

**FENOLLERİN İLERİ OKSİDASYON
PROSESLERİYLE GİDERİMİ VE TOKSİSİTE
ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Aysun ALTIKAT

**Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Zeynep CEYLAN
2012
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**FENOLLERİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİYLE
GİDERİMİ VE TOKSİSİTE ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Aysun ALTIKAT

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

FENOLLERİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİYLE GİDERİMİ VE TOKSİSİTE ÜZERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

Yrd. Doç. Dr. Zeynep CEYLAN danışmanlığında, Aysun ALTİKAT tarafından hazırlanan bu çalışma 20/09/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Sinan YAPICI

İmza :

Üye : Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Filiz Nuran ACAR

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zeynep CEYLAN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: BAP-2009/64

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

FENOLLERİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİYLE GİDERİMİ VE TOKSİSİTE ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Aysun ALTIKAT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zeynep CEYLAN

Bu çalışmada 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2-nitrofenol ve 2,4-dinitrofenolün homojen ve heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Bu organik maddelerin parçalanabilirliği; model kirletici konsantrasyonu, KOİ ve TOK parametreleri ölçülerek araştırılmıştır. Tüm bu prosesler sonucunda kirleticilerin toksisitesi *Daphnia magna* kullanılarak toksisitelerinin giderimi bakımından analiz edilmiştir. Çalışmanın ilk kısmında tüm kirleticilerin H₂O₂ oksidasyonu incelenmiş, oksidasyon sonunda prosesin etkili olmadığı ortaya çıkmıştır. Daha sonra sırasıyla Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinin etkinliği incelenmiştir. Bu prosesler için farklı H₂O₂, Fe⁺², Fe⁺³, pH ve sıcaklık şartları denenmiş, optimum şartlarda model kirleticilerin tamamı giderilmiş, Fenton prosesi için %58,20-78,29 aralığında KOİ, %52,65-63,11 aralığında TOK ve %90-100 aralığında toksisite giderimi elde edilmiştir. Fenton-benzeri prosesi için ise %56,48-73,19 aralığında KOİ, %38,22-58,23 aralığında TOK ve %85-100 aralığında toksisite giderimi elde edilmiştir. Bir sonraki aşamada UV oksidasyonu gerçekleştirilmiş, fakat prosesin etkili olmadığı ortaya çıkmıştır. UV/H₂O₂ prosesinde ise H₂O₂ ilavesinin UV'nin etkinliğini artırdığı belirlenmiştir. Model kirleticilerin giderimi üzerine Foto-Fenton ve Foto-Fenton-benzeri proseslerinin etkisi araştırılmış giderme verimleri Fenton ve Fenton-benzerinden daha düşük çıkmıştır.

Fotokatalitik oksidasyonda kullanılmak üzere literatürde en yüksek verime sahip olan TiO₂ ve ZnO için optimum katalizör dozajını belirlemek amacıyla farklı katalizör dozları denenmiş ve tüm model kirleticilerde TiO₂'nin daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Fotokatalitik oksidasyonda geleneksel katalizörlere alternatif olarak Tetrafenilporfin ve dört farklı metal (Kobalt, Bakır, Nikel ve Vanadyum) kompleksi denenmiş, sonuçlar geleneksel katalizörlere oldukça yakın bulunmuştur. Fotokatalitik oksidasyonda %75,14-85,63 aralığında model kirletici, %16,85-25,15 aralığında KOİ ve %9,54-11,56 aralığında TOK giderimi elde edilmiştir.

Çalışmanın ilerleyen kısımlarında O₃, O₃/katalizör, H₂O₂/O₃, UV/O₃, H₂O₂/O₃/katalizör, UV/O₃/katalizör, O₃/Fenton, O₃/Fenton-benzeri, O₃/Foto-Fenton, O₃/Foto-Fenton-benzeri, H₂O₂/UV/O₃ ve H₂O₂/UV/O₃/Katalizör prosesleri denenmiş hem KOİ, hem TOK giderimi ve özellikle toksisitenin reaksiyonun ilk dakikalarında giderilmesi bakımından en etkili proses olarak O₃/Foto-Fenton ve O₃/Foto-Fenton-benzeri prosesi etkili bulunmuştur.

2012, 290 Sayfa

Anahtar Kelimeler: İleri oksidasyon prosesleri, klorofenoller, nitrofenoller, *Daphnia magna*, toksisite, ozonlama, Fenton, UV, tetrafenilporfin, fotokatalizör

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATING REMOVAL OF PHENOLS WITH ADVANCED OXIDATION PROCESSES AND ITS EFFECT ON TOXICITY

Aysun ALTİKAT

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

This study investigated degradability of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2-nitrophenol, and 2,4-dinitrophenol with homogenous and heterogeneous advanced oxidation processes. The degradability of these organic substances was determined by measuring of concentration of model pollutants, COD and TOC parameters. At the end of all these processes, toxicity of pollutants was analyzed using *Daphnia magna* in terms of removing toxicities. During initial stage of the study, H₂O₂ oxidation of all pollutants was examined and it was concluded that the process was not effective at the end of oxidation. Then, efficiency of Fenton and Fenton-like processes was investigated, respectively. Different H₂O₂, Fe²⁺, Fe³⁺, pH and temperature conditions were used for these processes and all the model pollutants were removed under optimum conditions. COD, TOC, and toxicity removal were obtained respectively within the range of 58.20-78.29%, 52.65-63.11% and 90-100% for the Fenton process. On the other hand, for the Fenton-like process, COD, TOC, and toxicity removal were obtained respectively within the range of 56.48-73.19%, 38.22-58.23% and 85-100% UV oxidation was carried out in following stage, but the process was not found to be effective. Addition of hydrogen peroxide increased the efficiency of UV radiation in UV/H₂O₂ process. Effect of Photo-Fenton and Photo-Fenton-like processes on removal of the model pollutants was researched and the removal efficiencies were founded to be lower compared to Fenton and Fenton-like processes.

For the photocatalytic oxidation, different catalyst dosages were used in order to determine optimum catalyst dosage for TiO₂ and ZnO having the highest efficiency in literature. It was proved that TiO₂ was more effective for all model pollutants. During photocatalytic oxidation, tetraphenylporphine and four different metal complexes (cobalt, copper, nickel and vanadium) were tried as an alternative to conventional catalysts. Results found were considerably close to those of conventional catalysts. Model pollutant, COD and TOC efficiencies were obtained respectively within the range of 75.14-85.63%, 16.85-25.15% and 9.54-11.56% in photocatalytic oxidation.

O₃, O₃/catalyst, H₂O₂/O₃, UV/O₃, H₂O₂/O₃/catalyst, UV/O₃/catalyst, O₃/Fenton, O₃/Fenton-like, O₃/Photo-Fenton, O₃/Photo-Fenton-like, H₂O₂/UV/O₃, and H₂O₂/UV/O₃/catalyst processes were researched in following stages of the study. O₃/Photo-Fenton and O₃/Photo-Fenton-like processes were found to be the most effective processes in terms of COD, TOC removal and especially removal of toxicity at initial minutes.

2012, 290 Pages

Keywords: Advanced oxidation processes, chlorophenols, nitrophenols, *Daphnia magna*, toxicity, ozonation, Fenton, UV irradiation, tetraphenyl porphine, photocatalyst

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın yürütülmesinde bilgi birikimi ve önerileri ile beni yönlendiren, göstermiş olduğu yakınlıkla destek olan değerli hocam ve danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Zeynep CEYLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında özgün görüşleri ve tecrübeleri ile katkıları olan tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Sinan YAPICI'ya ve Sayın Prof. Dr. Alper NUHOĞLU'na ayırdıkları zamanları ve yakın ilgileri için teşekkür ederim. Çalışmama yönelik sorularımı içtenlikle cevaplayarak gösterdikleri ilgi için Sayın Prof. Dr. Ergün YILDIZ, Sayın Doç. Dr. Senar ÖZCAN, Sayın Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Zeynep EREN'e teşekkür ederim. Çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen ve her konuda bana destek olan çok sevgili dostlarım Yrd. Doç. Dr. Fatma EKMEKYAPAR TORUN'a, Arş. Gör. Dr. Tuba TURAN BAYRAM'a ve Dr. Züleyha BİNGÜL'e içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma ve bölüm personeline teşekkür ederim.

2009/64 no'lu projeyle çalışmaya destek veren Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na, toksisite testi için materyal sağlayan Atatürk Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi bünyesinde hizmet veren Akvaryum Balıkları Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına ve özellikle Su Ürünleri Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Muhammed ATAMANALP'e teşekkür ederim.

Bu zor çalışma sürecinde yükümü paylaşan, sabır ve destekleriyle pes etmememi sağlayan eşime, anneme ve abime teşekkür ederim. Son olarak gösterdiği sabırla kocaman bir adam olduğunu ispatlayan, güç kaynağım, sevgili oğlum Ata Baturalp'ime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aysun ALTIKAT

Temmuz 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Fenollerin Tanımı ve Kullanım Alanları.....	4
2.2. Fenollerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri.....	10
2.3. Bir Kirleticisi Olarak Fenoller ve Giderim Yöntemleri.....	12
2.3.1. Fizikokimyasal giderim yöntemleri.....	14
2.3.2. Biyolojik giderim yöntemleri.....	15
2.3.3. Kimyasal giderim yöntemleri.....	16
2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	18
2.4.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri.....	20
2.4.1.a. O ₃ /UV oksidasyonu	20
2.4.1.b. H ₂ O ₂ /UV oksidasyonu.....	21
2.4.1.c. O ₃ /H ₂ O ₂ /UV oksidasyonu.....	23
2.4.1.d. Foto-Fenton oksidasyonu.....	24
2.4.1.e. O ₃ /Ultrases.....	27
2.4.1.f. H ₂ O ₂ /Ultrases.....	29
2.4.1.g. Elektrokimyasal oksidasyon.....	29
2.4.1.h. Anodik oksidasyon.....	30
2.4.1.i. Elektro-Fenton.....	31
2.4.1.j. Alkali şartlarda ozonlama.....	32
2.4.1.k. O ₃ /H ₂ O ₂ oksidasyonu.....	32
2.4.1.l. Fenton oksidasyonu.....	33
2.4.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri.....	34

2.4.2.a. Katalitik ozonlama.....	34
2.4.2.b. Fotokatalitik ozonlama.....	35
2.5. Toksisite.....	36
2.5.1. Fenollerin toksisitesi.....	36
2.5.2. Ekotoksisite ölçüm yöntemleri.....	38
2.5.2.a. Akut toksisite testleri.....	38
2.5.2.b. Kronik toksisite testleri.....	40
2.5.3. <i>Daphnia magna</i> ile akut toksisite ölçümü.....	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	44
3.1. Materyal.....	44
3.1.1. Kloro– ve Nitro– Fenoller.....	44
3.1.2. H ₂ O ₂ çözeltisi.....	44
3.1.3. Fe ⁺² çözeltisi.....	44
3.1.4. Fe ⁺³ çözeltisi.....	44
3.1.5. TiO ₂	45
3.1.6. ZnO.....	45
3.1.7. Meso-tetrafenil porfin.....	45
3.1.8. Kobalt-tetrafenil porfin.....	45
3.1.9. Bakır-tetrafenil porfin.....	45
3.1.10. Nikel-tetrafenil porfin.....	45
3.1.11. Vanadyum-tetrafenil porfin.....	46
3.1.12. NaOH çözeltisi.....	46
3.1.13. H ₂ SO ₄ çözeltisi.....	46
3.1.14. Potasyum iyodür.....	46
3.1.15. 4-aminoantipirin çözeltisi.....	46
3.1.16. Potasyum ferrisiyanid çözeltisi.....	46
3.1.17. Parçalama çözeltisi.....	47
3.1.18. Asit çözeltisi.....	47
3.1.19. NH ₄ OH çözeltisi.....	47
3.1.20. Fosfat tampon çözeltisi.....	47
3.1.21. Amonyum molibdat tetrahidrat.....	47

3.1.22. Potasyum hidrojen ftalat çözeltisi.....	48
3.1.23. CaCl_2 çözeltisi.....	48
3.1.24. Magnezyum sülfat çözeltisi.....	48
3.1.25. Sodyum bikarbonat çözeltisi.....	48
3.1.26. Potasyum klorür çözeltisi.....	48
3.1.27. UV lamba.....	49
3.1.28. Ozonlama sistemi.....	49
3.2. Yöntem.....	52
3.2.1. Saf su.....	52
3.2.2. Numunelerin analizi.....	52
3.2.3. UV-VIS spektrofotometre.....	53
3.2.4. KOİ ölçümleri.....	53
3.2.5. Model kirleticilerin analizi.....	53
3.2.6. H_2O_2 analizi.....	55
3.2.7. Toksisite analizi.....	57
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	58
4.1. Hidrojen Peroksit Oksidasyonu.....	58
4.1.1. 2-KF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu.....	58
4.1.2. 2,4-DKF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu.....	59
4.1.3. 2-NF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu.....	60
4.1.4. 2,4-DNF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu.....	61
4.2. Fenton Oksidasyonu.....	63
4.2.1. 2-KF'ün Fenton oksidasyonu.....	64
4.2.2. 2,4-DKF'ün Fenton oksidasyonu.....	70
4.2.3. 2-NF'ün Fenton oksidasyonu.....	75
4.2.4. 2,4-DNF'ün Fenton oksidasyonu.....	79
4.2.5. Fenton prosesinin kinetiği.....	84
4.3. Fenton-benzeri Oksidasyonu.....	94
4.3.1. 2-KF'ün Fenton-benzeri oksidasyonu.....	95
4.3.2. 2,4-DKF'ün Fenton-benzeri oksidasyonu.....	99
4.3.3. 2-NF'ün Fenton-benzeri oksidasyonu.....	102

4.3.4. 2,4-DNF'ün Fenton-benzeri oksidasyonu.....	106
4.3.5. Fenton-benzeri prosesinin kinetiği.....	109
4.4. UV Oksidasyonu.....	116
4.4.1. 2-KF'ün UV oksidasyonu.....	119
4.4.2. 2,4-DKF'ün UV oksidasyonu.....	120
4.4.3. 2-NF'ün UV oksidasyonu.....	121
4.4.4. 2,4-DNF'ün UV oksidasyonu.....	122
4.5. H ₂ O ₂ /UV Oksidasyonu.....	123
4.5.1. 2-KF'ün H ₂ O ₂ /UV oksidasyonu.....	124
4.5.2. 2,4-DKF'ün H ₂ O ₂ /UV oksidasyonu.....	125
4.5.3. 2-NF'ün H ₂ O ₂ /UV oksidasyonu.....	127
4.5.4. 2,4-DNF'ün H ₂ O ₂ /UV oksidasyonu.....	128
4.6. Foto-Fenton Oksidasyonu.....	129
4.6.1. 2-KF'ün Foto-Fenton oksidasyonu.....	131
4.6.2. 2,4-DKF'ün Foto-Fenton oksidasyonu.....	132
4.6.3. 2-NF'ün Foto-Fenton oksidasyonu.....	133
4.6.4. 2,4-DNF'ün Foto-Fenton oksidasyonu.....	134
4.7. Foto-Fenton-benzeri Oksidasyonu.....	135
4.7.1. 2-KF'ün Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu.....	136
4.7.2. 2,4-DKF'ün Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu.....	137
4.7.3. 2-NF'ün Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu.....	138
4.7.4. 2,4-DNF'ün Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu.....	140
4.8. Fotokatalitik Oksidasyon.....	142
4.8.1. 2-KF'ün fotokatalitik oksidasyonu.....	147
4.8.2. 2,4-DKF'ün fotokatalitik oksidasyonu.....	149
4.8.3. 2-NF'ün fotokatalitik oksidasyonu.....	151
4.8.4. 2,4-DNF'ün fotokatalitik oksidasyonu.....	153
4.9. Alternatif Katalizörlerle Fotokatalitik Oksidasyon.....	156
4.9.1. 2-KF'ün alternatif katalizörlerle fotokatalitik oksidasyonu.....	159
4.9.2. 2,4-DKF'ün alternatif katalizörlerle fotokatalitik oksidasyonu.....	161
4.9.3. 2-NF'ün alternatif katalizörlerle fotokatalitik oksidasyonu.....	163

4.9.4. 2,4-DNF'ün alternatif katalizörlerle fotokatalitik oksidasyonu.....	165
4.10. Ozon Oksidasyonu.....	167
4.10.1. 2-KF'ün ozon oksidasyonu.....	172
4.10.2. 2,4-DKF'ün ozon oksidasyonu.....	174
4.10.3. 2-NF'ün ozon oksidasyonu.....	177
4.10.4. 2,4-DNF'ün ozon oksidasyonu.....	180
4.10.5. Ozonlama prosesinin kinetiği.....	183
4.11. Katalitik Ozonlama.....	185
4.11.1. 2-KF'ün katalitik ozonlanması.....	186
4.11.2. 2,4-DKF'ün katalitik ozonlanması.....	188
4.11.3. 2-NF'ün katalitik ozonlanması.....	189
4.11.4. 2,4-DNF'ün katalitik ozonlanması.....	191
4.12. H ₂ O ₂ /O ₃ Oksidasyonu.....	193
4.12.1. 2-KF'ün H ₂ O ₂ /O ₃ oksidasyonu.....	194
4.12.2. 2,4-DKF'ün H ₂ O ₂ /O ₃ oksidasyonu.....	195
4.12.3. 2-NF'ün H ₂ O ₂ /O ₃ oksidasyonu.....	196
4.12.4. 2,4-DNF'ün H ₂ O ₂ /O ₃ oksidasyonu.....	197
4.13. UV/O ₃ Oksidasyonu.....	199
4.13.1. 2-KF'ün UV/O ₃ oksidasyonu.....	199
4.13.2. 2,4-DKF'ün UV/O ₃ oksidasyonu.....	201
4.13.3. 2-NF'ün UV/O ₃ oksidasyonu.....	202
4.13.4. 2,4-DNF'ün UV/O ₃ oksidasyonu.....	203
4.14. H ₂ O ₂ /O ₃ /Katalizör Oksidasyonu.....	205
4.14.1. 2-KF'ün H ₂ O ₂ /O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	205
4.14.2. 2,4-DKF'ün H ₂ O ₂ /O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	206
4.14.3. 2-NF'ün H ₂ O ₂ /O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	208
4.14.4. 2,4-DNF'ün H ₂ O ₂ /O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	209
4.15. UV/O ₃ /Katalizör Oksidasyonu.....	211
4.15.1. 2-KF'ün UV/O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	211
4.15.2. 2,4-DKF'ün UV/O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	212
4.15.3. 2-NF'ün UV/O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	214

