bu motorun reaksiyon süresi boyunca harcayacağı elektrik hesabından, m^3 için enerji maliyeti hesaplanmıştır.

$$G = \sqrt{\frac{N}{\mu V}} \qquad [4.10]$$

Burada, N= motor gücü, watt; μ = dinamik viskozite, N.s/m^2; V= hacim, m^3; G= hız gradyanı, s^{-1}; t>50 s için G= 700 s^{-1} olarak kullanılmaktadır (Reynolds ve Richards, 1996).

Deneyin yapıldığı sıcaklık olan T=22 ^oC için μ = 0,96x10^{-3} N.s/m^2 alındığında 1 m^3 atıksuyun karışımı için gerekli olan güç N= 471 watt olarak hesaplanmıştır. Bu demektir ki 1 m^3 atıksuyun karışımı için suya 471 watt enerji vermek gerekir. Bu

enerjiyi sağlayabilecek motor gücü ise 400 watt ve motor verimi %80 kabul edildiğinde, 1 m^3 atıksuyun karışımı için gerekli motor 500 watt güçünde olmalıdır. Bu motorun 1 saatlik harcayacağı elektrik maliyeti ise; 500 watt/sa x 1kW/1000 watt x 0,15 TL/kW = 0,075 TL/sa.m^3

Örneğin, önerilen KCN direkt fotoliz koşulu için karıştırma maliyeti= 0,075TL/60 dk.m^3 x 120 dk = 0,15 TL/m^3 olarak bulunur.

Aydınlatma Maliyet Hesabı: Reaktörün içindeki UV-C lambanın Research Radiometer IL 1700 cihazı ile yapılan ışık şiddeti ölçümüne göre 0,032 m^3 suyu etkili olarak aydınlatabileceği bulunmuştur. 0,032 m^3 suyu 9 watt'lık UV-C lamba aydınlatıyorsa, 1 m^3 suyu aydınlatabilecek UV-C lamba 281 watt enerji harcayacaktır. Bu lambanın tüketeceği elektrik ise:

281 watt/sa x 1 kW/1000 watt x 0,15 TL/kW = 0,042 TL/sa

olarak bulunur. UV-C lambanın saatlik maliyeti ise:

40 TL/10000 saat= 0,004 TL/saat

değeri de lambanın tüketeceği elektrik maliyetine eklenerek, 1 m^3 atıksu için lambanın saatlik 0,046 TL masrafı olduğu bulunmuştur.

Örneğin, önerilen KCN direkt fotoliz koşulu için elektrik maliyeti= 0,046 TL/60 dk.m^3 x 120 dk = 0,092 TL/m^3 olarak bulunur.

Aynı analizler UV-A lambası için yapıldığında 3 watt'lık lambanın 0,032 m^3 suyu etkili şekilde aydınlatabileceği belirlenmiş ve 1 m^3 atıksu için lambanın saatlik 0,015 TL masrafı olduğu bulunmuştur.

Örneğin, önerilen KCN direkt fotoliz koşulu için elektrik maliyeti= 0,015 TL/60 dk.m^3 x 180 dk = 0,045 TL/m^3 olarak bulunur.

Kimyasal Maliyeti Hesabı: Kimyasal maliyeti 2 kısımdan oluşmaktadır. Eğer gerekiyorsa pH ayarlama maliyeti ve eğer kullanılıyorsa hidrojen peroksit maliyeti.

- pH ayarlama maliyeti: Bütün koşullarda pH düşürme olmadığından sadece pH yükseltmek için kullanılacak kireç [$Ca(OH)_2$] maliyeti hesaplanmıştır. Buradaki hesaplama, yükseltilecek pH değerinden çözeltinin orijinal pH değeri çıkartılarak gerekli olan OH^- iyonu miktarının bulunması ve ortamda bu miktarı sağlamak için gerekli olan kireç miktarının belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Buna göre 1 m^3 su için fiyat çıkartılmıştır.

  Örneğin, $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin fotolitk peroksidasyonu için pH 9,5'dan 10,5'a çıkartılması için gerekli olan OH^- iyonu;
  $[OH^-]= 10^{-\Delta pH}$ ifadesinden $[OH^-]= 10^{-1}$ mol/L= $17x10^{-1}$ = 1,7 g/L'dir.
  74 g $Ca(OH)_2$ içinde 34 g OH^- varsa, 1,7 g/L OH^- iyonu ihtiyacını karşılayacak $Ca(OH)_2$ değeri 3,7 g/L'dir. pH değerini yükseltmek için 1 m^3 atıksuya 3,7 kg $Ca(OH)_2$ ilave edilmesi gerektiği bulunmuştur. 1 kg kireç 0,15 TL olduğundan, m^3 atıksuya eklenecek kireç maliyeti 0,15 TL/kg x 3,7 kg= 0,555 TL/m^3 olarak bulunur.