4.15.4. 2,4-DNF'ün UV/O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	215
4.16. O ₃ /Fenton Oksidasyonu.....	217
4.16.1. 2-KF'ün O ₃ /Fenton oksidasyonu.....	217
4.16.2. 2,4-DKF'ün O ₃ /Fenton oksidasyonu.....	218
4.16.3. 2-NF'ün O ₃ /Fenton oksidasyonu.....	219
4.16.4. 2,4-DNF'ün O ₃ /Fenton oksidasyonu.....	220
4.17. O ₃ /Fenton-benzeri Oksidasyonu.....	221
4.17.1. 2-KF'ün O ₃ /Fenton-benzeri oksidasyonu.....	221
4.17.2. 2,4-DKF'ün O ₃ /Fenton-benzeri oksidasyonu.....	222
4.17.3. 2-NF'ün O ₃ /Fenton-benzeri oksidasyonu.....	223
4.17.4. 2,4-DNF'ün O ₃ /Fenton-benzeri oksidasyonu.....	224
4.18. O ₃ /Foto-Fenton Oksidasyonu.....	226
4.18.1. 2-KF'ün O ₃ /Foto-Fenton oksidasyonu.....	226
4.18.2. 2,4-DKF'ün O ₃ /Foto-Fenton oksidasyonu.....	227
4.18.3. 2-NF'ün O ₃ /Foto-Fenton oksidasyonu.....	228
4.18.4. 2,4-DNF'ün O ₃ /Foto-Fenton oksidasyonu.....	229
4.19. O ₃ /Foto-Fenton-benzeri Oksidasyonu.....	230
4.19.1. 2-KF'ün O ₃ /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu.....	230
4.19.2. 2,4-DKF'ün O ₃ /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu.....	231
4.19.3. 2-NF'ün O ₃ /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu.....	232
4.19.4. 2,4-DNF'ün O ₃ /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu.....	234
4.20. H ₂ O ₂ /UV/O ₃ Oksidasyonu.....	235
4.20.1. 2-KF'ün H ₂ O ₂ /UV/O ₃ oksidasyonu.....	235
4.20.2. 2,4-DKF'ün H ₂ O ₂ /UV/O ₃ oksidasyonu.....	236
4.20.3. 2-NF'ün H ₂ O ₂ /UV/O ₃ oksidasyonu.....	237
4.20.4. 2,4-DNF'ün H ₂ O ₂ /UV/O ₃ oksidasyonu.....	238
4.21. H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /Katalizör Oksidasyonu.....	239
4.21.1. 2-KF'ün H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	239
4.21.2. 2,4-DKF'ün H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	240
4.21.3. 2-NF'ün H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	242
4.21.4. 2,4-DNF'ün H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /katalizör oksidasyonu.....	244

4.22. Kinetik Sonuçlar.....	245
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	258
KAYNAKLAR.....	282
ÖZGEÇMİŞ.....	291

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BAT	Best Available Technology
c	Işığın hızı
C ₀	Başlangıç Model Kirletici Konsantrasyonu
CoTPP	Kobalt Tetrafenilporfin
CuTPP	Bakır Tetrafenilporfin
DHHS	Department of Health and Human Services
DWEL	Drinking Water Exposure Level
E ₀	Redoks Potansiyel
e ⁻ _{ib}	İletkenlik Bandında Elektron
EC ₅₀	Effective Concentration (Organizmaların %50'sini etkileyen konsantrasyon)
EPA	Environmental Protection Agency
h	Planck Sabiti
h ⁺ _{db}	Katalizörün Değerlik Bandındaki Yüksek Oksitleyici Boşluklar
HO ₂ [•]	Peroksil Radikali
hν	Radyasyon
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
I _{abs} /N _L	Absorblanan Akış Hızı
IARC	International Agency for Research on Cancer
IC ₅₀	Inhibitory Concentration (Organizmaların %50'sini inhibe edici konsantrasyon)
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
k	Reaksiyon Hız Sabiti
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LD ₅₀	Lethal Dose (Organizmaların %50'sini öldüren doz)
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration (Gözlemlenmiş en düşük etki konsantrasyonu)
M	Çözeltinin Işınlanan Yüzey Alanı (UV ışık şiddetini belirlerken)

MATC	Maximum Acceptable Toxic Concentration (Organizmada maksimum kabul edilebilir toksisite konsantrasyonu)
Na	Avagadro sayısı
NAS	National Academy of Science
NiTPP	Nikel Tetrafenilporfin
NOEC	No Observed Effect Concentration (Organizmada hiçbir etkinin gözlemlenmediği konsantrasyon)
NPDES	National Pollutant Discharge Elimination System
NSPS	New Source Performance Standards
ODW	Office of Drinking Water
OERR	Office of Emergency and Remedial Response
OH•	Hidroksil Radikali
OSW	Office of Solid Wastes
OTS	Office of Toxic Substances
OWRS	Office of Water Regulations and Standards
PSES	Pretreatment Standards for Existing Sources
R•	Organik Radikal
RfD	Reference Dose
RH	Organik Madde
SNARL	Suggested No Adverse Response Level
T	Çözelti Fazındaki Ortam Sıcaklığı
$t_{1/2}$	Yarılanma Zamanı
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TOK	Toplam Organik Karbon
TPP	Tetrafenilporfin
u	Fotonun enerjisi
U	Enerji
UNEP	United Nations Environment Programme
US	Ultrasonik Işıma
UV	Ultraviyole Işıma
UV-C	Ultraviyole Işıma (210-280 nm)
v	Frekans

V	Dalga sayısı
V_{toplam}	Çözelti Hacmi
VTPP	Vanadyum Tetrafenilporfin
ZnO	Çinko Oksit
λ	Dalga boyu
ℓ	Işığın Transfer Edildiği Hücrenin Yol Uzunluğu
ϵ	Molar Tükenme Katsayısı
Φ	Oluşan H^+ İyonlarının Ürün Miktarı
)))	Ultrasonik Işıma
2-KF	2-klorofenol
2,4-DKF	2,4-diklorofenol
2-NF	2-nitrofenol
2,4-DNF	2,4-dinitrofenol

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Fenolün üç boyutlu kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.2. Foto-Fenton prosesinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.3. Basit bir voltaik hücre.....	30
Şekil 2.4. Anodik oksidasyon prosesi.....	30
Şekil 2.5. <i>Daphnia</i> 'nın (Cladocera) A. Genel yapısı B. Epphibium.....	42
Şekil 3.1. Ozonlama reaksiyonlarının yürütüldüğü deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	50
Şekil 3.2. Ozonlama reaksiyonlarının yürütüldüğü deney düzeneğinin fotoğrafları...	51
Şekil 3.3. Ozonoks marka ozonlama cihazı.....	52
Şekil 3.4. KOİ analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	53
Şekil 3.5. 2-klorofenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	54
Şekil 3.6. 2,4-diklorofenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	54
Şekil 3.7. 2-nitrofenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	55
Şekil 3.8. 2,4-dinitrofenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	55
Şekil 3.9. Hidrojen peroksit analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	56
Şekil 3.10. Test kabına aktarılmış <i>Daphnia magna</i> 'lar.....	57
Şekil 4.1. 2-KF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu.....	59
Şekil 4.2. 2,4-DKF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu.....	60
Şekil 4.3. 2-NF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu.....	61
Şekil 4.4. 2,4-DNF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu.....	62
Şekil 4.5. 2-KF ve KOİ giderimine H ₂ O ₂ Konsantrasyonu'nun etkisi.....	64
Şekil 4.6. 2-KF ve KOİ giderimine Fe ⁺² Konsantrasyonu'nun etkisi.....	66
Şekil 4.7. 2-KF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi.....	67
Şekil 4.8. 2-KF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi.....	69
Şekil 4.9. Optimum Fenton şartlarında KOİ, 2-KF, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	70
Şekil 4.10. 2,4-DKF ve KOİ giderimine H ₂ O ₂ Konsantrasyonu'nun etkisi.....	71
Şekil 4.11. 2,4-DKF ve KOİ giderimine Fe ⁺² Konsantrasyonu'nun etkisi.....	72
Şekil 4.12. 2,4-DKF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi.....	73

Şekil 4.13. 2,4-DKF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi.....	74
Şekil 4.14. Optimum Fenton şartlarında KOİ, 2,4-DKF, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	74
Şekil 4.15. 2-NF ve KOİ giderimine H ₂ O ₂ Konsantrasyonu'nun etkisi.....	75
Şekil 4.16. 2-NF ve KOİ giderimine Fe ⁺² Konsantrasyonu'nun etkisi.....	76
Şekil 4.17. 2-NF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi.....	77
Şekil 4.18. 2-NF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi.....	78
Şekil 4.19. Optimum Fenton şartlarında KOİ, 2-NF, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	79
Şekil 4.20. 2,4-DNF ve KOİ giderimine H ₂ O ₂ Konsantrasyonu'nun etkisi.....	80
Şekil 4.21. 2,4-DNF ve KOİ giderimine Fe ⁺² Konsantrasyonu'nun etkisi.....	81
Şekil 4.22. 2,4-DNF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi.....	82
Şekil 4.23. 2,4-DNF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi.....	83
Şekil 4.24. Optimum Fenton şartlarında KOİ, 2,4-DNF, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	83
Şekil 4.25. 2-KF ve KOİ giderimine Fe ⁺³ Konsantrasyonu'nun etkisi.....	96
Şekil 4.26. 2-KF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi.....	97
Şekil 4.27. 2-KF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi.....	98
Şekil 4.28. Optimum Fenton-benzeri şartlarında KOİ, 2-KF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi.....	99
Şekil 4.29. 2,4-DKF ve KOİ giderimine Fe ⁺³ Konsantrasyonu'nun etkisi.....	100
Şekil 4.30. 2,4-DKF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi.....	100
Şekil 4.31. 2,4-DKF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi.....	101
Şekil 4.32. Optimum Fenton-benzeri şartlarında KOİ, 2,4-DKF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi.....	102
Şekil 4.33. 2-NF ve KOİ giderimine Fe ⁺³ Konsantrasyonu'nun etkisi.....	103
Şekil 4.34. 2-NF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi.....	104
Şekil 4.35. 2-NF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi.....	104
Şekil 4.36. Optimum Fenton-benzeri şartlarında KOİ, 2-NF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi.....	105
Şekil 4.37. 2,4-DNF ve KOİ giderimine Fe ⁺³ Konsantrasyonu'nun etkisi.....	106

Şekil 4.38. 2,4-DNF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi.....	107
Şekil 4.39. 2,4-DNF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi.....	108
Şekil 4.40. Optimum Fenton-benzeri şartlarında KOİ, 2,4-DNF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi.....	108
Şekil 4.41. Deneylerde kullanılan UV lamba (254 nm) ile ışınlanan bir aktinometri çözeltisinde zamana karşı hidrojen iyon konsantrasyonundaki artış.....	117
Şekil 4.42. UV denemelerinde kullanılan deney düzeneği.....	119
Şekil 4.43. 2-KF'ün UV oksidasyonu.....	120
Şekil 4.44. 2,4-DKF'ün UV oksidasyonu.....	121
Şekil 4.45. 2-NF'ün UV oksidasyonu.....	122
Şekil 4.46. 2,4-DNF'ün UV oksidasyonu.....	123
Şekil 4.47. 2-KF'ün H ₂ O ₂ /UV oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	125
Şekil 4.48. 2,4-DKF'ün H ₂ O ₂ /UV oksidasyonunda 2,4-DKF,KOİ,TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	126
Şekil 4.49. 2-NF'ün H ₂ O ₂ /UV oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	127
Şekil 4.50. 2,4-DNF'ün H ₂ O ₂ /UV oksidasyonunda 2,4-DNF,KOİ,TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	128
Şekil 4.51. 2-KF'ün Foto-Fenton oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	131
Şekil 4.52. 2,4-DKF'ün Foto-Fenton oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	132
Şekil 4.53. 2-NF'ün Foto-Fenton oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	133
Şekil 4.54. 2,4-DNF'ün Foto-Fenton oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	134
Şekil 4.55. Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda KOİ, 2-KF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi.....	136
Şekil 4.56. Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda KOİ, 2,4-DKF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi.....	138

Şekil 4.57. Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda KOİ, 2-NF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi.....	139
Şekil 4.58. Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda KOİ, 2,4-DNF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi.....	140
Şekil 4.59. Fotokatalizin genel mekanizması.....	143
Şekil 4.60. ZnO ve TiO ₂ dozlarının 2-KF, KOİ ve TOK giderimine etkisi.....	148
Şekil 4.61. 2-KF'ün fotokatalitik oksidasyonu.....	149
Şekil 4.62. ZnO ve TiO ₂ dozlarının 2,4-DKF, KOİ ve TOK giderimine etkisi.....	150
Şekil 4.63. 2,4-DKF'ün fotokatalitik oksidasyonu.....	151
Şekil 4.64. ZnO ve TiO ₂ dozlarının 2-NF, KOİ ve TOK giderimine etkisi.....	152
Şekil 4.65. 2-NF'ün fotokatalitik oksidasyonu.....	153
Şekil 4.66. ZnO ve TiO ₂ dozlarının 2,4-DNF, KOİ ve TOK giderimine etkisi.....	154
Şekil 4.67. 2,4-DNF'ün fotokatalitik oksidasyonu.....	155
Şekil 4.68. Tetrapirel türevi makro halkalı bileşiklerin moleküler yapısı.....	156
Şekil 4.69. (a) Meso-Tetrafenilporfin (TPP) (b) Kobalt-Tetrafenilporfin (CoTPP) (c) Bakır-Tetrafenilporfin (CuTPP) (d) Nikel-Tetrafenilporfin (NiTPP) (e) Vanadyum-Tetrafenilporfin (VTPP)	158
Şekil 4.70. Katalizör türünün 2-KF, KOİ ve TOK giderimine etkisi.....	159
Şekil 4.71. 2-KF'ün CuTPP katalizörlüğünde fotokatalitik oksidasyonu.....	160
Şekil 4.72. Katalizör türünün 2,4-DKF, KOİ ve TOK giderimine etkisi.....	161
Şekil 4.73. 2,4-DKF'ün VTPP katalizörlüğünde fotokatalitik oksidasyonu.....	162
Şekil 4.74. Katalizör türünün 2-NF, KOİ ve TOK giderimine etkisi.....	163
Şekil 4.75. 2-NF'ün VTPP katalizörlüğünde fotokatalitik oksidasyonu.....	164
Şekil 4.76. Katalizör türünün 2,4-DNF, KOİ ve TOK giderimine etkisi.....	165
Şekil 4.77. 2-NF'ün CuTPP katalizörlüğünde fotokatalitik oksidasyonu.....	166
Şekil 4.78. Ozonlama deneylerinde kullanılan deney düzeneği ve reaktör.....	167
Şekil 4.79. Ozonlama şartlarındaki pH, çözünmüş oksijen ve çözünmüş ozon değerlerinin zamanla değişimi.....	168
Şekil 4.80. Gaz transferi için iki-film teorisi akım şeması.....	169
Şekil 4.81. Hacimsel kütle transfer katsayısının belirlenmesi.....	171
Şekil 4.82. 2-KF'ün ozon ile oksidasyonda pH değişiminin 2-KF giderimine etkisi...	172

Şekil 4.83. 2-KF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin KOİ giderimine etkisi	
etkisi.....	173
Şekil 4.84. 2-KF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin TOK giderimine etkisi.....	173
Şekil 4.85. 2,4-DKF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin 2,4-DKF giderimine etkisi.....	174
Şekil 4.86. 2,4-DKF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin KOİ giderimine etkisi.....	175
Şekil 4.87. 2,4-DKF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin TOK giderimine etkisi.....	175
Şekil 4.88. 2,4-DKF'ün ozon ile oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	176
Şekil 4.89. 2-NF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin 2-NF giderimine etkisi.....	177
Şekil 4.90. 2-NF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin KOİ giderimine etkisi.....	178
Şekil 4.91. 2-NF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin TOK giderimine etkisi.....	178
Şekil 4.92. 2-NF'ün ozon ile oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	179
Şekil 4.93. 2,4-DNF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin 2,4-DNF giderimine etkisi.....	180
Şekil 4.94. 2,4-DNF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin KOİ giderimine etkisi.....	181
Şekil 4.95. 2,4-DNF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin TOK giderimine etkisi.....	181
Şekil 4.96. 2,4-DNF'ün ozon ile oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	182
Şekil 4.97. 2-KF'ün katalitik ozonlama ile oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	186
Şekil 4.98. 2,4-DKF'ün katalitik ozonlama ile oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ,	

TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	188
Şekil 4.99. 2-NF'ün katalitik ozonlama ile oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	190
Şekil 4.100. 2,4-DNF'ün katalitik ozonlama ile oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	192
Şekil 4.101. 2-KF'ün H_2O_2/O_3 oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	194
Şekil 4.102. 2,4-DKF'ün H_2O_2/O_3 oksidasyonunda 2,4-DKF,KOİ,TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	195
Şekil 4.103. 2-NF'ün H_2O_2/O_3 oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	196
Şekil 4.104. 2,4-DNF'ün H_2O_2/O_3 oksidasyonunda 2,4-DNF,KOİ,TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	198
Şekil 4.105. 2-KF'ün UV/ O_3 oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	200
Şekil 4.106. 2,4-DKF'ün UV/ O_3 oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	201
Şekil 4.107. 2-NF'ün UV/ O_3 oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	202
Şekil 4.108. 2,4-DNF'ün UV/ O_3 oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	204
Şekil 4.109. 2-KF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	206
Şekil 4.110. 2,4-DKF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	207
Şekil 4.111. 2-NF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	208
Şekil 4.112. 2,4-DNF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	210
Şekil 4.113. 2-KF'ün UV/ O_3 /katalizör oksidasyonunda 2-KF,KOİ,TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	211

Şekil 4.114. 2,4-DKF'ün UV/O ₃ /katalizör oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	213
Şekil 4.115. 2-NF'ün UV/O ₃ /katalizör oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	214
Şekil 4.116. 2,4-DNF'ün UV/O ₃ /katalizör oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	216
Şekil 4.117. 2-KF'ün O ₃ /Fenton oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	217
Şekil 4.118. 2,4-DKF'ün O ₃ /Fenton oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	218
Şekil 4.119. 2-NF'ün O ₃ /Fenton oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	219
Şekil 4.120. 2,4-DNF'ün O ₃ /Fenton oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	220
Şekil 4.121. 2-KF'ün O ₃ /Fenton-benzeri oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	221
Şekil 4.122. 2,4-DKF'ün O ₃ /Fenton-benzeri oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	222
Şekil 4.123. 2-NF'ün O ₃ /Fenton-benzeri oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	224
Şekil 4.124. 2,4-DNF'ün O ₃ /Fenton-benzeri oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	225
Şekil 4.125. 2-KF'ün O ₃ /Foto-Fenton oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	226
Şekil 4.126. 2,4-DKF'ün O ₃ /Foto-Fenton oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	227
Şekil 4.127. 2-NF'ün O ₃ /Foto-Fenton oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	228
Şekil 4.128. 2,4-DNF'ün O ₃ /Foto-Fenton oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	229
Şekil 4.129. 2-KF'ün O ₃ /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve	

toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	230
Şekil 4.130. 2,4-DKF'ün O_3 /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	232
Şekil 4.131. 2-NF'ün O_3 /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	233
Şekil 4.132. 2,4-DNF'ün O_3 /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	234
Şekil 4.133. 2-KF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 oksidasyonunununda 2-KF, KOİ ve TOK giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	235
Şekil 4.134. 2,4-DKF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 oksidasyonunununda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	236
Şekil 4.135. 2-NF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 oksidasyonunununda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	237
Şekil 4.136. 2,4-DNF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 oksidasyonunununda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	238
Şekil 4.137. 2-KF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 /katalizör oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	239
Şekil 4.138. 2,4-DKF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 /katalizör oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	241
Şekil 4.139. 2-NF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 /katalizör oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	243
Şekil 4.140. 2,4-DNF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 /katalizör oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi.....	244

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı fenollerin iyonlaşma sabitleri.....	6
Çizelge 2.2. 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2-nitrofenol ve 2,4-dinitrofenol'ün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
Çizelge 2.3. Bazı kloro- ve nitro- fenol türevleri için uluslararası standartlar.....	8
Çizelge 2.4. Fotokimyasal spektral sınırlar.....	21
Çizelge 4.1. 2-KF için farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	86
Çizelge 4.2. 2-KF için farklı Fe^{+2} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	86
Çizelge 4.3. 2-KF için farklı pH değerlerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	87
Çizelge 4.4. 2-KF için farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	87
Çizelge 4.5. 2,4-DKF için farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	88
Çizelge 4.6. 2,4-DKF için farklı Fe^{+2} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	88
Çizelge 4.7. 2,4-DKF için farklı pH değerlerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	89
Çizelge 4.8. 2,4-DKF için farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	89
Çizelge 4.9. 2-NF için farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	90
Çizelge 4.10. 2-NF için farklı Fe^{+2} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	90
Çizelge 4.11. 2-NF için farklı pH değerlerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri....	91
Çizelge 4.12. 2-NF için farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	91
Çizelge 4.13. 2,4-DNF için farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	92
Çizelge 4.14. 2,4-DNF için farklı Fe^{+2} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon	

hız sabitleri.....	92
Çizelge 4.15. 2,4-DNF için farklı pH değerlerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	93
Çizelge 4.16. 2,4-DNF için farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	93
Çizelge 4.17. 2-KF için farklı Fe^{+3} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	109
Çizelge 4.18. 2-KF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	110
Çizelge 4.19. 2-KF için farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	111
Çizelge 4.20. 2,4-DKF için farklı Fe^{+3} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	111
Çizelge 4.21. 2,4-DKF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	112
Çizelge 4.22. 2,4-DKF için farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri...	112
Çizelge 4.23. 2-NF için farklı Fe^{+3} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	113
Çizelge 4.24. 2-NF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	113
Çizelge 4.25. 2-NF için farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	114
Çizelge 4.26. 2,4-DNF için farklı Fe^{+3} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	114
Çizelge 4.27. 2,4-DNF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	115
Çizelge 4.28. 2,4-DNF için farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri....	115
Çizelge 4.29. 2-KF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	183
Çizelge 4.30. 2,4-DKF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	184
Çizelge 4.31. 2-NF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	184
Çizelge 4.32. 2,4-DNF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	185
Çizelge 4.33. 2-KF giderimi için farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	246
Çizelge 4.34. 2,4-DKF giderimi için farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	247
Çizelge 4.35. 2-NF giderimi için farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	248

Çizelge 4.36. 2,4-DNF giderimi için farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	249
Çizelge 4.37. 2-KF için KOİ gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	250
Çizelge 4.38. 2,4-DKF için KOİ gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	251
Çizelge 4.39. 2-NF için KOİ gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	252
Çizelge 4.40. 2,4-DNF için KOİ gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	253
Çizelge 4.41. 2-KF için TOK gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	254
Çizelge 4.42. 2,4-DKF için TOK gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	255
Çizelge 4.43. 2-NF için TOK gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	256
Çizelge 4.44. 2,4-DNF için TOK gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar.....	257

1. GİRİŞ

Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliğinin oluşmasına neden olmaktadır. Hızla artan dünya nüfusunun ihtiyaçlarının karşılanması için teknolojinin gelişmesine bağlı olarak endüstrileşmenin de artması gerekmektedir. Sanayideki bu artış beraberinde var olan doğal kaynakların hızla tükenmesine neden olmaktadır. Doğal kaynaklar hızla tükenirken, üretim ve tüketimden kaynaklı atıkların önlemler alınmadan doğaya atılması çevre kirliliğinin oluşmasına ortam sağlamaktadır. Kuşkusuz içinde bulunulan çağ, dünya tarihinde en fazla gelişme ve ilerlemelere sahne olmaktadır. Sanayileşme ve teknik alanda gerçekleşen gelişim azami noktaya ulaşmıştır. Bu hızlı gelişme her geçen gün daha da hızla artmaktadır. Bu arada, insanlar da doğal zenginlik kaynaklarını hızla tüketmektedirler. Bu durum da çevrenin pek çok yer ve şekilde hızla kirlenmesine neden olmaktadır. Etkili ve geniş kapsamlı önlemler alınmaz ise dünyadaki tüm canlı varlıklar için yaşama şartları durmadan bozulmaya devam edecektir. Hızlı sanayileşme ile beraber çevrenin hızla kirlenmesi ve bu durumun doğurabileceği sınırsız tehlike, ancak son çeyrek yüzyılda yeterince anlaşılabilmiştir.

Sanayinin gelişmesi ile birlikte özellikle son 30-40 yılda kimyasal ve toksik madde kullanımında önemli artışlar olmuştur. Birçok teknoloji dalında hammadde ve ara ürün olarak bu maddelerin kullanılması sonucu üretilen atıksuların toksik etkileri çevreyi ciddi şekilde tehdit etmektedir. Su kirliliği, günümüzde karşılaşılan çevre sorunlarının en önemlilerinden birisini oluşturmaktadır. Canlı yaşamının sürmesi için gerekli bileşiklerden biri olan su, tüm canlılardaki metabolizmanın büyük kısmını oluşturmaktadır. Dünya yüzeyinin %70'ten fazlası sularla kaplı olmasına rağmen, bu miktarın çok az bir kısmı (%0,5) içme, kullanım ve zirai amaçlar için uygundur. Su kirlenmesinin ana kaynakları; evlerden gelen kullanılmış sular ile sanayi kuruluşları tarafından alıcı ortamlara verilen atıklardır. Kirleticiler, alıcı su ortamında; estetik kirlenmeye, zehirli bir reaksiyona veya su canlılarının yaşam şartlarını bozan taban birikmelerine yol açmakta, bunun yanında biyolojik olarak ayrışarak veya çürüyerek

oksijen sarfına ve böylece bu su çevresinden yararlanan insan grupları ve diğer canlı hayatı için tehlikeli durumların doğmasına sebep olmaktadır.

Klorlanmış aromatik bileşikler, aromatik çözücüler, organik kükürt, azot bileşikleri, siyanürler, pestisitler ve ağır metaller zararlı bileşiklerin başlıcalarıdır. Toksik maddelerin bir veya bir kaçını ihtiva eden kullanılmış suların alıcı sulara verilmesi, bu su ortamındaki organizmalar için zehirli etki yapar ve canlı hayatını tehlikeye sokar. Giderek kirlenmiş su kaynaklarının korumaya alınması ve artan su kalitesi ihtiyacı, deşarj standartlarının sıkılaşmasına neden olmakta ve buna paralel olarak klasik arıtma teknolojileri gerekli arıtım için yetersiz kalmaktadır. Klasik arıtma teknolojilerinin oldukça fazla yer kaplaması ve işletme zorlukları bilim adamlarını diğer teknolojilere nazaran oldukça geri olan bu klasik teknolojiler yerine, daha elverişli ve ekonomik teknoloji arayışına itmektedir.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) de özellikle son yıllarda bilim dünyasında oldukça geniş bir çerçeveye ele alınmış, henüz gelişimini tamamlamamış, aktif araştırmaya açık bir konudur. İOP'lerinde toksik organik maddelerin oksidasyonu da literatürde geniş yer bulmaktadır. Bu çalışmada toksisitesi oldukça yüksek olan dört farklı fenol türevi (2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2-nitrofenol ve 2,4-dinitrofenol) farklı İOP'leriyle (H_2O_2 , UV-C, O_3 , katalizör ve kombinleri) giderilmiş ve bu proseslerin kirleticilerin hem geleneksel kirlilik parametrelerindeki (KOİ ve TOK) hem de toksisitesindeki giderim etkisi incelenmiştir. Seçilen fenol türevleri –klor ve –nitro bağlı fenol türevleridir. Model kirletici olarak –kloro ve –nitro ve bunların mono– ve di– türevlerinin seçilmesindeki esas etken kullanılan proseslerin farklı tür ve sayıda substituentlerdeki davranışlarını gözlemlemektir. Çalışmada ayrıca literatürde henüz hiç denenmemiş katalizörler kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Denemelerde literatürde çok az yer bulan toksisite çalışmaları da geleneksel kirletici parametrelere ilave olarak ele alınmış ve kirleticilerin giderimi toksisite açısından da incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Aromatik bileşikler sınıfına dahil olan fenol ve türevleri endüstriyel atıksularda bulunan en önemli kirleticiler arasındadır. Fenol ve fenolik bileşiklerin düşük konsantrasyonları, kirleticilerin çok seyreltiği alıcı sularda bile, balıkların ve diğer su ürünlerinin kalite ve tadını bozmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda fenol içeren atıksular, özellikle petrol rafinerileri, kâğıt üretim tesisleri, reçine üretimi ve kömür sıvılaştırma tesislerinde ortaya çıkar. 1 mg/L ya da daha yüksek fenol konsantrasyonları sudaki organizmaları etkiler. Bu yüzden çoğu durumda sıkı çıkış suyu limitleri uygulanır. EPA (Çevre Koruma Ajansı), yüzey sularının 1 ppb'den az fenol içerebileceğini belirtmiştir. Türk içme suyu standartlarına göre (TSE 15266) yüzey suyu kriterlerinde fenol için izin verilen maksimum değer 0,002 mg/L iken, alıcı ortam deşarj standartlarında fenol için bu sınır değer 5 mg/L'dir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu standartlarına göre izin verilen fenol sınır değeri 0,002 mg/L'dir ve EPA standartlarına göre de bu değer 0,001 mg/L'dir.

Fenol ve türevlerini içeren atıksuların arıtımı için 20-30 yıl öncesine kadar çoğunlukla geleneksel metotlar olan kimyasal ya da fizikokimyasal metotlar kullanılmaktaydı. Fakat bu yöntemler tek başına kullanıldıklarında hem pahalı oldukları, hem de nihai arıtım sağlayamadıklarından probleme yol açmaktaydılar. Biyolojik arıtım, bu tip kirleticilerin giderimi için daha geniş bir alanda tercih edilmektedir. Fenol ve fenolik bileşenlerin arıtımında aerobik prosesler çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda anaerobik ve anoksik şartlarda fenolik bileşenlerin giderimi çalışmaları da başarılı bir şekilde yapılmaktadır. Biyolojik arıtım özellikle maliyet açısından tercih edilmekle beraber, bu arıtımın da tek başına kullanımı özellikle fenol ve fenolik bileşikler gibi pek çok aromatik bileşiğin toksik niteliği dikkate alındığında yeterli olmamakta, bu durum da bilim adamlarını farklı arıtım teknolojilerine itmektedir.

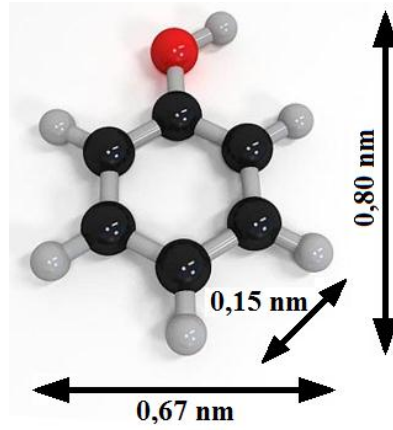
Literatürde fenol ve türevlerinin giderimi üzerine pek çok yöntem denenmiştir. Adsorbsiyon gibi fizikokimyasal yöntemler, pek çok farklı kimyasal oksidantla

uygulanan kimyasal yöntemler, membran prosesler ve biyolojik prosesler gibi pek çok teknik denenmiş ve denenmeye devam etmektedir. Literatürde sayılan bu yöntemlerin tek başına kullanımı yer aldığı gibi, özellikle son zamanlarda İOP'leri denenmekte ve başarı sağlamaktadır.

2.1. Fenollerin Tanımı ve Kullanım Alanları

Fenoller direk benzen ya da benzenoid halkaya bağlanan bir hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. Bu grubun en basit bileşeni C_6H_5OH formülüyle gösterilen ve oldukça önemli bir endüstriyel kimyasal olan fenol'dür. Arilaminler gibi fenoller de birbirlerinin reaktivitesini etkileyen hidroksil grup ve aromatik halkadan oluşan fonksiyonel bileşiklerdir. Bu karşılıklı etkileşim fenollerin bazı değişik ve yararlı özelliğinin oluşumuna neden olur (Carey 2001). Hidroksil grubunun doğrudan benzen halkasına bağlı olduğu $ArOH$ genel formüllü bileşiklere fenoller denir. Burada Ar fenildir. Aromatik alkollü bir bileşik olan fenol, monohidroksibenzen grubunun en basit üyesidir. Bundan dolayı fenol, hidroksibenzenin özel adı ve hidroksibenzenden türemiş bileşik sınıfının da genel adıdır (Balasubramanian 2007; Güler 2008).

Fenol, $C-O-H$ arasında 109° açı bulunduran düzlemsel yapıdadır. Genel olarak sp^2 hibritleşmiş karbon bağları sp^3 hibritleşmiş karbon bağlarından kısadır ve fenolde de durum böyledir. Rezonans yapısında fenoldeki karbon-oksijen bağının kısalığı kısmi çift bağ özelliğinin sebebi olarak yorumlanmıştır. Oksijen üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti aromatik halkayla birleşir ve bu kısmi çift bağın oluşumuna sebep olur. Rezonans yapısından da anlaşılacağı üzere fenollerin pek çok özelliği polarizasyonu ifade etmektedir. Fenollerdeki hidroksil oksijeni alkollerden daha az bazik, hidroksil protonu ise daha asidiktir. Fenoldeki aromatik halkaya yapılan elektrofil saldırılar, benzendekinden daha hızlıdır. Bu durum özellikle hidroksil grubunun orto- ve para-pozisyonunda halkanın elektronca daha zengin olduğunu gösterir (Carey 2001). Şekil 2.1'de fenolün üç boyutlu kimyasal yapısı verilmektedir.



Şekil 2.1. Fenolün üç boyutlu kimyasal yapısı (Nakagawa *et al.* 2004)

Fenollerin fiziksel özellikleri bu bileşiklerin diğer fenol molekülleri ve suyla hidrojen bağı oluşturmaya olanak sağlayan hidroksil grubuyla oldukça ilgilidir. Bu nedenle fenoller yüksek erime ve kaynama noktalarına sahip ve suda çözünürlükleri yüksek bileşiklerdir. *o*-nitrofenol gibi bazı orto- pozisyonunda substitüent içeren fenoller meta- ve para- izomerleriyle mukayese edildiğinde daha düşük kaynama noktasına sahiptirler. Bu durum sıvı fazdan buhar fazına geçiş için gerekli olan enerjinin kısmen karşılanmasını sağlayan hidroksil grubu ve substitüent arasındaki molekül içi hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Carey 2001).

Fenollerin en karakteristik özelliklerinden biri de asiditeleridir. Fenoller alkollerden daha asidiktir. Ancak karboksilik asitlerden daha düşük asiditeye sahiptirler. Karboksilik asitlerin iyonizasyon sabiti K_a yaklaşık olarak 10^{-5} 'tir (pK_a 5). Alkollerin K_a 'ları ise 10^{-16} ve 10^{-20} (pK_a 16-20) aralığında değişmektedir. Pek çok fenolün K_a 'sı 10^{-10} (pK_a 10) civarındadır. Fenollerin alkollerden neden daha asidik olduğunu anlamak için fenol ve etanolün iyonlaşma reaksiyonları gözden geçirilebilir. Özellikle etoksit ve fenoksit iyonundaki yüklerin delokalizasyonu dikkate alınmalıdır. Etoksit iyonundaki negatif yük, oksijen üzerinde lokalize olur ve yalnızca çözünme kuvvetleriyle dengelenir. Fenoksit iyonundaki negatif yük ise hem çözünme ile hem de halka içerisinde elektronların delokalizasyonu ile dengelenir. Fenoksit iyonundaki negatif yük, oksijen ve orto- ve para- karbonlar tarafından paylaşılır. Negatif yükün delokalizasyonu

fenoksit iyonunun kararlı hale gelmesini sağlar. Fenolün asiditesinin anlaşılabilmesi için fenol molekülünün etanolden milyon kere daha fazla, asetik asitten yüz bin kere daha az asidik olduğu söylenebilir.

Çizelge 2.1’de pek çok fenolün iyonlaşma sabitinin basit fenol molekülüne oldukça yakın olduğu görülmektedir. Yani substitüentlerin etkisi oldukça azdır.

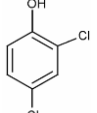
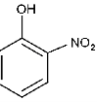
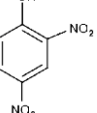
Asiditenin değişmesinde en önemli etki, nitro grup gibi güçlü elektron çekme özelliği olan grupların substitüent olması durumunda görülür. *o*- ve *p*-nitrofenollerin iyonlaşma sabitleri fenolünkinden birkaç yüz kez daha büyüktür. Bir orto- veya para-nitro grup, negatif yükün bir kısmının kendi oksijenlerine taşınmasına izin vererek fenoksit iyonunun oldukça kararlı hale gelmesini sağlar. Bir meta-nitro grubun ise fenoksit oksijenine direk bağlı olmadığından fenoksit iyonunun kararlı hale gelmesinde önemli bir etkisi yoktur. Dolayısıyla *m*-nitrofenol, fenolden daha asidik olmasına rağmen *o*- veya *p*-nitrofenolden daha düşük asiditeye sahiptir. Sonuç olarak güçlü elektron çekme özelliğine sahip grupların fenollerin asitliğini oldukça artırdığı söylenebilir.