- Hidrojen peroksit maliyeti: Önerilen koşullar için kullanılacak hidrojen peroksit miktarı 1 m^3 atıksu için hesaplanmış ve maliyeti bulunmuştur.
  Örneğin; KCN için önerilen dozun 1 mM H_2O_2= 1 mmol/L= 34 mg/L olduğu bilinmektedir. Buna göre 1 m^3 için 34 g H_2O_2 kullanılır ve hidrojen peroksit %35'lik olduğundan 34x100/35= 97,1 g H_2O_2 kullanılmalıdır. %35'lik H_2O_2 yoğunluğu 1,13 kg/L ise gerekli olan 97,1 g H_2O_2 çözeltisi 86 mL'ye karşılık gelir. Ticari olarak %50 hidrojen peroksit kullanımında gerekli olan hidrojen peroksit 60,2 mL olmaktadır. Bu durumda 1 m^3 atıksu için kullanılacak 1 mM H_2O_2 maliyeti 60,2 mL x 5,16 TL/1000 mL= 0,31 TL olarak bulunur. Aynı şekilde diğer önerilen koşullar içinde hesaplamalar yapılmıştır.

Soğutma Maliyet Hesabı: Soğutma sistemlerinin üretimini yapan ticari firmalardan kapasite araştırılması yapılmış ve 90000 kcal/sa soğutma kapasitesi için 62,5 kW enerji harcandığı bulunmuştur (www.aytekchillers.com). Diğer taraftan 1

atm basınçta ve 25 ^{o}C sıcaklıkta (Cp= 4,177 kJ/kg.^{o}K ve υ= 10,03x10^{-4} m^{3}/kg iken) 1 m^{3} suyu 1 ^{o}C soğutabilmek için 991 kcal enerji gerektiği belirlenmiştir (Howell ve Buckins, 1992). Bu bilgiler ışığında 991 kcal enerjiyi sağlayabilmek için 0,69 kWsa elektrik tüketilecektir. UV-C sistemde her 6 dakikada su sıcaklığı 1 ^{o}C artmaktadır. Diğer bir deyişle her 6 dakikada suyu 1 ^{o}C soğutmak gerekecektir. Bunun için harcanacak enerji;

0,69 kWsa x 6 dk/60 dk= 0,069 kWsa

olacak ve her 6 dakikada sistemi soğutma maliyeti 0,069 kWsa x 0,15 TL/kWsa= 0,0104 TL/6 dk olacaktır.

Örneğin, KCN direkt fotoliz için 0,0104 TL/6 dk x 120 dk = 0,207 TL/m^{3} olarak bulunur.

4 kısımda çıkartılan maliyetlerin toplamı 1 m^{3} atıksu için işletme maliyetleri ortaya çıkarmış ve bütün çalışmalar için maliyetler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.9 Direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon çalışmalarında önerilen arıtım koşullarının ekonomik analizi

(W/sa.m^3)motor güçüKarıştırma	(W/sa.m^3)Aydınlatma güç tüketimi	H_2O_2** – $Ca(OH)_2$ Sarfiyat	Soğutma maliyet (TL/m^3)	(TL)Maliyetim^{3}Atıksu	(%)Verim
500	281	-	0,2080	0,45	76
500	94	-	-	0,27	69
500	281	60,2 mL/m^3	0,0347	0,39	94
500	94	60,2 mL/m^3	-	0,36	68
500	281	0,0738 kg/m^3	0,2080	0,46	45*
500	94	0,0738 kg/m^3	-	0,46	60*
500	281	kg/m^3 1,204 L/m^3 - 0,0738 kg/m^3 1,204 L/m^3 - 0,0738	0,0738 - 0,0387	6,51	83
500	94	kg/m^3 1,204 L/m^3 - 0,0738		6,48	68
500	281	3,7 kg/m^3	0,9360	2,58	57
500	94	3,7 kg/m^3	-	1,37	47
500	281	60,2 mL/m^3 - 3,7 kg/m^3	0,0347	0,94	98
500	94	60,2 mL/m^3 - 3,7 kg/m^3	-	0,88	98
500	281	0,0586 kg/m^3	0,1040	0,23	42
500	94	0,0586 kg/m^3	-	0,10	6
500	281	1,204 L/m^3	0,0520	6,31	40
500	94	0,602 L/m^3	-	3,28	13
500	281	-	0,1040	0,23	27
500	94	-	-	0,05	27
500	281	1,806 L/m^3	0,1040	9,53	100
500	94	0,9 L/m^3	-	4,74	60