Çizelge 2.1. Bazı fenollerin iyonlaşma sabitleri (Carey 2001)

Bileşik	İyonizasyon sabiti K_a	pK_a
mono-fenoller		
Fenol	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
<i>o</i> -kresol	$4,7 \times 10^{-11}$	10,3
<i>m</i> -kresol	$8,0 \times 10^{-11}$	10,1
<i>p</i> -kresol	$5,2 \times 10^{-11}$	10,3
<i>o</i> -klorofenol	$2,7 \times 10^{-9}$	8,6
<i>m</i> -klorofenol	$7,6 \times 10^{-9}$	9,1
<i>p</i> -klorofenol	$3,9 \times 10^{-9}$	9,4
<i>o</i> -metoksifenol	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
<i>m</i> -metoksifenol	$2,2 \times 10^{-10}$	9,6
<i>p</i> -metoksifenol	$6,3 \times 10^{-11}$	10,2
<i>o</i> -nitrofenol	$5,9 \times 10^{-8}$	7,2
<i>m</i> -nitrofenol	$4,4 \times 10^{-9}$	8,4
<i>p</i> -nitrofenol	$6,9 \times 10^{-8}$	7,2
di- ve trinitrofenoller		
2,4-dinitrofenol	$1,1 \times 10^{-4}$	4,0
3,5-dinitrofenol	$2,0 \times 10^{-7}$	6,7
2,4,6-trinitrofenol	$4,2 \times 10^{-1}$	0,4

Fenol ilk kez 19. yüzyılda kömür katranından izole edilmiştir. Fenolün önemli bir kısmı aspirin ve boya üretiminde kullanılmasına rağmen büyük kısmı da yapışkan ve plastiklerde kullanılan fenolik reçineye dönüştürülmektedir (Carey 2001). Çizelge 2.2’de, tez çalışmasında kullanılan 2-klorofenol, 2-nitrofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4-dinitrofenol’ün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2-nitrofenol ve 2,4-dinitrofenol’ün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Adı	Formülü	M.A. (g/mol)	Molekül Yapısı	E.N. (°C)	K.N. (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Suda Çözünürlük
2-klorofenol	C ₆ H ₅ OCl	128,6		9,3	175,0	1,265	28,5 g/L (20°C)
2-nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	139,1		45,4	216,0	1,495	2 g/L (25°C)
2,4-diklorofenol	C ₆ H ₄ OCl ₂	163,0		42-43	210,0	1,380	4,5 g/L (20°C)
2,4-dinitrofenol	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅	184,1		112	-	1,683	6 g/L (18°C)

Ticari olarak fenol üretimi pek çok farklı mekanizmayla sentezleme reaksiyonuna dayanmaktadır. Bunlardan biri benzen sülfonik asitin sodyum hidroksitle nükleofilik aromatik substitüsyonun, katılma-ayrılma mekanizması ile yürütülmektedir. Bu reaksiyonda hidroksit, ayrılan grubu taşıyan karbon atomunda sülfat iyonunun yerini almaktadır. Fenolün en çok kullanılan endüstriyel sentezi izopropil benzenin başlangıç materyali olarak kullanıldığı reaksiyona dayanır. Bu prosesin bu kadar tercih edilir olması, ucuz reaktiflerin (oksijen ve sülfürik asit) kullanılması ve reaksiyon sonunda ticari kullanımı yüksek iki bileşiğin (fenol ve aseton) açığa çıkmasından kaynaklanmaktadır. Bir diğer tercih edilen sentez yöntemi ise aminlerin diazonium tuzlarının hidrolizi reaksiyonudur.

Fenolik bileşikler doğal olarak ta meydana gelmektedir. Doğal fenolik bileşikler çok farklı biyosentetik mekanizmalarla oluşmaktadır. Memelilerde aromatik halka ile moleküler oksijen arasındaki enzim-katalizli reaksiyon sonucu oluşan aren oksit araürünlerinin hidroksilasyonu ile fenolik bileşikler oluşabilmektedir. Bitkilerde ise zaten gerekli hidroksil grubu içeren karbonhidratlardan aromatik halkanın oluşması ile meydana gelen biyosentez reaksiyonlarıyla fenolik bileşikler oluşmaktadır (Carey 2001).

Özellikle eskiden fenolün %1-2'lik çözeltileri tıpta kaşıntı ilacı olarak kullanılırdı. Ancak zehirli bir madde olduğu anlaşıldıktan sonra, bu maksatla olan kullanımı hemen hemen yok olmuş gibidir. Çizelge 2.3'te bazı kloro- ve nitro- fenol türevleri için getirilen standartlar verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı kloro- ve nitro- fenol türevleri için uluslararası standartlar (ATSDR 1992, 1999)

Birim	Tanım	Bilgi	Kaynak
Mevzuat			
a. Su			
EPA OWRS	2,4-DKF		
	1 günlük maksimum	112 mg/L	
	Aylık aşılması gereken ortalama	39 mg/L	EPA 1998a (40 CFR 122 Appendix D)
EPA	2-KF Toksik Kirletici	Evet	EPA 1998b (40 CFR 401.15)
EPA OWRS	BAT, NSPS ve PSES için öncelikli kirletici atık sınırlandırmaları ve ön arıtım standartları		
	1 günlük maksimum (2-NF)	231 µg/L	
	Aylık maksimum ortalama (2-NF)	65 µg/L	EPA 1968c (40CFR414)
	1 günlük maksimum (4-NF)	576 µg/L	
	Aylık maksimum ortalama (4-NF)	162 µg/L	
b. Diğer			
EPA OERR	Bildirilmesi Zorunlu Miktar		
	2,4,5-TKF, 2,4,6-TKF, 2,3,4,6-TeKF	10 lbs	EPA 1989a (54FR33418)
	2-KF, 2,4-DKF	100 lbs	

Çizelge 2.3. (devam)

Birim	Tanım	Bilgi	Kaynak
EPA OSW	Tehlikeli atık kaydı (2-KF, 2,4-DKF, 2,4,5-TKF, 2,4,6-TKF, 2,3,4,5-TeKF, 2,3,4,6-TeKF, 2,3,5,6-TeKF)	Evet	EPA 1988d (53FR13382)
EPA OERR	Toksik kirletici kaydı (2-KF, 2,4-DKF)	Evet	EPA 1998c (40 CFR 401.15)
EPA OERR	Bildirilmesi Zorunlu Miktar (2-NF ve 4-NF)	100 lbs	EPA 1988d (40CFR302.4)
EPA OSW	Tehlikeli atık kaydı (Nitrofenoller)	Evet	EPA 1988e (40CFR116.4)
	Tehlikeli atık kaydı: ticari kimyasal ürünlerin ruhsat dışı türleri, konteyner kalıntıları, kazara saçılan kalıntılar (4-NF)	Evet	EPA 1988f (40CFR261.33)
EPA OTS	Tehlikeli atık bileşen kaydı (4-NF)	Evet	EPA 1988f (40CFR261, AppendixVIII)
EPA OTS	Toksik Kimyasal Emisyon Raporlama; Bilgi edinme hakkı (2-NF ve 4-NF)	Evet	EPA 1988g (40CFR372.65)
Yönergeler			
a. Su			
EPA OWRS	Nüfus Su Kalite Standartları		
	Monoklorofenoller	0,1 µg/L (organoleptik)	
	2,4-DKF	0,3 µg/L (organoleptik)	
	3,4,5-TKF	1 µg/L (organoleptik)	EPA 1980a
	2,3,4,6-TeKF	1 µg/L (organoleptik)	
EPA	Çevre Su Kalite Standartları		
	2,4-DKF	3,09 mg/L	EPA 1980b (45FR79318)
	Su ve Balık	3,09 mg/L	(11/28/80)
	Sadece Balık		
	2,4,5-TKF		EPA 1990c (55FR19986)
	Tatlı su	100 µg/L	(5/14/89)
	Akut	63 µg/L	
	Kronik		
	Deniz suyu	240 µg/L	
	Akut	11 µg/L	
	Kronik		
	2,4,6-TKF	1,2 µg/L	EPA 1980b (45FR79318)
	Su ve Balık	3,6 µg/L	
	Sadece Balık		
	2,3,4,6-TeKF	1 µg/L	EPA 1980b (45FR79318)
	Su ve Balık		(11/28/80)

Çizelge 2.3. (devam)

Birim	Tanım	Bilgi	Kaynak
EPA ODW	Sağlık Önerileri 2-KF 10-kg Çocuk 1-gün 10-gün Uzun dönem 70-kg yetişkin Uzun dönem DWEL Yaşam boyu 2,4-DKF 10-kg Çocuk 1-gün 10-gün Uzun dönem 70-kg yetişkin Uzun dönem DWEL Yaşam boyu	0,5 mg/L 0,5 mg/L 0,5 mg/L 2,0 mg/L 0,2 mg/L 0,04 mg/L 0,03 mg/L 0,03 mg/L 0,03 mg/L 0,1 mg/L 0,1 mg/L 0,02 mg/L	EPA 1996 EPA 1996
NAS	SNARL 2,4-DKF 24-saat 7-gün 2,4,6-TKF 24-saat 7-gün	7 mg/L 2 mg/L 17,5 mg/L 2,5 mg/L	NAS 1987 NAS 1982
b. Diğer EPA	Kronik RfD (oral) 2-KF 2,4-DKF 2,4,5-TKF 2,3,4,6-TeKF	0,005 mg/kg/gün 0,003 mg/kg/gün 0,1 mg/kg/gün 0,03 mg/kg/gün	IRIS 1998
EPA	Kanserojen Sınıflandırma 2,4,6-TKF	B2 Grubu	
DHHS	Kanserojen Sınıflandırma 2,4,6-TKF	Kanserojen olma olasılığı oldukça yüksek	NTP 1994
IARC	Kanserojen Sınıflandırma Monoklorofenoller	2B Grubu	IARC 1987

2.2. Fenollerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

İşyerlerinde imalat süreçlerinde kullanılan fenolün deriyle teması ya da havaya karışması sonucunda ya da bazı tıbbi ürünlerin (pastil ve merhem gibi ağız yoluyla alınan ilaçlar) kullanımından dolayı insanlar fenole maruz kalabilmektedir. Fenol insan sağlığı üzerinde akut ve kronik etkilere sahiptir. Ağız ya da deri yoluyla fenole maruz

kalındığında deriye, gözlere ve mukozaya büyük oranda zarar vermektedir. Bu ters etkiler fenolün akut (fenole maruz kalma süresi 14 günden daha azdır) etkisi olarak bilinmektedir. Kronik maruz kalma sonucunda oluşan etkiler (365 günden daha fazla) ise iştahsızlık, ileri derecede kilo kaybı, ishal, baş dönmesi, idrarda siyah renk oluşumu, sindirim sisteminde tahriş gözlenmekte, kan basıncındaki değişim sonucu karaciğer ve böbrekte hasar ortaya çıkabilmekte, sinir sistemi negatif olarak etkilenmektedir (EPA 2002; Güler 2008). Bazı durumlarda absorbe edilen fenolün kandan süzülmesi sırasında böbreklere verdiği zarar ölümcül olabilir. Bu tip fenol zehirlenmelerinin karakteristik belirtisi idrarın yeşil, kahverengi ve hatta siyah renkli olmasıdır. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda da ağız yoluyla fenole maruz kalan hayvanların yavrularında normal olmayan bir gelişme, büyüme geriliği ve kilo kayıpları gözlemlenmiştir (Güler 2008).

Fenol ve ilgili bileşikler alıcı ortamda oksijen azalmasına sebep olarak sucul yaşam ve insan üzerinde toksik etki yarattığı için fenol ve onun birçok türevi tehlikeli kirletici olarak düşünülmektedir (Kuleyin 2007; Güler 2008). Ayrıca, içme sularının dezenfeksiyonu için yapılan klorlama işlemi sonucunda, çok kötü koku ve tada sahip kanserojen klorofenoller oluşur. Klorofenoller düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksik özellik gösterirler ve aşırı derecede çevre kirliliği meydana getirirler. Bu nedenle sulara deşarjından önce bu tür atıksuların arıtılması zorunludur (Kuleyin 2007; Güler 2008). Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0,001 mg/L ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0,002 mg/L olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 2 mg/L'lik fenol konsantrasyonları organları etkileyen özelliğinden dolayı deniz faunası üzerinde toksik etki göstermektedir ve 10 ile 100 mg/L arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sucul yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır. Balıklar için öldürücü derişim değerleri, canlı türüne, sıcaklığa, suda kalma süresine, suda çözünmüş oksijen ve mineral miktarına göre geniş aralıkta değişmektedir (Güler 2008). Toksik fenollerin özellikle bir büyük grubu, klorlu fenoller ve bütün yaşam formlarına toksik özellik gösteren klorofenol türevleridir. Klorofenollerin toksisitesi klorlama derecesi ile artmaktadır. Örneğin, pentaklorofenol konsantrasyonu vücut dokusunda 100 mg/kg'a ulaştığı zaman insan, hayvan ve

balıklarda ölümcüldür. Klorofenoller kimyasal potansiyellerindeki artışla gıda zinciri yoluyla da birikebilmektedir. Rekreasyon amacıyla kullanılan kıyı ve deniz sularının sağlaması gereken standart değerler temel alındığında fenol miktarı 0,005 mg/L'nin altında olmalıdır. Deniz suyunun genel kalite ölçütlerine bakıldığında ise fenol içeriği 0,001 mg/L seviyelerindedir (Pazarlıoğlu 1996; Güler 2008).

2.3. Bir Kirleticisi Olarak Fenoller ve Giderim Yöntemleri

Aromatik yarı uçucu bir hidrokarbon olan fenol pek çok endüstriyel ürünün, kimyasalın ham maddesi olup, 1-7000 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda birçok endüstri (petrokimya, kağıt, tekstil, plastik, kimya, dezenfektan, antioksidan endüstrileri, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, kok fırınları, patlayıcı ve fotoğrafçılıkta kullanılan bazı kimyasalların üretimi, kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisit, insektisit, çözücü endüstrileri, uçak bakım ve dökümhane işletmeleri, azot çalışmaları, cam elyafı fabrikaları, demir-çelik, polimerik reçine ve eczacılık endüstrileri) atıksuyunda bulunmaktadır (Jianlong *et al.* 2000). Fenolün dünyadaki yıllık üretimi milyon tondan fazladır. Aynı zamanda plastiklerin en önemli bileşenlerinden olan fenoller, Dünya'da ve Türkiye'de en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin imalinde kullanılmaktadır. Boya ve ilaç endüstrilerinde kullanılan klorofenoller, reçine, antioksidan, plastikleştiriciler ve deterjan imalatında kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler de yine fenolden elde edilirler (Yener ve Aksu 1999; Çokay ve Şengül 2006; Güler 2008).

Tüm klorofenoller biyosit olarak kullanılır. Monoklorofenoller alternatif pek çok kimyasal bulunmasına rağmen antiseptik olarak kullanılmıştır. Örneğin 4-klorofenol ev ve hastanelerde dezenfektan olarak, tarımda pestisit olarak ve kanal tedavilerinde antiseptik olarak kullanılmıştır. 2,4-diklorofenol ise güve ve kene öldürücü olarak kullanılmıştır. Daha yüksek klorlanmış fenoller de mikrop, alg ve mantar öldürücü olarak geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Monoklorofenoller büyük oranda daha yüksek klorlanmış fenollerin üretimi esnasında kullanılmaktadır. 2,4-dikloro ve 2,4,5-triklorofenollerin en geniş kullanım alanı ise yüksek oranlarda kullanılan bitki

öldürücüler, 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) ve 2,4,5-triklorofenoksiasetik asit (2,4,5-T) üretimidir. Birleşik Devletler’de 2,4,5-T 1985’te pazardan kaldırılmış ancak 2,4-D kullanımı hala devam etmektedir. 2,4,6-triklorofenol ise yine daha yüksek klorlanmış fenoller olan 2,3,4,6-tetraklorofenol ve pentaklorofenol üretiminde kullanılmaktadır. 2,4,6- triklorofenol ve tetraklorofenoller doğrudan ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır. Tetraklorofenoller genellikle karışım halde ve sulu çözeltide keresteye uygulanmaktadır. Ahşap koruyucu olarak kullanılan pentaklorofenol’ün ticari formu, genellikle %4 oranında tetraklorofenoller ve %0,1 oranında da triklorofenoller içermektedir. Kuzey Amerika ve İskandinavya, Dünya’da klorofenoller ahşap koruyucu olarak kullanan ana bölgelerdir. Bu bileşiklerin kullanımı İsveç’te 1978’de, üretimi de Finlandiya’da 1984’te yasaklanmıştır (ATSDR 1999).

2-nitrofenol esas olarak boyar madde, renklendirici, plastik madde üretiminde kullanılan kimyasallar ve mantar öldürücü üretiminde kullanılmaktadır. Küçük bir miktarı da asit-baz indikatörü ve glukoz reaktifi olarak kullanılmaktadır. 4-nitrofenol ise %55 oranında N-asetil-4-aminofenol üretiminde, %35 oranında ihracatta, %10 oranında deri tabaklama, böcek öldürücü (metil ve etil parathion), boyar madde ve oksidianilin üretimini de içeren çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Az bir oranda da laboratuarda (fosfataz ve karboksi esteraz tayininde reaktif olarak) ve askeri çorap ve ayakkabı üretiminde mantar öldürücü olarak kullanılmaktadır. Mantar öldürücü amaçlı kullanımı EPA tarafından tescillenmiştir (ATSDR 1992). 2,4-dinitrofenol de boya ve ahşap koruyucu üretiminde pestisit olarak ve potasyum ve amonyum iyonlarının tespitinde indikatör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca 1930’larda zayıflama ilacı olarak kullanılmış, fakat bu kullanımı 1938’de durdurulmuştur (ATSDR 1995).

Klorlu fenoller ve türevlerinin yıllık üretimi binlerce tonla ifade edilen miktarlara ulaşmaktadır. Örneğin pentaklorofenolün yıllık üretimi 5000 tondur. Bu maddeler tarımda kullanıldıkları için doğaya girip birikebilmektedirler. Ayrıca kazara olan dökülmeler, depolama tanklarının uygun bir şekilde temizlenmemesi, pestisit depolama alanlarından sızıntılar ve üretim yerlerindeki atıkların deşarj edilmesi de kirlenme nedenleri arasındadır (Ünal 2001; Güler 2008).

Fenol ve türevlerinin gideriminde pek çok farklı arıtım metodu uygulanmaktadır. Bu arıtım metotları üç başlık altında incelenmiştir.

2.3.1. Fizikokimyasal giderim yöntemleri

Literatürde fenollerin fizikokimyasal arıtım teknolojileriyle giderimi ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Hamdaoui *et al.* (2003) tarafından yapılan bir çalışmada 4-klorofenolün granüler aktif karbon ile adsorpsiyonu incelenmiş, molekülün adsorpsiyon-desorpsiyonu üzerine ultrasesin etkisi araştırılmıştır. Ultrasesin 4-klorofenolün adsorpsiyonunu azalttığı, desorpsiyonunu ise artırdığı ve özellikle NaOH ve etanol ilavesinin desorpsiyonun artışı üzerinde etkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

Hameed *et al.* (2008) ise 4-klorofenolün bambu talaşında hazırlanan aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemiş, bu amaçla 25-200 mg/L konsantrasyon aralığında çözeltiler 28°C’de aktif karbon üzerinde adsorbe edilmiştir. Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Temkin and Dubinin–Radushkevich izotermi açılarından adsorpsiyon incelendiğinde Langmuir izoterminin denge verilerine tamamen uyduğu ve adsorpsiyon hızlarının yalancı-ikinci metabe kinetiğe sahip olduğu ortaya konmuştur.

Aktaş and Çeçen (2007) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise 2-klorofenolün yine aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiş ve sonuçlar aktif çamurla yapılan giderimle mukayese edilmiştir. Sonuçta aktif karbonla yapılan adsorpsiyon prosesinin aktif çamurla yapılan giderimden daha etkili olduğu ortaya konmuştur.