Madde/Oksidasyon	UV dalga boyu	(dk) süresi reaksiyon	Önerilen
KCN/UV	UV-C	120	
	UV-A	180	
KCN/H_2O_2/UV	UV-C	20	
	UV-A	30	
$Zn(CN)_4^{2-}$/UV	UV-C	120	
	UV-A	300	
$Zn(CN)_4^{2-}$/H_2O_2/UV	UV-C	80	
	UV-A	180	
$Cu(CN)_3^{2-}$/UV	UV-C	540	
	UV-A	540	
$Cu(CN)_3^{2-}$/H_2O_2/UV	UV-C	20	
	UV-A	10	
$Fe(CN)_6^{4-}$/UV	UV-C	60	
	UV-A	60	
$Fe(CN)_6^{4-}$/H_2O_2/UV	UV-C	30	
	UV-A	120	
AMD/UV	UV-C	60	
	UV-A	30	
AMD/H_2O_2/UV	UV-C	60	
	UV-A	60	

* $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinde serbest siyanür bazında parçalanma durumunu göstermektedir.

** Ticari olarak %50 hidrojen peroksit miktarları verilmiştir.

UV-C ışık ile yapılan uygulamanın işletme maliyeti lambanın soğutma ihtiyacı ve tükettiği elektrik sarfiyatının fazla olması sebebiyle yüksektir. Bu etkenler uzun süre gerektiren reaksiyonlarda işletme maliyetini artırmaktadır (Çizelge 4.3).

Yapılan çalışmaların geneline bakıldığında direkt fotoliz uygulamasında UV-C ışığın işletme maliyetinin UV-A ışığa göre 2 ile 5 kattan fazla olduğu görülmektedir. Direkt fotoliz uygulamasında hiçbir kimyasal sarfiyatı olmadığından UV-C ışığın daha fazla elektrik enerjisi tükettiği ve işletme maliyetinin bu yüzden fazla olduğu söylenebilir. $ZnCN_4^{2-}$ kompleksinin direkt fotoliz uygulamasındaki her iki lamba için maliyetler çok yakın çıkarken diğerleri için ortalama UV-C lambanın maliyeti 2 kat fazla çıkmıştır.

Fotolitik peroksidasyon uygulamalarında ise UV-C ışığın işletme maliyetinin UV-A ışığa göre 2 kat fazla olduğu görülmektedir. Fotolitik peroksidasyon uygulamasında işletme maliyetlerindeki artışın yüksek hidrojen peroksit dozun kullanılmasından ileri geldiği görülmektedir. Kimyasal maliyetler KCN ve $CuCN_3^{2-}$ için en düşük seviyedeyken $ZnCN_4^{2-}$ için en yüksek, $FeCN_6^{4-}$ için biraz daha düşüktür.

UV-C lamba ömrünün 10000 saat, UV-A lamba ömrünün 50000 saat olması lamba değişimlerini etkileyecek unsurdur. Bu bakımdan UV-C lambanın UV-A'ya göre daha erken değişmesi gerektiği görülmektedir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmaların bulgularından inorganik siyanür bileşikleri ve organik içeren AMD'nin direkt fotoliz ve fotolitik peroksidasyon ile arıtımı konusunda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- KCN'ün direkt fotoliz uygulamasında;
    a) UV-C ışık için 120 dk sonunda %76 CN giderimi sağlanmıştır. UV-C ışık için 0,45 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.
    b) UV-A ışık için 180 dk sonunda %69 CN giderimi sağlanmıştır. UV-A ışık için 0,27 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

  Yapılan uygulama için giderim verimleri ve maliyetler kıyaslandığında UV-A ışık verimli bir arıtma sağlayabilmektedir. Aynı zamanda UV-C ışık ömrünün 10000 saat iken UV-A ışık ömrünün 50000 saat olması ayrıca bir avantaj sağlamaktadır.

- KCN'ün fotolitik peroksidasyon uygulamasında;
    a) UV-C ışık için 1 mM H_2O_2 dozunda, 20 dk sonunda %94 CN giderimi sağlanmıştır. UV-C ışık için 0,39 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.
    b) UV-A ışık için 1 mM H_2O_2 dozunda, 30 dk sonunda %68 CN giderimi sağlanmıştır. UV-A ışık için 0,36 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

  UV-C ışıkta siyanür giderim verimi yüksek olması ve işletme maliyetinin UV-A'ya yakın olmasından dolayı UV-C lambanın seçilmesi ekonomik olacaktır.

- $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin direkt fotoliz uygulamasında parçalanmanın olduğu ama daha ileri giderimin olmadığı görülmüştü. Bu yüzden tek başına direkt fotoliz uygulaması $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin arıtımı için önerilmemektedir. Kompleksin parçalayarak serbest siyanür haline getirmekte kullanılabilecek

yöntemdir. Her iki lamba içinde işletme maliyetlerinin yakın olmasından dolayı böyle bir uygulamada UV-A lamba önerilmektedir.