Shaarani and Hameed (2010) ise 25-250 mg/L konsantrasyon aralığındaki 2,4-diklorofenolün tarım atıklarından elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişler, sıcaklık aralığını 30-50°C’ye ve pH aralığını 2-12’ye ayarlayarak yaptıkları denemelerde, sonuçların Langmuir izotermine uyumlu olduğunu, maksimum monomoleküler tabaka adsorpsiyon kapasitesinin 30°C’de 232,56 mg/g olduğunu ve

adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modele sahip olduğunu belirlemişlerdir.

2.3.2. Biyolojik giderim yöntemleri

Fenol ve türevlerinin toksisitelerinin yüksek olmasına karşın, biyolojik giderim yöntemleriyle arıtımı literatürde mevcuttur. Bajaj *et al.* (2008) tarafından 2-klorofenol içeren sentetik atıksu anaerobik sabit yataklı reaktör kullanılarak arıtılmış, bu amaçla kentsel lağım suyundan elde edilen mikroorganizmalar yaklaşık 1,5 ay süreyle 50 mg/L konsantrasyonunda 2-klorofenole adapte edilmiştir. Anaerobik sabit yataklı reaktöre aşıl原因 mikroorganizmalar, kademe kademe artırılan 50-2600 mg/L 2-klorofenol konsantrasyonuna 268 gün maruz bırakılmıştır. Reaktör belirlenen şartlarda 318 gün çalıştırılmıştır. 2,2 günlük hidrolik bekletme, 2 g/L.gün 2-klorofenol yükleme hızında ortalama 2-klorofenol giderim hızı 0,87 g/L.gün ve %73'lük giderme verimi elde edilmiştir. Bu değer yayınlanan en yüksek giderim verimi değeridir.

Konya *et al.* (2007)'nin aktif çamur ünitesindeki 4-klorofenolün KOİ ve 4-klorofenol giderimi üzerine inhibisyonunun matematiksel modellenmesi üzerine yaptıkları çalışmada, 2500 mg/L KOİ ve 500 mg/L 4-klorofenol konsantrasyonunda, melas, üre, KH_2PO_4 ve MgSO_4 içeren sentetik bir atıksuyun arıtımında kullanılan aktif çamur ünitesindeki inhibisyon için matematiksel bir model geliştirmişlerdir. Model KOİ ve 4-klorofenol giderimi üzerine 4-klorofenolün inhibisyonunu açıklamaktadır. Farklı hidrolik bekletme süreleri (5-30 saat) ve çamur yaşlarında (3-30 gün) elde edilen veriler kinetiklerin çıkarılmasında ve inhibisyon katsayılarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Sonuçta 4-klorofenol inhibisyonu, 4-klorofenol gideriminde önemli bulunurken, KOİ gideriminde önemsiz bulunmuştur. KOİ oksidasyonu için spesifik hız sabiti (k) ve doygunluk sabiti (K_s) sırasıyla 2,64 gün⁻¹ ve 559 mg/L bulunmuştur. 4-klorofenol oksidasyonu için de benzer bir model kullanılmış ve hız sabitleri $k'=1,44$ gün⁻¹, $K'_s=25,7$ mg/L, $K'_{CP}=559$ mg/L ve $K_{I,CP}=17$ mg/L bulunmuştur. 4-klorofenol inhibisyonundan kaynaklanan ölüm hız sabitindeki artışlar hem KOİ hem de 4-klorofenol giderimi için inhibisyon sabitleri olarak belirlenmiştir.

Kargi and Eker (2004) tarafından yapılan bir diğerk çalışmada ise saf *Pseudomonas putida* kùltürù kullanılarak 2,4-diklorofenol giderimi gerçekteştirilmiş, toksisite ve kesikli olarak biyolojik parçalanma kinetikleri belirlenmiştir. Bu amaçla farklı 2,4-diklorofenol başlangıç konsantrasyonları (30-300 mg/L) saf *Pseudomonas putida* (DSM 6978) kùltürleri kullanılarak, çalkalayıcı şişelerinde parçalanma hızları ve giderme verimleri ağıısından incelenmiştir. Konsantrasyon artışları inkübasyon periyodunda giderme verimlerinin düşmesine neden olmuştur. Deneysel verilerin hesaplanmasında ve 2,4-diklorofenol inhibisyonundan kaynaklanan biyolojik parçalanma hızlarının azalmasında, substrat-inhibisyonlu kinetik modeli kullanılmıştır. 2,4-diklorofenolün *P. putida* kùltürù üzerine toksik etkisi Resazurin Metodu kullanılarak belirlenmiş ve organizmalar için IC₅₀ değeri yaklaşık olarak 250 mg 2,4-diklorofenol/L olarak bulunmuştur.

Wang *et al.* (2007) ardışık kesikli reaktörde 2,4-diklorofenolün biyolojik parçalanması sırasında aerobik granùlasyon gelişimini incelemişler, bu amaçla yardımcı substrat olarak glikoz kullanmışlardır. 1-2 mm çapında stabil granùller şekil ve görùntù olarak 39 gùnlük uygulamadan sonra tanımlanmıştır. Granùlasyondan sonra %94 2,4-diklorofenol ve %95 KOİ giderimi gözlenmiş, 2,4-diklorofenol konsantrasyonu 4,8 mg/L'ye, KOİ konsantrasyonu da 41 mg/L'ye düşmüştür. Granùllerdeki spesifik 2,4-diklorofenol biyolojik parçalanma hızlarının belirlenmesi için substrat inhibisyonunda Haldane modeli kullanılmış ve 2,4-diklorofenol konsantrasyonunun 105 mg/L olduğu durumda en yüksek spesifik biyolojik parçalanma hızına ulaşılmış ve parçalanma hızı 39,6 mg 2,4-diklorofenol/g.VSS.saat olarak bulunmuştur.

2.3.3. Kimyasal giderim yöntemleri

Su ve atıksu uygulamalarında oksidasyon; oksijen, ozon, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit gibi oksitleyici kimyasalların kullanılması sonucu kirleticinin daha oksijenli bir forma dönüřtürùlmesi işlemine verilen genel addır (Eckenfelder 1989). Oksidasyon prosesinin tam olarak tamamlanması durumunda kirleticiler genellikle CO₂ ve H₂O'ya dönüřtürùlmektedirler. Buna karşın, endüstriyel atıkların arıtımı uygulamalarında

atıkların tam olarak oksidasyonunun tamamlanması çok pratik değildir. Ancak İOP'lerinde çok yüksek oksidasyon hızlarına sahip oksitleyici radikallerin üretiminin başarılması durumunda tam olarak kirleticilerin stabilizasyonu mümkün olabilmektedir (Legrini *et al.* 1993).

Literatürde fenol ve türevlerinin kimyasal giderimine dair pek çok çalışma mevcuttur. Bunlardan biri Chaliha and Bhattacharyya (2008) tarafından yapılan ve üç farklı fenol türevinin katalitik ıslak oksidasyonla gideriminin incelendiği çalışmadır. Çalışmada H_2O_2 varlığında ve H_2O_2 olmaksızın MCM41 ile birleştirilmiş Mn(II) katalizörü kullanılmıştır. Mn(II)-MCM41 katalizörü hem direkt hidrotermal sentez, hem de MCM41 molekül boşlukları doyurularak hazırlanmıştır. Katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD ve FT-IR ölçümleri yapılmış, ayrıca MCM41 içine nüfuz eden Mn(II) miktarının belirlenmesi amacıyla atomik adsorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Materyaller kullanılmadan önce $773^{\circ}K$ 'de 5 saat süreyle yakılmıştır. Oksidasyon işlemi yüksek basınçlı tam karışimli reaktörde $353^{\circ}K$ 'de ve farklı reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. Mn(II)-MCM41 direkt sentezinden elde edilen oksidasyon verimleri H_2O_2 molar oranı; 1:1 iken 5 saatlik reaksiyon sonunda 2-klorofenol için %90,3, 2,4-diklorofenol için %55,1 ve 2,4,6-triklorofenol için ise %50,8 bulunmuştur. H_2O_2 olmaksızın ise aynı reaksiyon şartlarında 2-klorofenol için %85,5, 2,4-diklorofenol için %60,6 ve 2,4,6-triklorofenol için ise %60,2 oksidasyon verimi elde edilmiştir. Yine aynı reaksiyon şartlarında doyurulmuş Mn(II)-MCM41 için H_2O_2 varlığında oksidasyon verimleri 2-klorofenol için %90,3, 2,4-diklorofenol için %78,0 ve 2,4,6-triklorofenol için ise %75,0 iken H_2O_2 olmaksızın verimler sırasıyla %91,1, %85,0 ve %79,7 olarak değişmiştir. Oksidasyon reaksiyonu birinci mertebe kinetiğe uymaktadır.

Agboola *et al.* (2005) tarafından yapılan bir çalışmada ise monomerik ve agregat kobalt tetra sülfö ftalosiyanın (CoTSPc) katalizörlüğünde 2-klorofenol ve 2,4,5-triklorofenolün hidrojen peroksit oksidasyonu incelenmiştir. Çalışmada CoTSPc katalizörlüğünde gerçekleşen oksidasyon sırasında çözücü şartlarındaki değişimlere bağlı olarak klorofenollerin farklı oksidasyon ürünleri oluşturdukları ortaya çıkmıştır. Su/metanol

şartlarında (CoTSPc büyük ölçüde monomerik ve fenollerin aniyonize formları), başlıca oksidasyon ürünleri fenol ve hidrokinondur, fosfat tampon çözeltilerinde ise (triklorofenol için pH 7, 2-klorofenol için 10, CoTSPc büyük ölçüde agregat ve fenollerin iyonize formları), başlıca oksidasyon ürünü benzokinondur. CoTSPc'nin aksine diğer çalışılan MTSPc (tetra sülfometalo ftalosiyanın) kompleksleri (AlTSPc, CuTSPc ve NiTSPc) mevcut deneysel şartlar altında klorofenollerin oksidasyonu üzerine herhangi bir katalitik etki göstermemişlerdir. Böylece klorofenolün katalizör verimi üzerine merkezi metal iyonunun etkisi ispatlanmıştır.

2.4. İleri Oksidasyon Prosesleri

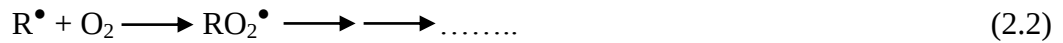
İleri oksidasyon prosesleri, atık su arıtımına yönelik son yıllarda geliştirilmekte olan bir arıtım yöntemidir. İleri oksidasyon prosesleri, atık su arıtımında birçok organik bileşik (aromatik halkalı bileşikler, sentetik polimerler, kompleks oluşturmalar, klorlanmış organik çözücüler, fenol ve difenil türevleri gibi) için uygulanabilir. Özellikle de biyolojik arıtıma dirençli bileşikler ya tamamen mineralizasyon sonucu CO₂ ve H₂O gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürerek, yada biyolojik arıtıma uygun ara ürün oluşumunu sağlayarak bu organik maddelerin arıtılmasını mümkün kılmaktadır.

İleri oksidasyon prosesleri, yeterli miktarda serbest radikaller oluşturan (başlıca HO₂•, OH•) ve su ve atıksu arıtımında uygulanan etkin yöntemlerdir (Huang *et al.* 1993). Hidroksil radikali (OH•) sulu ortamda organik ve inorganik maddelerle reaksiyona giren oldukça agresif, reaktif ve güçlü bir oksidanttır (Legrini *et al.* 1993; Safarzadeh-Amiri *et al.* 1997). Bu radikaller UV radyasyonunun ozon ve H₂O₂ ile olan kombinasyonu ve foto kataliz reaksiyonları ile kompakt bir formda oluşmaktadır (Venkatadri and Peters 1993).

İleri oksidasyon prosesleri oldukça etkili hidroksil radikallerinin (OH•, redoks potansiyeli = 2.8 V) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Masten and Davies

1994; Esplugas *et al.* 1994). Bazı buhar fazlı ileri oksidasyon prosesleri, tek oksijenli veya O(¹D) olarak adlandırılan baskın oksidasyon türlerine sahiptirler (Loraine and Glaze 1992).

Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Buxton *et al.* 1988; Legrini *et al.* 1993; Bolton 2001). Bu radikaller 10⁶-10⁹ M⁻¹s⁻¹ gibi bir reaksiyon sabitine sahiptir (Farhataziz and Ross 1977). OH[•] radikalleri, hidrojen ayrılması ile organik maddeleri parçalar (Eşitlik 2.1). Bu parçalanma sonucu oluşan organik radikaller (R[•]), moleküler oksijen ile peroksi radikalini (RO₂[•]) oluşturur. Daha sonra oluşan bu ara ürünler oksidatif bozunma sonucu reaksiyon başlangıç zincirini başlatır (Eşitlik 2.2). Sonuç olarak CO₂, H₂O ve inorganik tuzlar gibi toksik olmayan ürünler oluşur. Hidrojen ayrılması yanında OH[•] radikalleri elektron transferi (Eşitlik 2.3) yöntemi ile de oksidatif bozunma gerçekleştirir (Legrini *et al.* 1993).



İleri oksidasyon teknolojileri de genel olarak homojen ve heterojen prosesler olarak ikiye ayrılmaktadırlar (Legrini *et al.* 1993; Bolton *et al.* 2001; Bolton 2001).

En çok bilinen ve en etkili ileri oksidasyon prosesleri ozonlama, ozon-UV ya da ozon/H₂O₂ kombinasyonu, Fenton, Foto-Fenton prosesi (Homojen İOP'leri) ve TiO₂-fotokatalizi gibi heterojen İOP'leri olup her birinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları vardır (Legrini *et al.* 1993; Perez *et al.* 2002a).

İleri Oksidasyon Prosesleriyle arıtma işlemlerinde, hedef organik kirleticilerin parçalanmasının yanında tam mineralizasyonun sağlanması için de yeterli zaman elde

edilmektedir (Bolton 2001). Aşağıda farklı ileri oksidasyon proseslerinden bazıları hakkında kısaca bilgiler sunulmuştur.

2.4.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

2.4.1.a. O₃/UV oksidasyonu

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur, ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek OH[•] radikali oluşumunu sağlar. Peyton and Glaze (1988), Ozon/UV prosesi esnasında H₂O₂ oluştuğunu ve bu reaksiyonlardan sonra gerçekleşen reaksiyonların UV/H₂O₂ prosesine benzer şekilde geliştiğini belirtmektedirler. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



Ozonun nemli havadaki fotolizinden OH[•] radikali de aşağıdaki şekilde oluşmaktadır:



Ozonun 254 nm'deki molar absorpsiyonu 3300 l/M.cm olduğundan, ozonun UV fotolizinde düşük basınçlı civa buharlı UV lambalarının kullanımında hidrojen peroksitteki gibi bir kısıtlama beklemek yanlış olur. Bu proseslerin ticari uygulamalarını bulmak mümkündür (Anonim 1998). Arslan (2000), tarafından yapılan bir çalışmada, ozonlamanın uygulandığı proseslerin içerisinde özellikle büyük kapasiteli atıksu arıtma tesislerinde O₃/H₂O₂ prosesinin daha avantajlı olduğu belirtilmektedir.

2.4.1.b. H₂O₂/UV oksidasyonu

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık değeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. 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 Çizelge 2.4’ten de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton 2001).

Çizelge 2.4. Fotokimyasal spektral sınırlar

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/einstein)
Yakın kızılötesi	700–1000	14286–10000	120–171
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

Kaynak: Bolton J. 2001, “Ultraviolet Application Handbook”, Bolton Photosciences Inc., s.6.

Görünür sınırın üstündeki kısımda bazı fotosentetik aktivite gösteren bakteriler hariç az miktarda fotokimyasal prosesin gerçekleşmesi mümkündür. Görünür ışık sınırında ise yeşil bitki ve algler için fotosentez prosesleri aktif olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca bu spektral aralıkta bazı boyalarla bazı moleküllerin sensitize reaksiyonlar vermesi veya kendi kendilerine fotokimyasal transformasyona girmeleri mümkün olabilmektedir. Fotokimyadaki pek çok çalışma UV sınırlarında yapılmaktadır. Bu üç alt aralığa bölünme insan cildinin UV ışığına olan hassasiyetiyle ilgilidir. UV-A aralığı, ciltte bronzlaşma olarak adlandırılan değişikliğe neden olur. UV-B aralığı, güneş yanıklarına ve hatta cilt kanserine neden olabilmektedir. UV-C aralığı ise protein, RNA ve DNA tarafından absorplandığında hücre mutasyonuna veya ölümüne neden olabilecek kadar

tehlikelidir. UV-C aralığı germisidal aralık olarak da adlandırılmaktadır. Çünkü bu aralık bakteri ve virüs inaktivasyonu için oldukça etkilidir. VUV aralığı ise tüm ortamlarca absorplanır (hava ve su dahil) ve bu nedenle sadece bir vakum altında transmute olabilmektedir. VUV prosesinde fotonların absorpsiyonu bir veya daha fazla bağın kırılmasına neden olabilmektedir (Bolton 2001).

Fotokimyasal proseslerde ışık karakteristik olarak incelendiğinde 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 Planck Kanunu olarak ifade edilmiştir.

$$u = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \lambda = h \cdot c \cdot \forall \quad (2.9)$$

$$U = N_a \cdot h \cdot V = h \cdot c \cdot N_a / \lambda = h \cdot c \cdot N_a \cdot V \quad (2.10)$$

Burada;

u : Fotonun enerjisi (J)

ν : Frekans (sn^{-1} , $1/\text{sn}$)

λ : Dalga boyu (nm)

V : Dalga sayısı ($1/\text{m}$, m^{-1})

c : Işığın hızı ($2,9979 \times 10^8$)

h : Planck sabiti ($6,6261 \times 10^{-34}$)

N_a : Avagadro sayısı ($6,02214 \times 10^{23}$)

U : Enerji (kJ/Einstein)

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 aşağıdaki gibi disosiye olabilmesi 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

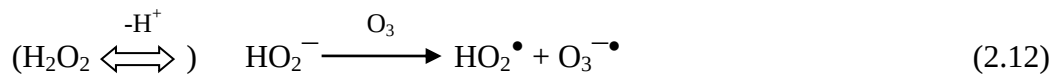
molekölü 300 nm'nin üzerinde UV ışınını absorplamaya başlamaz. Bu da fotokimyanın ilk kanununa işaret eder, diğer bir deyişle, foton ışığı absorplamadığı takdirde hiçbir fotokimyasal proses meydana gelmez (Anonim 1998). $\text{OH}^\bullet$ radikalinin oluşumunu aşağıdaki denklemle açıklamak mümkündür;



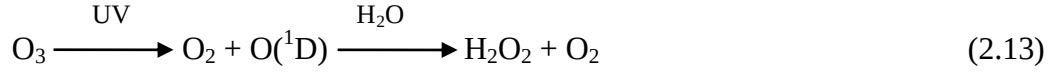
Düşük basınçlı civa buharlı UV lambaları, (254 nm'lik pik emisyonu sahip) tipik olarak UV radyasyonu üretmek amacıyla kullanılırlar. Ancak bu lambalar bir UV/ H_2O_2 prosesi için en iyi seçenek olmayabilir. Çünkü H_2O_2 'nin 254 nm'deki maksimum absorbanı oldukça düşüktür. H_2O_2 'nin maksimum absorbanı 220 nm'de gerçekleşir. Düşük basınçlı civa lambalarının kullanılması durumunda, lambaların düşük molar absorpsiyon kapasitesinden dolayı, yeterli $\text{OH}^\bullet$ radikalinin üretimi için kullanılacak H_2O_2 miktarının artırılması 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 (Anonim 1998; Bolton 2001).