- $Zn(CN)_4^{2-}$ kompleksinin fotolitik peroksidasyon uygulamasında;
    a) UV-C ışık için 20 mM H_2O_2 dozunda, 80 dk sonunda %83 CN giderimi sağlanmıştır. UV-C ışık için 6,51 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.
    b) UV-A ışık için 20 mM H_2O_2 dozunda, 180 dk sonunda %68 CN giderimi sağlanmıştır. UV-A ışık için 6,48 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

  Bu uygulamada UV-C ışık önerilmektedir. Kullanılan kimyasal miktarının aynı olması ve UV-A için önerilen sürenin UV-C'ye göre fazla olması ve işletme maliyetlerinin çok yakın olmasından UV-C lambanın seçilmesi önerilmiştir.

- $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin direk fotoliz uygulamasında;
    a) UV-C ışık için 540 dk sonunda %57 CN giderimi sağlanmıştır. UV-C ışık için 2,58 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.
    b) UV-A ışık için 540 dk sonunda %47 CN giderimi sağlanmıştır. UV-A ışık için 1,37 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

  Burada da UV-A ışık önerilmektedir. UV-C ışığın giderim verimin yüksek olmasına karşılık işletme maliyetinin UV-A'ya göre yaklaşık 2 kat fazla olduğu görülmektedir. UV-C ışığın giderim verimine karşılık gelen işletme maliyetine bakıldığından avantajlı olmadığı düşünülmektedir.

- $Cu(CN)_3^{2-}$ kompleksinin fotolitik peroksidasyon uygulamasında;
    a) UV-C ışık için 1 mM H_2O_2 dozunda, 20 dk sonunda %98 CN giderimi sağlanmıştır. UV-C ışık için 0,94 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.
    b) UV-A ışık için 1 mM H_2O_2 dozunda, 10 dk sonunda %98 CN giderimi sağlanmıştır. UV-A ışık için 0,88 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

UV-A ışığın giderim verimi UV-C'ye ile aynı olmasına rağmen işletme maliyeti daha düşük olduğundan yine burada da UV-A lamba önerilmektedir.

- $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin direk fotoliz uygulamasında;
    a) UV-C ışık için 60 dk sonunda %42 kompleks giderimi sağlanmıştır. UV-C ışık için 0,23 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.
    b) UV-A ışık için 60 dk sonunda %6 kompleks giderimi sağlanmıştır. UV-A ışık için 0,10 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

  UV-A ışığın giderim veriminin yeterli olduğu durumlarda işletme maliyetinin düşük olmasından dolayı tercih edilebilir. Fakat UV-C ışığın giderim verimine ihtiyaç duyulan bir tesis için işletme maliyetini karşılamayı hedeflemelidir.

- $Fe(CN)_6^{4-}$ kompleksinin fotolitik peroksidasyon uygulamasında;
    a) UV-C ışık için 20 mM H_2O_2 dozunda, 30 dk sonunda %40 kompleks giderimi sağlanmıştır. UV-C ışık için 6,31 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.
    b) UV-A ışık için 10 mM H_2O_2 dozunda, 120 dk sonunda %13 kompleks giderimi sağlanmıştır. UV-A ışık için 3,28 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

  Direkt fotolize göre işletme maliyetleri her iki lamba içinde yüksektir. Hangi ışığın seçilebileceği, ihtiyaç duyulan arıtma verimlerinin belirleyeceği durumdur. UV-A ışığın giderim veriminin yeterli olduğu durumlarda işletme maliyetinin düşük olmasından dolayı tercih edilebilir. Fakat UV-C ışığın giderim verimine ihtiyaç duyulan bir tesis için işletme maliyetini karşılamayı göz ardı etmemelidir.

- AMD'nin direkt fotoliz uygulamasında;
    a) UV-C ışık için orijinal pH'ında 60 dk sonunda %27 KOİ giderimi sağlanmıştır. UV-C ışık için 0,23 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

b) UV-A ışık için orijinal pH'ında 30 dk sonunda %27 KOİ giderimi sağlanmıştır. UV-A ışık için 0,05 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

Bu uygulamada UV-A ışık önerilmiştir. Aynı KOİ giderimini daha kısa sürede UV-A ışığı UV-C ışığına göre daha düşük işletme maliyetinde gerçekleştirdiği görülmektedir.

- AMD'nin fotolitik peroksidasyon uygulamasında;
  a) UV-C ışık için 30 mM H_2O_2 dozunda, Fe^{2+}/H_2O_2: 2,4 oranında, 60 dk sonunda %100 KOİ giderimi sağlanmıştır. UV-C ışık için 9,53 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.
  b) UV-A ışık için 15 mM H_2O_2 dozunda, Fe^{2+}/H_2O_2: 10 oranında, 60 dk sonunda %60 KOİ giderimi sağlanmıştır. UV-A ışık için 4,74 TL/m^3 atıksu işletme maliyeti çıkmıştır.