2.4.1.c. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oksidasyonu

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 peroksitin de ortama katılması sonucu daha iyi hale getirmektedir (Hörcsh 2000). Prosesin temel reaksiyon kademeleri şöyledir:



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

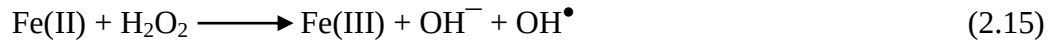


Bu prosesin bir diğer açıklaması da Contreras *et al.* (2001) tarafından yapılmıştır. Yazarların bildirdiklerine göre, proses hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir procestir. Yüksek kirliliğe sahip atıkların arıtımında kullanılan en etkin metotlardan birisi olarak da adlandırılması mümkündür. Stokiyometrik denkleme göre (Denklem 2.14) ozonun 2 molekülü bir peroksit molekülünce elemine edilmekte ve sonuçta hidroksil radikalleri UV ışık bandında meydana gelmektedir.



2.4.1.d. Foto-Fenton oksidasyonu

Ferrüz demirin (Fe(II)) hidrojen peroksit ile karmaşık reaksiyonu, Fenton reaksiyonu olarak bilinmektedir. Bu reaksiyon aşağıda görüldüğü gibi olup 100 yıldan fazla bir süredir bilinip uygulanmaktadır.

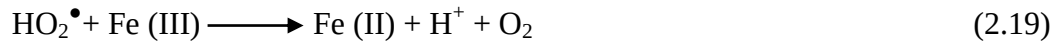
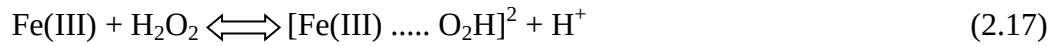


Oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikali aynı zamanda Fe(II) ile reaksiyon verip Fe(III) formasyonunu sağlayabilir.



Veya sudaki organik kirleticilerin birincil derecede oksidasyonu da reaksiyon verebilmektedir. Bu proses pH'nın 3'ten küçük olduğu seviyelerde etkilidir (Anonim 1998).

Hidrojen peroksitin dekompozisyonu Fe(III) tarafından da katalizlenmektedir (Walling 1975). Bu proseste hidrojen peroksit, su ve O₂ moleküllerine dekompoze edilmiş ve Fe(II)'nin kararlı hal konsantrasyonu bu dekompozisyon esnasında sağlanmıştır. Reaksiyon;

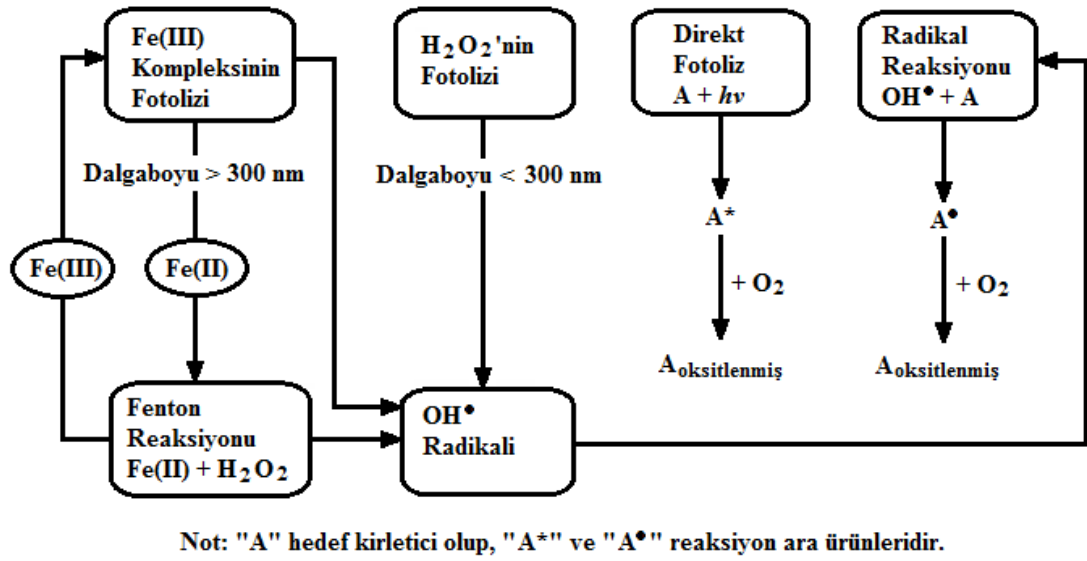


şeklinde gerçekleşmektedir.

Fe(II) iyonları H₂O₂ ile reaksiyona girdiğinde OH[•] radikalini meydana getirir. Bu iyonlar da daha sonra sudaki organik bileşenleri oksitlerler. Buna karşın Fe(III)/H₂O₂ sistemi de aynı işi yapmasına karşın Fe(II)/H₂O₂ sisteminin reaksiyon hızı daha yüksektir. Bu proses te düşük pH düzeylerinde (2.8) etkilidir.

Bu işlemler yakın UV radyasyonu ve görünür ışık ortamında gerçekleşmektedir. Bu proses Foto-Fenton reaksiyonu olarak adlandırılır (Şekil 2.2). Reaksiyonlar 3 kademede gerçekleşir.

- i. Fe(III)'nin Fe(II)'ye indirgenmesi,
- ii. Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu
- iii. H₂O₂'nin fotolizi.



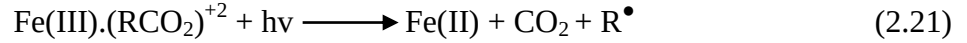
Şekil 2.2. Foto-Fenton prosesinin şematik gösterimi (Anonim 1998)

- i. **Fe(III)'ün Fe(II)'ye foto-indirgenmesi:** Fe(III) hirdoksilatının veya ferrihidroksalatın (Fe(III)(OH)^{+2}) radyolojik olarak bozunması aşağıdaki denklemde de görüleceği gibi Fe(II) iyonunun ve $\text{OH}^\bullet$ radikalinin oluşumuna neden olur (Faust and Hoigne 1990).



Bu reaksiyon dalga boyuna bağlı gerçekleşen bir reaksiyondur. Düşük dalga boyları organiklerin parçalanma hızını artırır. Dalga boyu arttıkça $\text{OH}^\bullet$ ve Fe(II) iyon formasyonu azalır. Örneğin; $\text{OH}^\bullet$ kuantum artışı 313 nm'de 0,14 iken 360 nm'de 0,017'dir (Faust and Hoigne 1990).

- ii. **Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu:** Fe(III) iyonları stabil kompleksler, karboksilat ve polikarboksilatlarla (örneğin; oksalik asit anyonu) iyon çifti oluşturacak şekilde bulunur. Bu kompleksler, fotokimyasal olarak aktif ve uyarıldıklarında da Fe(II) iyonu oluşturacak haldedirler (Balzani and Carassiti 1970). Denklem aşağıdaki gibidir;



$\text{R}^\bullet$ radikali, çözülmüş oksijenle reaksiyona girebilir ve daha sonra ayrılabilir. Fe(II) iyonları da Fenton reaksiyonuna katılır ve $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşturur. Karboksilatlar organik kirleticilerin oksidasyonu esnasında fotokatalizör halini alırlar. Bu yüzden, fotodekarboksilasyonun organik kirleticilerin mineralizasyonu ve gideriminde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir.

iii. H_2O_2 'nin fotolizi: Hidrojen peroksitin direkt fotolizi Eşitlik (2.11)'de olduğu gibidir. Ancak kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahip demir komplekslerinin bulunduğu ortamda bu reaksiyon, kirleticilerin fotodegradasyonuna az katkı sağlamaktadır.

2.4.1.e. O_3 /Ultrases

En yaygın ileri oksidasyon proseslerinden biri ozonlamadır ve ozonlama laboratuvar ölçekli uygulamalarda pek çok endüstriyel kirleticinin mineralizasyonunda etkili rol oynamaktadır (Ince and Tezcanli 2001). Ozonlamanın kimyasal oksitleyiciler arasında bu kadar çok tercih edilmesinin nedeni ozonun farklı şartlarda farklı parçalama adımları gerçekleştirmesidir. Bazik şartlarda hidroksil ve diğer radikalleri oluşturarak organik maddelerin hızla oksitlenmesini sağlarken, asidik şartlarda da organik maddelerle direk olarak elektrofil şeklinde reaksiyon verir (Gould and Groff 1987; Glaze *et al.* 1987). Metodun dezavantajları ise ozonun yerinde üretiminden kaynaklanan enerji ihtiyacı fazlalığı, pH hassasiyeti, organik maddelere ozonun seçici yaklaşımı ve kirletici akışındaki bulanıklılık fazlalığıdır (Bahorsky 1997). Bundan dolayı ozonlama çevre yönetim sistemlerinin bir parçası olarak büyük ölçekli uygulamalarda kullanılacaksa uygulanabilirliğine dair daha fazla araştırmanın yapılması ve bu prosesin geliştirilmesi gerekmektedir.

Suda serbest radikal oluşturmada ultrases kullanımı çok ta yaygın olmayan bir uygulamadır. Bir sıvı ultrasonik ışımaya maruz kalırsa, basınç dalgaları ortam boyunca akustik kavitasyonlar tarafından taşınır. Kavitasyonlar ortamı çevreleyen çözünmüş gazları tutan mikrobubble'ları kapsamaktadır (Suslick 1990). Bu bubble'lar büyür ve genişler, bu esnada kritik boyutlara ulaşınca kadar dalgalanmaların basıncını artırır ve seyretilir, bubble'lar kritik boyutlara ulaşınca da meydana gelen basınçtan dolayı iç patlamalar meydana gelmektedir (Suslick *et al.* 1990). Bu çökme aşaması sırasında, su molekülleri ve uçucu organik maddeler pirolitik parçalanmalar sırasında hidroksil, hidrojen ve organik radikallere bozunurlar (Serpone *et al.* 1994; Hung and Hoffmann 1998).

Ultrases ışıması sırasında su ozonlandığında ise, ozonun termal bozunmasının yarattığı sinerjik etki dolayısıyla hidroksil radikallerinin oluşumunda artış gözlenmektedir (Kang and Hoffmann 1998; Weavers *et al.* 1998). Bu prosesin bir diğer avantajı ise sonik titreşimlerde gaz difüzyon katsayılarının büyüklüğünden dolayı ozonun sudaki çözünürlüğünü artırmasıdır (Weavers and Hoffman 1998). Ultrases/ozonlama prosesinde hidroksil radikal oluşumunun basit bir şeması aşağıdaki denklemlerle verilmiştir.



Bazı hidroksil radikalleri daha soğuk olan kabarcık-sıvı arayüzeyinde su ve hidrojen peroksitin kabarcıklarda tutulan gaz kirleticilerle diğer reaksiyonları vermesini, böylelikle yoğun sıvılarda sulu faz oksidasyon reaksiyonlarının oluşmasını sağlarlar.

2.4.1.f. H₂O₂/Ultrasases

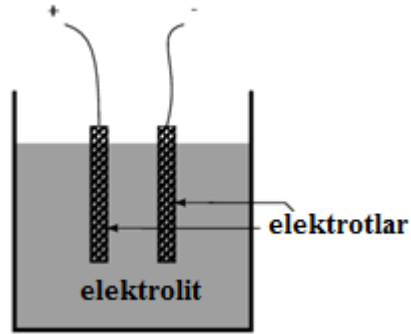
Ultrasasesin organik kirleticileri parçalaması sırasında, iki aşamalı olarak piroliz ve radikallerle reaksiyonlar gerçekleşir. Piroliz prosesi yüksek sıcaklık ve basınç altında bubble kavitasyonlarında meydana gelmektedir. Serbest radikaller sıcak koşullarda su fazına difüze olarak organik kirleticilerle reaksiyon vermektedir. Uçucu organik kirleticiler bahsedilen her iki prosese de maruz kalabilirler. Hidroksil radikalleri hidrojen peroksitin sulu çözeltisinin sonikasyonu sırasında oluşabilmektedir. Bu oluşumu gösteren basit bir mekanizma aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki eşitliklerden yola çıkarak hidrojen peroksitin ultrasases sonikasyonu sonucu oluşan hidroksil radikallerinin organik maddelerin bozunmasında etkili olduğu görülmektedir. Çünkü hidrojen peroksitteki O-O bağ enerjisi, sudaki O-H bağ enerjisinden düşüktür (Mehrdad and Hashemzadeh 2010).

2.4.1.g. Elektrokimyasal oksidasyon

Genel anlamda elektrokimya elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarını inceler. Elektrokimya pratikte büyük öneme sahip bir konudur. Piller, akümülatörler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir ve günlük hayatımızda çok çeşitli amaçlar için elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Bazı metallerin saf eldesi veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Bu işlemlerde elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür ve bu işlem elektroliz olarak bilinir.

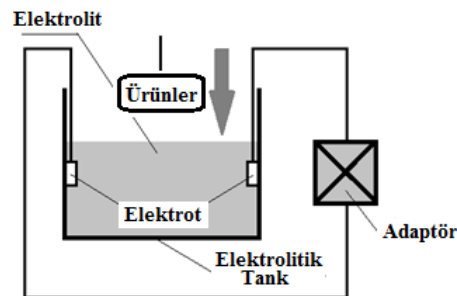


Şekil 2.3. Basit bir voltaik hücre

Elektrokimyasal reaksiyonlarda elektriksel aktiviteyi sağlayan atomları çevreleyen elektronlardır ve iyonik bağlar elektrokimyanın temelini oluşturur. Nötral atom ve moleküllerden iyon ve iyonik bağların oluşumu elektron transferini gerektirmektedir. Elektron transferi de elektrik üretimini gerçekleştirir. Bu işlemin gerçekleştiği cihaza “voltaik hücre” veya kısaca hücre denir. Voltaik hücreler elektrokimyasal reaksiyonların (oksidasyon/redüksiyon) gerçekleşmesini sağlamak amacıyla, elektrolit denen kimyasal bir karışıma daldırılmış iki metal elektrottan meydana gelmektedir (Şekil 2.3).

2.4.1.h. Anodik oksidasyon

Anodik oksidasyon genellikle kromik ve fosforik asit kullanılarak anod elektrotunda oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi olarak tanımlanır. Basitleştirilmiş bir anodik oksidasyon prosesi Şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4. Anodik oksidasyon prosesi

Anodik oksidasyonda eloksal tabakasının kalınlığı akım yoğunluğuna bağlı olarak 1 ile 100 mikron arasında değişen oksit kalınlığıyla elde edilir. Eloksal banyosunun malzemesi sac üzerine polyester kaplama veya pvc olmalıdır. Banyonun homojenizasyonunu sağlamak için devamlı olarak hava ile karıştırma yapılır. Elektrolit sıcaklığı 16-22°C arasında tutulmalıdır. Kaplama süresi istenilen oksit tabakası kalınlığına göre değişir. Eloksal banyosunun akım yoğunluğu 1-2 a/dm², anot/katot oranı da 1/2 olmalıdır.

2.4.1.i. Elektro-Fenton

Son yıllarda, elektrokimyasal teknolojilerin su ve atıksu arıtımı uygulamalarında bir artış vardır. Elektrokimyasal proses, iki oksidasyon faaliyetine sahiptir: direkt ve indirekt oksidasyon. Direkt oksidasyon anodik yüzeylerde meydana gelirken, indirekt oksidasyon elektrokimyasal proseslerde oluşan güçlü oksidantlarla gerçekleşmektedir (Lin and Chang 2000).

Elektro-Fenton yönteminde, katodik oksijenin indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur ve Fe⁺² iyonunun ilave edilmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir.



Bu reaksiyon, süperoksit anyonik radikal (O₂⁻) ve hidroperoksit radikal (HOO[•]) oluşumunu içeren kompleks bir reaksiyondur. Elektro-Fenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir. Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe⁺³ iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe⁺² iyonlarının birlikte oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Reaktifin minimize edilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve böylece bu teknolojinin ekonomik fizibilitesi artar.

2.4.1.j. Alkali şartlarda ozonlama

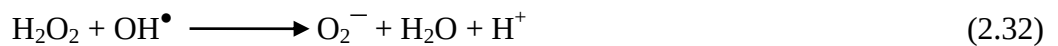
Ozonun, OH^- ile olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibidir;



Staehlin and Hoigne (1982), ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve hümkik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun zincir reaksiyon başlatması ve radikal-radikal çifti proseslerinin gerçekleşmesi ve hidroksil radikalının yakalanması reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de $\text{OH}^\bullet$ 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 $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise ($\text{pH} > 10,3$) karbonat iyonlarının hidroksil radikalleri üzerindeki süpürücü etkisi bikarbonatlardan 20 kat daha fazladır (Arslan 2000).

2.4.1.k. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oksidasyonu

Glaze *et al.* (1987), yaptıkları çalışmalarda, hidrojen peroksitin ozonla başlayan ve $\text{OH}^\bullet$ radikalının 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 aşağıdaki gibidir;





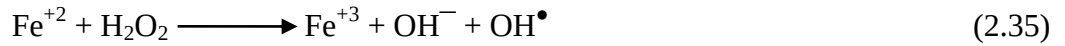
Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir (Arslan 2000).

2.4.1.1. Fenton oksidasyonu

Fenton oksidasyon prosesinde organik maddeler FeSO_4 varlığında H_2O_2 ile reaksiyona girerek atıksu içerisindeki KOİ ve toksisiteyi azaltmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu Fenton oksidasyonunun mekanizması bulunmuş ve asidik şartlar altında H_2O_2 'ten katalitik dekompozisyonla hidroksil radikallerinin ($\text{OH}^\bullet$) oluştuğu görülmüştür (Harber and Weiss 1934; Barb *et al.* 1951). Genel olarak bakıldığında Fenton prosesi dört basamaktan oluşmaktadır; bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon ve koagülasyon ile çöktürme reaksiyonudur. Bu şekilde organik maddeler iki aşamada oksidasyon ve koagülasyon ile giderilmektedir (Bigda 1995). pH değeri 2 ile 5 arasında iken demir iyonlarının ve organik kirleticilerin bulunduğu ortama hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (Walling and Kato 1971; Walling 1975; Arslan 2000);



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



Buradan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur:



veya



veya



Fenton reaksiyonunun esas avantajı, fotokimyasal oksidasyon proseslerinden daha eski ve popüler olması ve ultraviyole ışığının penetrasyonuna bağımlı olmaksızın reaktör konfigürasyonlarının 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 *et al.* 1997; Arslan 2000).