Yüksek dozda hidrojen peroksit kullanımından dolayı direkt fotolizde elde edilen işletme maliyetleri yakalanamamıştır. UV-A ışığın giderim verimi UV-C'ye göre daha düşük olmasına rağmen işletme maliyeti daha düşüktür. Bu durumda UV-A ışığı önerilmiştir.

- Yapılan tüm çalışmaların geneline bakıldığında verimli ve düşük maliyetli arıtım için UV-A ışığın kullanılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Günümüzde kullanımı gittikçe yaygınlaşan Led lambalar ile elde edilen bu dalga boyundaki ışığın (UV-A), özellikle elektrik tüketiminin az olması, işletme maliyetlerinin düşük olması, kullanım ömürlerinin fazla olması ve istenilen kalitede çıkış suyu elde edilebilmesi göz önüne alındığında uygulanabilir olduğu açıkca görülmektedir.

- Yapılan direkt fotoliz çalışmalarında, reaksiyon süresi uzun olan kirleticiler için UV-C ışığın hiç ekomonik olmadığı, UV-C ışıkta alınan verimden biraz düşük verimle UV-A ışığın daha ekonomik olduğu ortaya çıkmıştır. Fotolitik uygulamalarında ise düşük hidrojen peroksit kullanımında UV-C ışığı daha

ekonomik olmaktadır. Yüksek hidrojen peroksit dozlarında her iki lamba içinde işletme maliyetleri artmaktadır.

- AMD'nin fotolitik peroksidasyon uygulamasında optimum arıtımda UV-C ışıkta Fe^{2+}/H_2O_2 oranının 2,4 olduğu, UV-A ışıkta Fe^{2+}/H_2O_2 oranının 10 olduğu sonucuna varılmıştır. Buda UV-A ışıkta kullanılan kimyasal miktarının az olması anlamına gelmektedir. UV-C ışk için 30 mM H_2O_2 dozu kullanılırken UV-A için 15 mM H_2O_2 dozu kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

A.c.k., 2009. www.aquaconcept.de/uvdesinfektion/uvdes_konzept.html

Andrezozzi, R., V. Caprıi, A. Insola ve R. Marotta, 1999. Advanced oxidation Processes (AOP) for Water Purifiction and Recovery. Catalysis Today, 53:51-59.

Andrezozzi, R., V. Caprio, A. Insola, G. Longo ve V. Tufano, 2000. Photocatalytic Oxidation of 4-nitrophenol in Aqueous TiO_2 Sluries: An Experimental Validation of Literature Kinetic Models. J. Chem. Tech. Biotech., 75: 131-142.

Andreozzi, R., V. Caprio ve R. Manotta, 2001. Oxidation of Benzothiazole, 2-mercaptobenzothiazole and 2-hyrodxybenzothiazole in Aqueous Solution by Means of H_2O_2/UV of Photoassisted Fenton Systems. J. Chem. Tech. Biotech., 76: 196-206.

APHA, AWWA, WEF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed.; American Public Health Association, Washington D.C., USA

Arslan, I. (2000). Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, Submitted to the Institute of Environmental Sciences in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogazici University.

Arslan, I. ve I. Balcıoğlu, 1999. Oxidative Treatment of Simulated Dyehouse Effluent by UV and near –UV Light Assisted Fenton's Reagent. Chemosphere., 39: (15)2767-2783

Auguliaro, V., Davi, E., Polmisano, L., 1990, Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion, Applied Catalysis, 65, 101-116.

Aydıner, C., 1999. Sıvı Membran Teknolojisi ile Sulu Ortamdan Siyanür İyonlarının Tasınım Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 110 s.

Azbar, N., T. Yonar ve K. Kestioğlu, 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. Chemosphere, 55: 35-43.

Beltran, F.J., G. Ovejero ve B. Acedo, 1993. Oxidation of Aztrazine in Water by UV Radiation Combined with H_2O_2. Water Res., 27: 1013-1021.

Beltran, F.J., J.F. Garcıa-araya ve B. Acedo, 1994. Advanced Oxidation Attrazine in Water: Part I: Ozonation. Water Res.; 28 (10): 2153-2160.

Beltran, F.J., J.F. Garcıa-araya ve P.M. Alvarez, 2001. pH Sequential Ozonation of Domestic and Wine-Distillery Wastewaters. Water Res., 35: 929-936.

Benitez, F.J, 2000. Contribution of Free Radicals to Chlorophenols Decomposition by Several Advanced Oxidation Process. Chemosphere, 41: 1271-1277.