2.4.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

2.4.2.a. Katalitik ozonlama

Katalitik ozonlama son yıllarda yüksek oksidasyon kapasitesi ve pratikte uygulama kolaylığı nedeniyle oldukça tercih görmektedir (Sekiguchi *et al.* 2003). Katalitik ozonlama genellikle homojen katalitik ozonlama veya heterojen katalitik ozonlama olarak nitelendirilir (Kasprzyk-Hordern *et al.* 2003). Homojen katalitik ozonlama sulu çözeltideki iyonların katalizörlüğüne ve heterojen katalitik ozonlama da katı faz katalizörlerin yüzey katalizörlüğüne dayanır. Son yıllarda ozonlamanın etkinliğini artırmak için pek çok katalizör kullanılmaktadır. Bunlar; geçiş metal iyonları (Skoumal *et al.* 2006); metal oksitler (Muruganandham and Wu 2007); aktif karbon (Beltran *et al.* 2006) ve mezogözenekli materyallerdir (Einaga and Futamura 2007). Kaynaklarda bolca bulunan doğal mineraller gibi fonksiyonel materyaller çevre biliminde kullanılmaktadır. Örneğin doğal kil ve zeolitler adsorpsiyon materyali (Tang and Weber

2006), katalizör desteği (Barrault *et al.* 2000) ve katalizör (Wang *et al.* 2006) olarak kullanılmaktadır.

2.4.2.b. Fotokatalitik ozonlama

Fotokatalitik oksidasyon, ileri oksidasyon yöntemlerinden biridir. Sulu ortamda yarı iletkenin dağılması ve uygun enerjili UV ışınının absorpsiyonu ile elektron-boşluk çifti oluşturmaktadır. Oksijen varlığında, adsorplanan moleküler oksijen elektronları ile su molekülleri de hidroksil radikali üretmek için boşluklar ile reaksiyona girer.



Oksijen genellikle oksitleme ajanı olarak bilinmektedir. Oksijen, TiO_2 'den oksijene elektron transferinin yavaş olması gibi bir dezavantaja sahiptir. Fotokatalitik ozonlama yönteminde direkt ve indirekt reaksiyon gerçekleşmektedir. Direkt ozonlama dışında TiO_2 varlığında ozon, hidroksil radikali üreterek adsorpsiyon katmanında ozonür radikali ($\text{O}_3^{\bullet-}$) oluşturur.



Oluşan ozonür radikalleri ($\text{O}_3^{\bullet-}$) çözeltide $\text{HO}_3^\bullet$ vermek için H^+ ile reaksiyona girer arkasından $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşturur.



Sadece oksijen varlığında toplam üç elektron gerekiyken, bir elektronun yeterli olduğu ($O_3^{\bullet-}$) üretimi ile karşılaştırıldığında, O_3 daha çok tercih edilmektedir. TiO_2 varlığında O_3 'dan hidroksil radikallerinin oluşumu pH'ya bağlıdır ve azalan pH ile artar.

2.5. Toksisite

Toksikoloji kelime olarak 'zehir bilimi'dir. Bu yüzyılın başına kadar yeterli olan bu tanım, özellikle son 40-50 yılda bilim ve teknolojiadaki hızlı gelişmenin toksikoloji bilimine de yansması sonucunda yetersiz kalmıştır. "Toksikoloji, kimyasallar ile biyolojik sistem arasındaki etkileşimleri zararlı sonuçları yönünden inceleyen bilim dalıdır" veya "toksikoloji kimyasalların zararsızlık limitlerini belirleyen bilim dalıdır" şeklindeki tanımlar toksikolojinin günümüzdeki işlevini daha kolay anlatabilmektedir.

16.Yüzyılda Paracelsus'un (1493-1541) zehiri tanımlarken kullandığı "Her madde zehirdir. Zehir olmayan madde yoktur; zehir ile ilacı ayıran dozdur" şeklindeki ifade, bugünkü modern toksikolojinin de çıkış noktasıdır. Her kimyasalın doza bağımlı olarak toksik etki gösterebilmesi gerçeği toksikolojinin uğraş konusunu ilaç, kozmetik, tarım ilacı, gıda katkı maddeleri, ev temizlik malzemesi ve endüstriyel kimyasallar olarak çok geniş bir alana yaymaktadır. Bütün bu kimyasallara, organizmaya yabancı anlamına gelen "zenobiyotik" adı da verilmektedir (Anonim 2008).

2.5.1. Fenollerin toksisitesi

Klorofenoller "Temiz Su Hareketi"nde (Clean Water Act) EPA tarafından oluşturulan öncelikli toksik kirleticiler listesinde belli bir gruba sahiptir (Keith and Telliard 1979; Hayward 1998). Ayrıca çoğu grubun toksik, biyolojik arıtıma dirençli ve çevreden uzaklaştırılmasının zor olması (Pentaklorofenolün aerobik sularda yarılanma ömrü 3,5 aya, organik sedimentlerde ise birkaç yıla kadar uzayabilir (Abe and Tanaka 1997)) nedeniyle Avrupa Konseyinin 2455/2001/EC sayılı hükmüyle de sınırlandırılmıştır (EP 2001). Çok farklı kaynaklardan salınmalarından dolayı klorofenoller yer altı suyunda,

atıksularda ve toprakta ve hatta çok düşük konsantrasyonlarda dahi besin zincirinde bulunabilirler (Paasivirta *et al.* 1980; WHO 1990). Klorofenoller 0,1 µg/L'nin altındaki konsantrasyonlarda bile içme sularında tat ve kokuya (Tang and Huang 1995) ve çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olabilirler (Folke and Birklund 1986).

Tüm klorofenoller, bağlı klor sayısındaki artış ve klor bağlanma pozisyonunun *ortho*-(2)'dan uzaklaşmasına bağlı olarak bakterisidal etkiye, fitotoksisiteye ve organizmalarda biyolojik birikime neden olurlar. Klor sayısının artışıyla toksisitenin yükselmesi organizma içerisine nüfuz etme potansiyelinin yükselmesine neden olan lipofilitedeki artışla açıklanabilir. *Ortho*- bağlı türevler genellikle *meta*- ve *para*- bağlı olanlara kıyasla daha düşük toksisiteye sahiptirler. Bu durum *ortho*- pozisyonda bağlı klorun, su ortamındaki organizmaların aktif bölgeleriyle etkileşime giren OH grubuna kalkan görevi görmesiyle açıklanabilir (Grimwood and Mascarenhas 1997). Diğer taraftan toksisite, çözünen klorofenol molekülünün derecesine de bağlıdır. Düşük pH'da daha toksik olan çözünmeyen formların daha baskın olmasından dolayı pH'daki düşüşle toksisite artar.

Klorofenollere hem yüzey hem de yer altı sularında rastlanmıştır (Howard 1989). Yüzey sularında 2-MCP, 2,4-DCP ve PCP için toksik referans değerlerinin sırasıyla 43,8, 36,5 ve 13,0 µg/L olduğu bildirilmiş ve maksimum ortalama değerlerin sırasıyla 2,020, 4,380 ve 0,055 mg/L'i aşmaması önerilmiştir (EPA 1992; Jones and Watts 1997). İçme sularında ise klorofenoller için müsaade edilebilir maksimum değer 10 µg/L olarak sınırlandırılmıştır (Shul'pin *et al.* 1997).

Klorofenoller çok geniş antimikrobiyal özelliklerinden dolayı uzun bir süredir ahşap malzemelerin korunmasında, boyacılıkta, deri sanayinde ve dezenfektan üretiminde yoğun olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla çevreye tamamen insan aktiviteleriyle karışmaktadır. Tüm bunlara ilaveten pek çok endüstriyel proseste sentez ara ürünü olarak, herbisit, fungusit, pestisit, insektisit, ilaç ve boya sanayisinde de hammadde olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Klorofenoller ayrıca atık yakma, kağıt hamurunun klorla ağartılması ve içme sularının klorlanması sırasında da

üretilebilmektedir (Ahlborg and Thunberg 1980). Klorofenollerin dünya pazarı oldukça sabittir ve yılda yaklaşık 600.000 ton üretim yapılmaktadır. Ağır klorofenollerin üretimi yılda yaklaşık 25-30.000 ton iken, hafif klorofenoller yılda yaklaşık 60.000 ton üretime sahiptir.

2.5.2. Ekotoksosite ölçüm yöntemleri

Laboratuarda toksisite çalışmalarının temeli II. Dünya Şavası sırasında oluşan toplu balık ölümlerine dayanmaktadır ve kullanılan ilk test metodu “kavanoz içindeki balık” ile yapılmıştır. Bazı ekotoksikoloji testleri, hücresel veya organizma seviyesindeki değişiklikleri izlemek için dizayn edilmiş ve insanlardaki toksisiteyi tahmin etmek için kabul görmüştür. Ekotoksikoloji, toksik madde emisyonlarından kaynaklanan potansiyel etkiyi değerlendirmek için toksikoloji prensiplerinin doğal sistemlere uygulandığı, nispeten genç bir bilimsel disiplindir. Geleneksel toksikoloji başta insanlar olmak üzere kimyasala maruz kalma, yetişkin türlerdeki etkileri üzerinde yoğunlaşırken, ekotoksikoloji fiziksel çevre ile karşılıklı etkileşimde bulunan populasyonlar üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Ekotoksosite çalışmaları bir ekosistemin fonksiyon ve yapısındaki değişiklikler ve ölçülebilir hücre içi etkiler arasında bağlantı kurucu bilgiler için yapılmaktadır. Bunun için ise çoğunlukla “Akut” ve “Kronik” toksisite testleri kullanılmaktadır (Rand and Petrocelli 1984; Kurt 2000; Taylan ve Özkoç 2007).

2.5.2.a. Akut toksisite testleri

Akut toksisite testinin amacı, kontrollü şartlar altında, kısa süreli maruziyetler esnasında bir grup test organizması üzerinde oluşan pH, sıcaklık..vs gibi yıkıcı etkilerin seviyesini ya da test materyalinin (kirletici madde) konsantrasyonunu belirlemektir. Akutik organizmalarla yapılan toksisite testleri, canlının tükettiği yiyecekler içerisinde bulunan toksik maddenin hedef organizmada denenmesi ya da enjeksiyon yoluyla direkt olarak

yaşam ortamına toksik maddenin eklenmesiyle yürütülebilir. Çoğu test, bir grup organizma, su ortamına karıştırılmış olan farklı konsantrasyonlardaki birkaç uygulamaya maruz bırakılarak yürütülür. Ölüm, kolaylıkla belirlenebilir bir cevap olacağından, en yaygın olanı “akut toksisite testi”dir. Ölüm koşulu genellikle hareketin, kontrolsüz, dengesiz oluşu (balıklarda özellikle solungaçların hareketi ve yüzme v.s.) ve verilen reaksiyonların giderek yavaşlamasıdır.

Deneysel çalışmalarda test materyalinin toksisitesinin ölçümünde en fazla %50 oranında yanıt sağlanmıştır. Genelde akut lethal hareket periyodunu içine aldığından 96 saat (ya da daha az) standart maruziyet süresi boyunca yapılır. Bu sebeple, akut toksisite testlerinin çoğu balıklar üzerinde yapılmaktadır. Makro omurgasızlarda ortalama lethal konsantrasyon 96 saattir (96 saat / LC_{50}). Ancak ölüm bazı omurgasızlarda kolaylıkla belirlenemediğinden, EC_{50} (ortalama etkili konsantrasyon) (Lethal Konsantrasyon) LC_{50} değerine nazaran daha çok tercih edilir. Bazı omurgasızlarda (örneğin daphnids ve küçük larvalarda) (Etkileyen Konsantrasyon) EC_{50} değerinin tahmin edilmesi için kullanılan etki, canlının hareketinin azaldığı durum yani hareketsizliktir. Örneğin yengeç, tatlı su istakozu ve karides ile EC_{50} değerinin tahmininde genellikle kullanılan etkiler hareketsizlik, normal gidişatı korumada yetersizlik olarak tanımlanan denge kaybıdır (Rand and Petrocelli 1984; Landis and Ho Yu 1999; Taylan ve Özkoç 2007). Kısa süreli test sonuçları genelde;

- (1) Ölen organizmaların yüzdesi ya da uygulanan her bir test konsantrasyonunda hareketsiz olan organizmaların yüzdesi
- (2) Gözlemlmelerden elde edilen LC_{50} ya da EC_{50} değeri şeklinde ifade edilir (Rand and Petrocelli 1984; Lynngby 1987; Taylan ve Özkoç 2007).

Akut Toksisite Testlerinde en çok kullanılan konsantrasyon değerleri şunlardır:

(% 50'sini öldüren doz) LD_{50} : Organizmaların %50'sinin ölümüne sebep olan konsantrasyon. Grafikselsel ya da hesaplama yöntemi ile bulunabilir.

(% 50'sini etkileyen konsantrasyon) EC_{50} : Test edilen organizmaların %50'sinin etkilendiği konsantrasyon. Grafikselsel ya da hesaplama yoluyla bulunabilir. Bu parametre ölüme yol açmayan etkiler için kullanılır.

(% 50'sini İnhibe Edici Konsantrasyon) IC_{50} : Bir organizmanın normal tepkisini %50 oranında azaltan inhibitör konsantrasyonudur. Algler, bakteriler ve diğer organizmaların büyüme hızları için daha çok IC_{50} değeri ölçülmektedir (Landis and Ho Yu 1999; Taylan ve Özkoç 2007).

2.5.2.b. Kronik toksisite testleri

Akuatik test organizmalarına potansiyel tehlikeleri olan kimyasalların verebilecekleri muhtemel zararları değerlendirmek ve anlamak açısından önemli olan bir seçenek kronik ya da tüm yaşam döngüsü boyunca değişimleri izlemek için yapılan toksisite testleridir. Bu testten elde edilen veriler, tüm yaşam evresi boyunca sürekli bir kimyasala maruz bırakılan akuatik organizmalarda herhangi bir etkinin tahmininde ve bu kimyasalın canlıda hiçbir etkisinin olmadığı konsantrasyonların tahmininde kullanılabilir. Kronik toksisite testi, akuatik bir organizmanın yeniden üretim, üreme, normal gelişim ve büyümesine engel olacak bir kimyasalın konsantrasyonlarını gösterebilir. Genelde kronik etki oluşturan konsantrasyonlar, ölüm gibi hemen gözlemlenebilir akut etkilerinkinden daha düşüktürler. Bu yüzden, kronik toksisite testleri, akut toksisite testlerindeki kimyasal toksisitesinin ölçümünden daha duyarlı bir ölçüm sağlayabilirler. Kronik toksisite testi, test canlısının tüm yaşam evresi boyunca yapılmalıdır. Canlının gamet evresi, embriyonun ilk gelişim evresi, yeni larva oluşum aşaması, yetişkin evre, olgunluk evresi..vs. (Rand and Petrocelli 1984; Taylan ve Özkoç 2007).

Kronik toksisite testinde, tüm test popülasyonları, canlıların büyüme, gelişme, cinsel olgunluğa ulaşma ve üreme kabiliyeti açısından yeterli bir sürede kimyasala maruz bırakılırlar. Her bir popülasyon, farklı kimyasal konsantrasyonlarına maruz bırakılır ve düzenli aralıklarla kontrol popülasyonu ile kıyaslanarak normal büyüme, cinsel

olgunluğa erişme, doğurganlık ve ölüm oranları ölçülür (Rand and Petrocelli 1984; Taylan ve Özkoç 2007). Kronik toksisite testlerinde en çok kullanılan konsantrasyonlar;

MATC: Organizmada maksimum kabul edilebilir toksisite konsantrasyonu

NOEC: Hiçbir etkinin gözlemlenmediği konsantrasyon

LOEC: Gözlemlenmiş en düşük etki konsantrasyonu (Landis and Ho Yu 1999; Taylan ve Özkoç 2007).

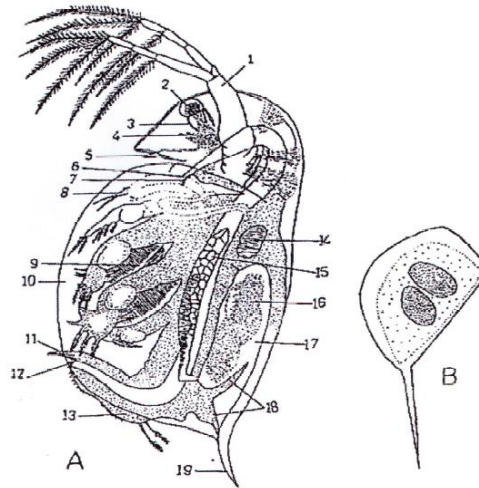
2.5.3. *Daphnia magna* ile akut toksisite ölçümü

Şube: Arthropoda; Alt Şube: Crustacea; Sınıf: Branchiopoda; Takım: Cladocera; Familya: Daphniidae; Tür: *Daphnia magna* (Straus 1820)

Su piresi olarak bilinen *Daphnia magna* bir tatlı su kabuklusu (Crustacea)'dur. Halk arasında yaygın olan bu isim daha ziyade organizmaların su içerisindeki zıplama türü hareketlerinden kaynaklanır. Bu familyanın en önemli üyesi protein ve esansiyel yağ asitleri bakımından zengin olan *Daphnia magna* doğal ortamlarda tatlısu balıklarının en önemli besin kaynağını oluşturur (%95 oranında). Üstelik balık yetiştiricileri tarafından da canlı besin kaynağı olarak da kullanılmaktadır. Pek çok akvaryum balığı türüne canlı besin olarak *Daphnia magna* verildiğinde çok iyi sonuçlar alındığı bilinmektedir. *Daphnia magna* besin değeri yaşına ve besin tipine göre değişir. Ancak ortalama olarak kuru ağırlığının %50'sini protein oluşturur. Ergin bireylerin içerdiği yağ miktarı juvenillerdeki yağ miktarından daha yüksektir (Cirik ve Gökpınar 1993). *Daphnia magna* besin olarak bakteri, maya, mikroalg (tek hücreli alg ve 2-3 hücreden oluşan mavi-yeşil alg kolonileri), detritus, çözünmüş organik materyalleri kullanırlar. Bu nedenle *Daphnia magna* populasyonları, bakteri ve maya hücreleri veya mikro alg hücrelerinin yeterli olduğu ortamda büyük bir hızla büyür (Dewey and Parker 1964; Baykan 2007).

Daphnia magna organik maddelerin yıkıma uğradığı su birikintilerinde, havuzlarda, göletlerde ve bataklık bölgelerde çok yüksek konsantrasyonlarda oluşabilir. Özellikle belli periyotlarda büyüme koşullarının optimale döndüğü geçici sularda bol olarak bulunur (Cirik ve Gökpınar 1993; Baykan 2007).

Daphnia magna genellikle tatlı sularda yaşayan 0,2-3 mm boyunda olan küçük ve ilkel Crustaceae'lerdir. Ergin bir *Daphnia magna*'ya ve bir larvaya ait genel görünüş Şekil 2.5'te verilmiştir. Su pirelerinin vücutları baş dışarıda kalmak üzere bir kabuk (karapaks) ile örtülüdür. Kitin bölge arkaya doğru uzanır ve ventralden (karın kısmından) vücudun kalan kısmını örter. Kabuk sırt tarafında midye kabuğu gibi birleşmiş, karın kısmında ise açıktır. Arka kısmında genellikle mevsime göre uzayıp kısalabilen kuyruk şeklinde ve üzeri dişli bir çıkıntı (spin) vardır. *Daphnia magna*'nın vücudu beş çift bölmeli baş ve bir gövdeden oluşmuştur. Birinci çift seksüel dimorfizm gösteren çubuk şeklinde antennülerdir. İkinci çift esas olarak hareket organeli olan antenlerdir. Kalan üç çift ise besin alma işleminde kullanılır (Cirik ve Gökpınar 1993; Baykan 2007). *Daphnia magna* dış kabuğunu periyodik olarak değiştirir (Ivleva 1969; Baykan 2007).