Benitez, F.J., J.L. Acero ve F.J. Real, 2001a. Degradation Of Carbofuran By Using Ozone, UV Radiation And Advanced Oxidation Processes. J.of Hazardous Materials, 89: 51-65.

Benitez, F.J., J.L. Acero, F.J. Real, F.J. Rubıo ve A.I. Leal, 2001b. The Role of Hydroxyl Radicals for the Decomposition of p-Hydroxy Phenylacetic Acid in Aqueous Solutions. Water Research, 35: p. 1338-1343.

Birgül, A., Akal Solmaz, S.K., 2007. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde Ileri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması, Ekoloji Dergisi, 62, 72-80.

Bolton, J.R. 2001. Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada. p.40.

Bolton, J.R., K.G. Bircher, W. Tumas ve C.A. Tolman, 2001. Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation technologies for Both Electric and Solar Driven Systems. Pure Appl. Chem. 73, (4):627-637.

Bossmann, S.H., E. Oliveros, S. Göb, M. Kantor, A. Göppert, L. Leı, P.L. Yue ve A.M. Braun, 2001. Degradation of polyvinyl Alchol "PVA" by Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis Applied to the Photochemical Enhanced Fenton Reaction. Water Res., 44: 257-262.

Carey, J.H., 1990. An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater. A Symposium on Advanced Oxidation Process for Contaminated Water and Air. Proceedings, 4-5 June, Toronto, Canada.

Chen, D. ve A.K. Ray, 1998. Photodegradation Kinetiks of 4-nitrophenol in TiO_2 Suspension. Water Res., 32 (11): 322-3231.

Clarke, N. ve G. Knowles, 1982. High Purity Water Using H_2O2 and UV Radiation. Effluent and Water Treatment Journal. 335-341.

Contreras, S., M. Rodriguez, E. Chamarro, S. Esplugas ve J. Casado, 2001, Oxidation of Nitrobenzene by UV/O_3: the Influence of H_2O_2 and Fe(III) Experiences in a Pilot Plant" Water Res., 44: 39-46.

Crittenden, J.C., S. Hu, D.W. Hand, ve S.A. Gree, S.A., 1999. A Kinetic Model for H_2O_2/UV Process in an Completely Mixed Batch Reactor. Water Res., 33: 2315-2328.

Çatalkaya, E.Ç., Bali, U., Şengül, F., 2004. Fenolün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu, SKKD, 14(3), 31-41

Çokay, E., Şengül, F., 2006. Toksik Kirleticilerin İOP İle Arıtımı, DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 8(2), 1-9.

De Laat, J., H. Gallard, S. Ancelin ve B. Legube, 1999. Comperative Study of the Oxidation of Atrazine and Acetone by H_2O_2/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H_2O_2/UV and Fe(II) or Fe(III)/H_2O_2. Chemosphere, 39 (15): 2693-2706.

Dictor M. C., Brunet F. B., Morin D., Borines A. ve Clarens M., 1997. Biological Treatment of Gold Ore Cyanidation Wastewater in Fixed Bed Reactor, Environmental Polution, Vol: 87, No: 3, p 287-294.

Eckenfelder, W.W. Jr., 1989. Industrial Wastewater Pollution Control, Second Edition. Mc-Graw Hill, New York, 400 p.

EPA, 1998. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. CERI U.S. Government Printing Office, Ohio, US, pp. 2-1, 2-2.

EPA, 1983 Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes; U.S. EPA, Office of Research and Development: Cincinnati, OH; EPA-600/4-79-020; Method 335.3.

Fox, M.A. ve M.T. Duley, 1993. Heterogeneous Photocatalysis. Chem. Rev. 93: 341-452.

Glaze, W.H., 1987. Drinking Water Treatment with Ozone. Environ.Sci. Tech. 21 (3): p. 224-232.

Glaze, W.H., J.W. Kang ve D.H. Chapın, 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. Oz. Sci & Eng. 9: 335-352.

Gogate, P.R. ve A.B. Pandit 2004. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Cconditions. Advances in Environmental Research. 8: 501-551.

Gonzalez, M.C., A.M. Braun, A.B. Prevot ve E. Pelızzettı, 1994. Vacuum-ultraviolet (VUV) Photolysis of Water: Mineralizaton of Attrazine.Chemosphere, 28: 2121-2127.

Gönen, Ç., (2005) Treatment Of Tobacco Industry Wastewaters By Advanced Oxıdatıon Processes, Dokuz Eylül Unıversıty Graduate School Of Natural And Applıed Scıences.

Gürses, F., 2004. Antibiyotik formülasyon atıksularının fenton-benzeri ve fotofenton-benzeri İOP ile arıtabilirliğinin incelenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Maslak, İstanbul.

Hofstadler, K., R. Bauer, S. Novalıc ve G. Heıser, 1994. New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment With TiO_2 Immoblized on Fused-silica Glass Fibers.: Photomineralization of 4-chlorophenol. Environ Sci. Technol. 28: 670-679.

Hoigne, J., 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozone and Advanced Oxidation Processes, in: Hrubee, J (Ed). The Handbook of Environmental Chemistry, Vol: 5 part C, Quality and Treatment of Drinking Water, Part II, Springer, Berlin, Heidelberg.

Howell, J.R. and Buckins, R.O., 1992. Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 2nd Ed., McGraw-Hill Inc., USA.

Hörcsh, F., 2000. Oxidation Eines Industriellen Mischabwassers mit Ozon und UV/H_2O_2. Vom Wasser 95: p. 119-130.

Irmak, S., 2000. Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto-Fenton Yöntmiyle Parçalanmalarının İncelenmesi. Çukurova Üniv. Fen. Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Jakob, L., T.m. Hashem, M.M. Kantor ve A.M. Braun 1993. Vacuum- Ultraviolet (VUV) Photolysis of Water: Oxidative Degradation of 4-Chlorophenol. J. Of Photochem. And Potobiol. A: Chemistry. 75: 97-103.

Kang, S.F., C.H. Lıao ve S.T. Po, 2000. Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology. Chemosphere, 41: 1287-1294.

Kestioğlu, K., T. Yonar ve N. Azbar, 2005. Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME). Process Biochemistry, 40: 2409-2416

Küçükgül E. Y. ve Şengül F., 1987. Endüstriyel Siyanür Kirliliği ve Arıtımı, Doğa-Bilim Dergisi, Mühendislik ve Çevre Bilimleri, Tübitak, Cilt: 11, Sayı: 3, s:396-402.

Kochany, J., Bolton, J. R., 1992. Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of $OH^{\bullet}$ Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H_2O_2" , Environ. Sci. Technol., 26, 2, 262-265.

Legrini, O., E. Oliveros ve A.M. Braun, 1993. Photochemical Processes for Water Treatment. Chem. Rev. 93: 671-698.

Lin, L.S., C.T. Johnston ve E.R. Blatchley, 1999. Inorganic Fouling at Quartz: Water Interfaces in Ultraviolet Photoreactors- I. Chemical Characterization. Water Research, 33: 3321-3329.

Lin, S.H. ve C.C. Lo, 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water Res. 31: 2050-2058.

Loraine, G.A. ve W.H. Glaze, 1992. Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis. 47th Purdue Industrial Waste Confrence Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, USA.p. 367-376.
Mahiroğlu, A., Yel, E., Sevimli, M.F., 2009. Treatment of combined acid mine drainage (AMD)—Flotation circuit effluents from copper mine via Fenton's process. J.of Hazardous Materials, 166: 782-787.

Mansilla, H.D., M.C. Yeber, J. Freer, J. Rodrıguez ve J. Baeza, 1997. Homogeneous and Heterogeneous Advanced Oxidation of a Bleaching Effluent From The Pulp and Paper Industry. Wat.Sci.Tech., 35(4): 273-278.

Marechal, M.L., Y.M. Slokar ve T. Taufer, 1997. Decoluration of Chlorotriazine Reactive Azo Dyes with H_2O_2/UV". Dyes and Pigmets, 33: 181-289.

Martin, N. ve C. Galey, 1994. Use of Static Mixer for Oxidationand Disinfection by Ozone. Ozone Sci. Eng.16 (6): 455-452.

Mukherjee, P.S. ve A.K. Ray, 1999. Major Challenges in the Design of a Large Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. Chem. Eng. Technol. 22 (3): 253-261.

Mudder, T.I, Botz, M.M, Smith, A. (co-editors), 2001. The Cyanide Compendium, published by Mining Journal Books, London, England, 1000+ pages on CD

Neamtu, M., A. Yediler, I. Sımınıceanu ve A. Kettrup, 2003. Oxidation of Commercial Reactive Azo Dye Aqueous Solutions by the Photo-Fenton and Fenton-like Processes, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 161: 87-93.

Patil Y. B. ve Paknikar K.M., 2000. Development of a process for biodetoxification of metal cyanides from wastewaters, Process Biochemistry, 35, 1139-1151.

Peyton, G.R. ve W.H. Glaze, 1986. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. Part 3. Photolysis of aqueous ozone. Mechanism of photolytic ozonation. Environ.Sci.Technol., 22 :761.

Pignatello, J.J., 1992. Dark and photassisted Fe^{+3}-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environ.Sci.Technol., 26 : 944-951.

Reynolds, T.D. ve Richards, P.A., 1996. *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, Second Edition, PWS Publishing Company, USA.

Rivas, F., F.J. Beltran ve O. Gımeno, 2001. Joint treatment of wastewater from table olive processing and urban wastewater. Integrated ozonation-aerobic oxidation., Chem.Eng.Technol., 23(2): 177-181.

Rodrıguez, J., C. Parra, D. Contreras, J. Freer ve J. Baeza, 2001. Dihydroxybenzenes: Driven Fenton Reactions. Wat. Sci. Tech., 44: 251-256.

Roques H., 1996. Chemical Water Treatment, Principles and Practice; "Cyanide Removal" by Aurelle Y., USA, p 423-475.

Ruppert, G., R. Bauer ve G.J. Heisler, 1993. The Photo-Fenton Reaction-an Effective Photochemical Wastewater Treatment Process. J. Photochem. Photobiol., A:Chem.. 73: 75-78.

Safarzadeh-amiri, A., J.R. Bolton ve S.R. Cater, 1996. The Use of Iron in Advanced Oxidation Process. J. Adv. Oxid. Technol., 1, (1): 18-26.

Safarzadeh-amiri, A., J.R., Bolton ve S.R., Cater, 1997. Ferrioxalatemediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, Wat. Res., 31(4): 787-798.

Sarla, M., M. Pandit, D.K. Tyagi ve J.C. Kapoor, 2004. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical proses. . J.of Hazardous Materials, B116: 49-56.

Sarla, M., M. Pandit, D.K. Tyagi ve J.C. Kapoor, 2005. Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/H2O2 process. . J.of Chemical Technology and Biotechnology, 80: 13-19.

Steahlin, J. ve J. Hoigne, 1982. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. Environ. Sci. Technol., 16: 676-681.

Sun, Y. ve J.J. Pignatello, 1993. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$. Environ. Sci. Technol., 27: 304-310.

Snell F., ve Snell C., 1949. *Colorimetric Methods of Analysis Including Some Turbidimetricand Nephelometric Methods*, 21 th Edition, D.Van Nostrand company, INC, Canada.

Şengül F. ve Müezzinoğlu A., 1995. Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 228, 2. Baskı, İzmir, 243 s.

Tanaka, K., K. Padermpole ve T. Hisanagi, 2000. Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dye. Water Research, 34: 327-333.

Tanaka, S. ve U.K. Saha, 1993. Effects of pH on Photocatalysis of 2,4,6-triclorophenol in Aqueous TiO_2 Suspensions. Water Sci. Technol., 30: 47-56.

Tang, W.Z. ve C.P. Huang, 1996. 2,4-diclorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent. Environ. Technol. 17: 1371-1382.

Tezcanlı, G., 1998. Reuse Of Textile Dyebaths By Treatmnet With Advanced Oxidatiın, B.S. in Env. E., Yıldız Technical University.

Unkroth, A., V. Wagner ve R. Sauerbrey, 1997. Laser-Assisted Photochemical Wastewater Treatment. Water Sci. and Technol., 35: 181-188.

Vogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A., 2004. Kinetic and chemical assessment of the UV/H_2O_2 treatment of antiepileptic drug carbamazepine, Chemosphere, 54, 497–505.

Walling, C. 1975. Fenton's Reagent Revised. Acc. Chem. Res., 8: p. 125-131.
Walling, C. ve S.I. Kato, 1971. The Oxidation of Alchols by Fenton's Reagent: The Effect of Copper Ion. J. Am. Chem. Soc., 133-139.

Who, 2004. Hydrojen Cyanide and Cyanides: Human Health Aspects; Geneva, 32 p.

Wu, K., Y. Xıe, J. Zhao ve H. Hıdaka, 1999. Photo-Fenton Degradation of a Dye Under Visible Light Irradiation. J. Of Molecular Catalysis A: Chemical, 144 : 77-84.

Xu, B., Z. Chen, F. Qi, J. Ma, F.Wu, (2008) Inhibiting the Regeneration of N-nitrosodimethylamine in Drinking Water by UV Photolysis Combined with Ozonation, Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.014

Zeltner, W.A., C.G. Hill ve M.A. Anderson, 1993. Enhanced Photocatalytic Activity of Mesoporous and Ordinary TiO2 Thin Films by Sulphric Acid Treatment. Appl. Catal. B. Environ., 36 (1): 21-32.

Zheng, A., Zombak, D.D., Luthy, R.G., Sawyer , B., Lazouskas, W., Tata, P., Delaney, M.F., Zilitinkevitch, L., Sebroski, J.R., Swartling, R.S., Drop, S.M. Ve Flaherty, J.M. (2003) Evaluation and testing of analytical methods for cyanide species in municipal and industrial contaminated waters. Environ. Sci. Technol., 37, 107-115.

http://www.philips.com

http://www.wedeco.com

http://www.aytekchillers.com