Şekil 2.5. *Daphnia*'nın (Cladocera) A. Genel yapısı B. Epphibium (Baykan 2007)

(1.İkinci anten, 2.Bileşik göz, 3. Kas, 4.Nauplius göz, 5.Birinci anten, 6.Ağız, 7.Mandibul, 8. Birinci toraks bacağı, 9.Süzücü setalar, 10.Karapaks, 11.Postabdominal tırnak, 12.Anüs, 13.Postabdomen, 14.Kalp, 15.Ovaryum, 16.Embriyo, 17.Kuluçka kesesi, 18.Abdominal çıkıntılar, 19.Kaudal spin)

Daphnia magna üremesi seksüel ve aseksüel fazları içerir. Yüksek yoğunlukta bulundukları pek çok ortamda popülasyonu aseksüel üreme fazındaki dişilerin oluşturduğu gözlenmiştir. Optimal koşullarda *Daphnia magna*'nin her 2,5-3 günde bir yeni yumurtlama dönemine girdiği belirtilmektedir. Bir dişi yaşamı boyunca 25 yeni yumurtlama dönemine girebilmektedir.

Daphnia magna genellikle partenogenetik yolla ürer. Dişi bireylerde orta bağırsağın iki yanında yer alan bir çift ovaryum bulunur. Yumurtalar vücudun dorsali ile karapaks arasındaki geniş boşlukta gelişirler (Şekil 2.5). Ovaryum içerisinde dörtlü gruplar oluştururlar. Bunlardan sadece bir tanesi verimli olur. Diğerleri gelişme için besin ortamı oluştururlar. Bu yumurtalara yaz yumurtası denir. Ufak ve ince kabukludurlar. Bu yumurtalar döllenmeden gelişir.

Daphnia magna üzerinde yapılan pek çok çalışma, popülasyon artışının bir sonucu olarak besin azlığı veya su sıcaklığındaki değişim durumunda (çok uzun 20 saat ya da çok kısa 4 saat) ortamda erkek bireylerin görüldüğünü ortaya koymuştur. Bu erkekler bir veya iki gonopor'a sahiptir ki bu gonoporlar kopulasyon organı olarak görev alır. Çiftleşme sonucunda oluşan yumurtalar daha büyüktür ve etrafları koruyucu bir membran ile örtülüdür. Bu yumurtalara ephippium adı verilir. Böyle bir yapı kötü ortam koşullarına karşı direnç sağlar. Ortam koşulları normale döndüğünde yumurtalarda partenogenetik yolla üreyen dişiler meydana gelir. *Daphnia*'lar günlük ve yıllık sıcaklık değişimlerine karşı oldukça toleranslıdır. En uygun gelişme sıcaklıkları 18-20°C veya 20-24°C'dir (Bircan ve Aras 1992; Baykan 2007).

Daphnia'lar güçlü ikinci antenleriyle yüzerler. Hareketleri çoğunlukla düşey olarak inip çıkma şeklindedir. Pek azında düzenli bir yüzme vardır. Bazıları anten kıllarıyla su filmine asılırlar. Su içinde her türlü hareketi sağlayan bu antenler, hayvan hızla aşağı doğru inerken yanlardan arkaya doğru uzanır. Yavaş yavaş yukarı çıktığında ise açılarak bir kavisle vücuda yaklaşır. Hayvan kendini yukarı çekmek için antenleri bir kürek gibi kullanır. Genel olarak yüzme tipi bu antenlerin büyüklüğüne, uzunluğuna, seta sayısına ve anten kaslarının büyüklüğüne bağlıdır (Edmondson 1959; Baykan 2007).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kloro– ve Nitro– Fenoller

Çalışmada: 2-klorofenol (2-KF), 2-nitrofenol (2-NF), 2,4-diklorofenol (2,4-DKF) ve 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF) olmak üzere dört farklı fenol türevi kullanılmıştır. Fenollerin stok çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. 2-klorofenol ve 2,4-diklorofenol Sigma Aldrich'ten temin edilmiş ve saf su ile 2-klorofenol'den 5000 mg/L 2,4-diklorofenol'den 1000 mg/L stok hazırlanmıştır. 2-nitrofenol ve 2,4-dinitrofenol Merck'ten temin edilmiş ve saf su ile 1000 mg/L'lik stoklar hazırlanmıştır.

3.1.2. H₂O₂ çözeltisi

H₂O₂ Merck'ten temin edilmiştir. Yoğunluğu 1,13 kg/L, %35'lik H₂O₂'den 5000 mg/L stok çözelti saf su ile hazırlanmıştır.

3.1.3. Fe⁺² çözeltisi

FeSO₄.7H₂O Merck'ten temin edilmiştir. 500 mg/L konsantrasyonunda saf su ile hazırlanan stok çözeltiye bir miktar derişik sülfürik asit ilave edilerek saklanmıştır.

3.1.4. Fe⁺³ çözeltisi

FeCl₃ Merck'ten temin edilmiştir. 500 mg/L konsantrasyonunda saf su ile hazırlanan stok çözeltiye bir miktar derişik sülfürik asit ilave edilerek saklanmıştır.

3.1.5. TiO₂

TiO₂ Merck'ten temin edilmiştir.

3.1.6. ZnO

ZnO Merck'ten temin edilmiştir.

3.1.7. Meso-tetrafenil porfin

5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphine adıyla Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.1.8. Kobalt-tetrafenil porfin

5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphine kobalt(II) adıyla Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.1.9. Bakır-tetrafenil porfin

5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphine copper(II) adıyla Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.1.10. Nikel-tetrafenil porfin

5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphine nickel(II) adıyla Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.1.11. Vanadyum-tetrafenil porfin

5,10,15,20-Tetraphenyl-21*H*,23*H*-porphine vanadium(IV) oxide adıyla Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.1.12. NaOH çözeltisi

NaOH Merck'ten temin edilmiş, pH ayarlaması için 1 N çözelti ve seyreltikleri hazırlanarak kullanılmıştır.

3.1.13. H₂SO₄ çözeltisi

H₂SO₄ Merck'ten temin edilmiş, pH ayarlaması için 1 N çözelti ve seyreltikleri hazırlanarak kullanılmıştır.

3.1.14. Potasyum iyodür

H₂O₂ analizinde kullanılmak üzere Merck'ten temin edilmiştir.

3.1.15. 4-aminoantipirin çözeltisi

Model kirleticilerin analizinde kullanılmak üzere Fluka'dan temin edilmiştir.

3.1.16. Potasyum ferrisiyanid çözeltisi

Model kirleticilerin analizinde kullanılmak üzere Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.1.17. Parçalama çözeltisi

KOİ analizinde kullanılmak üzere hazırlanan 1 litre çözeltide 10,216 g $K_2Cr_2O_7$ (Merck), 167 ml H_2SO_4 (Merck) ve 33,3 g $HgSO_4$ (Merck) bulunmaktadır.

3.1.18. Asit çözeltisi

KOİ analizinde kullanılmak üzere 5,5 g Ag_2SO_4 /1 kg H_2SO_4 oranına göre Merck'ten temin edilerek hazırlanmıştır. Ag_2SO_4 'ın çözünmesi için en az bir gün karıştırılmıştır.

3.1.19. NH_4OH çözeltisi

0,5 N'lik çözelti Merck'ten temin edilmiş NH_3 kullanılarak hazırlanmış ve model kirleticilerin analizinde kullanılmıştır.

3.1.20. Fosfat tampon çözeltisi

Model kirleticilerin analizinde kullanılmak üzere hazırlanan 1 litre çözeltide 104,5 g K_2HPO_4 (Merck) ve 72,3 g KH_2PO_4 (Merck) bulunmaktadır ve çözeltinin pH'sı 6,8 olmalıdır.

3.1.21. Amonyum molibdat tetrahidrat

H_2O_2 analizinde kullanılmak üzere Merck'ten temin edilmiştir.

3.1.22. Potasyum hidrojen ftalat çözeltisi

KOİ analizinde kalibrasyon eğrisinin hazırlanması amacıyla Merck'ten temin edilmiştir. Kullanılmadan önce hafifçe öğütölüp kurutulmuştur ve 1 mg'ı 1,176 mg O₂ ihtiyacına karşılık gelmektedir.

3.1.23. CaCl₂ çözeltisi

Toksisite testinde tatlı su hazırlanması amacıyla Merck'ten temin edilmiştir. 8,882 g madde 1 litrelik çözelti için kullanılır.

3.1.24. Magnezyum sülfat çözeltisi

Toksisite testinde tatlı su hazırlanması amacıyla MgSO₄.7H₂O adıyla Merck'ten temin edilmiştir. 4,93 g madde 1 litrelik çözelti için kullanılır.

3.1.25. Sodyum bikarbonat çözeltisi

Toksisite testinde tatlı su hazırlanması amacıyla Merck'ten temin edilmiştir. 2,59 g madde 1 litrelik çözelti için kullanılır.

3.1.26. Potasyum klorür çözeltisi

Toksisite testinde tatlı su hazırlanması amacıyla Merck'ten temin edilmiştir. 0,23 g madde 1 litrelik çözelti için kullanılır.

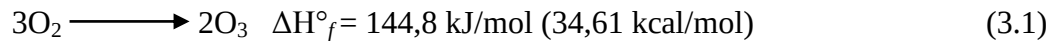
Tatlı su hazırlanması amacıyla yukarıda bahsedilen 4 çözeltiden (CaCl_2 , magnezyum sülfat, sodyum bikarbonat, potasyum klorür) 25'er ml alınır ve 1 litreye tamamlanarak tatlı su (seyrelme suyu/fresh water) hazırlanır.

3.1.27. UV lamba

Işımalı çalışmalarda kullanılan UV lamba Orsam-GmbH 254 nm dalga boyuna sahip C bölgesinde ışıma yapan 4 W gücünde bir UV lambadır. Bu lamba için 220 Vac-50 Hz güç sağlayıcı kullanılmıştır. UV lamba reaktör içerisine direk daldırılmış, reaksiyon sırasında reaktör alüminyum folyo ile kaplanmış, soğutma sağlanabilmesi için de PolyScience marka sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. UV lambanın çözelti içerisinde absorplanan ışık miktarı peroksidisülfat/tert-butanol kimyasal aktinometri ile ölçülmüştür.

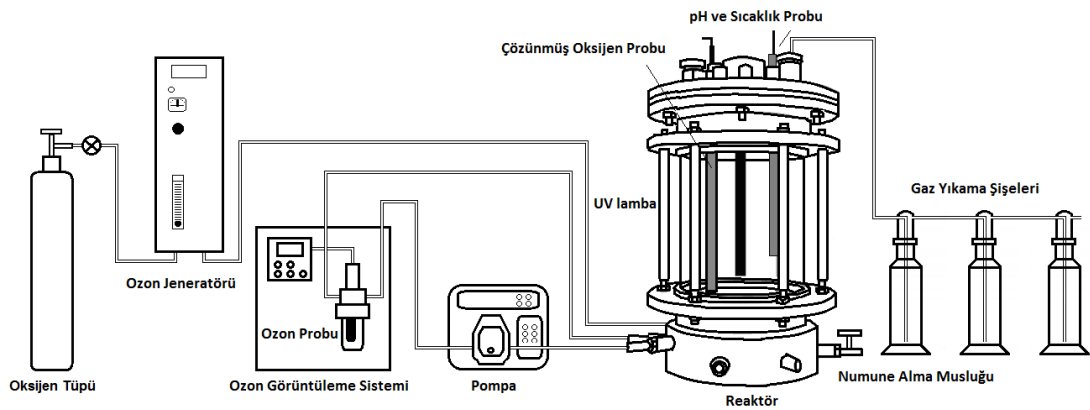
3.1.28. Ozonlama sistemi

Ozon ihtiyacını karşılamak amacıyla temin edilen ozon jeneratörü, Ozonoks CYF-1 serisi korona elektrotuyla ozon üretimi yapan bir sistemdir (Şekil 3.3). Korona-akım teknolojisi diğer üretim metotlarıyla mukayese edildiğinde yüksek konsantrasyonda ve daha fazla ozon üretimi yapmaktadır. Bu metot; sabit elektrik akımı verilen elektronların hızlandırılması suretiyle kinetik enerjilerinin arttırılması ve bu enerji sayesinde oksijen molekülündeki oksijen-oksijen çift bağının parçalanması esasına dayanır. Korona akım yönteminde, biri yüksek akım diğeri alçak akım elektrotu olmak üzere iki adet elektrot kullanılmaktadır. Bu işlem sonunda açığa çıkan iki oksijen atomu; ozonu oluşturmak üzere diğer oksijen molekülü ile reaksiyona girer. Ozon sentez reaksiyonunun termodinamiği:

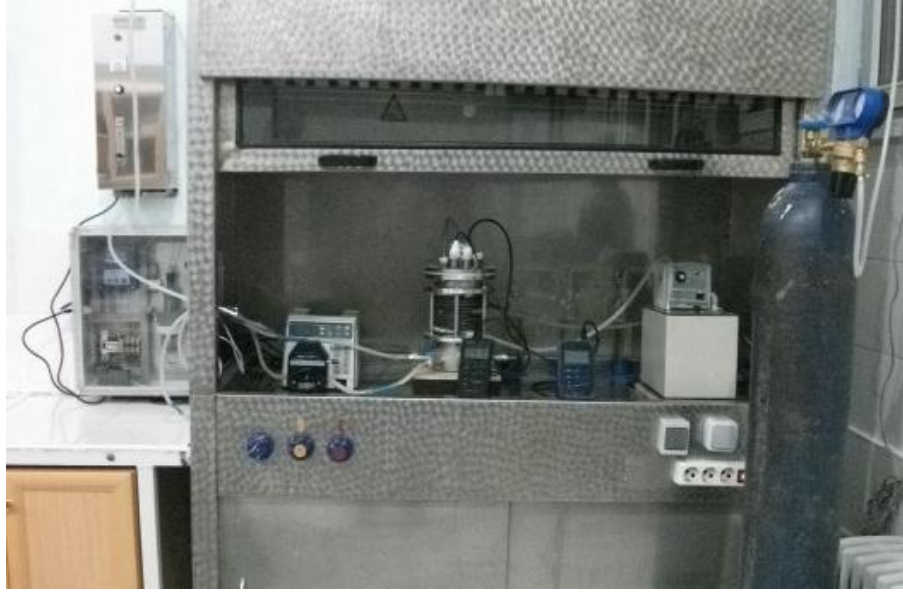


Buna göre 1 kg ozonun meydana gelmesi için 3,02 MJ (721 kcal) enerjiye ihtiyaç vardır. Tipik bir korona-akım ozon jeneratörü havadan %1 konsantrasyonunda 1 kg ozon üretebilmek için yaklaşık 16,5 kW.h elektrik enerjisine gereksinim duyar. Ancak bu enerjinin yalnızca yaklaşık %5'i ozon üretiminde harcanır. Elektrik enerjisinin büyük bölümü ısı olarak görülür ve önemsiz bir miktarı da ışık enerjisi olarak serbest kalır. Ozon gazı ısındığında, hemen oksijene dönüşeceğinden, jeneratörü yüksek derecede ısıdan korumak için etkili bir şekilde soğutmak gereklidir. Ozon reaktöründe yeterli soğutma yapılmadığı zaman üretilen ozonun bir kısmı da o oranda tahrip olacaktır (Ditzler *et al.* 1989).

Kullanılan ozonizatörde jeneratörden hava geçirilmesi durumunda %1-3 ozon üretilirirken, saf oksijen kullanılması durumunda bu değer %6' ya çıkmaktadır. Kullanılan jeneratörde soğutma işlemi hava ile gerçekleştirilmekte, alet içindeki oksijen modülleri yardımıyla %90-95 saflıkta oksijen üretimi sağlanmaktadır. Jeneratörün ozon üretim kapasitesi 10 g/saat'tir ve 220 V -50 Hz şebeke elektriği ile çalışabilmektedir. Ozon jeneratörünün çalıştığı ortam tozdan arındırılmış ve sürekli hava sirkülasyonu sağlanmıştır. Ozonlama işleminin gerçekleştirildiği reaktör ozon gazı ve sulu çözeltilerde çözülmüş ozona dayanıklı malzemelerden olan camdan, bağlantı parçaları ve conta malzemeleri teflondan üretilmiştir. Ozonlama deneylerinde kullanılan reaksiyon düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de fotoğrafları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ozonlama reaksiyonlarının yürütüldüğü deney düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 3.2. Ozonlama reaksiyonlarının yürütüldüğü deney düzeneğinin fotoğrafları

Şekil’de görülen oksijen tüpü %99,98 saflıkta oksijen içermektedir. Ozon jeneratörü üzerinde bulunan debimetre, oksijen tüpünden ozon jeneratörüne aktarılacak oksijen miktarını ayarlamayı sağlamaktadır. Sistemde kullanılan ozon jeneratörü oksijen besleme ile 10 g/saat kapasitede ozon üretebilmektedir. Ozon jeneratörü havadan da ozon üretebilen bir cihazdır. Temas yüzeyinin artırılması amacıyla denemelerden önce üç farklı difüzör kullanılmış, en yüksek çözünürlüğün elde edildiği seramik difüzörle denemeler devam ettirilmiştir. Difüzör paslanmaz çelik reaktörün içerisinde özel olarak tasarlanmış boruya monte edilmiş, 0,2 μm por boyutuna sahip seramik, cam ve teflondan oluşan bir malzemedir. Ozon temas reaktörü 2,5 L hacminde çelik bir kafese oturtulmuş, cam gözlem bölmesi bulunan bir reaktördür. Reaktör üzerinde çözünmüş oksijen ve pH probunun daldırıldığı bölmeler bulunmaktadır. Gaz sızıntısının önlenmesi amacıyla bu bölmeler teflon civatalarla sıkıştırılmıştır. Ozon gazı reaktöre alttan verilmekte, ayrıca reaktörün alt tarafında bulunan iki adet musluktan çözünmüş ozon probuna reaktörden sıvı akışı sağlanmaktadır. Probun sağlıklı ölçüm yapabilmesi için sıvı akışının en az 0,5 L/dak. olması gerekmektedir. Kullanılan peristaltik pompa yardımıyla 6000 ml/dak. (0,6 L/dak)’lık sıvı akışı sağlamıştır. Kimyasal madde dozlaması reaktörün üst kısmındaki musluktan yapılmakta bir diğer bölmeden de ortamda kullanılmayan fazla ozon gazı %10 konsantrasyonunda KI ile doldurulmuş 250

ml'lik gaz yıkama şişelerine taşınmaktadır. Bu borular ozonla reaksiyona girmeyecek inert yapıda teflondan üretilmiştir. Reaktörün alt tarafında bulunan numune alma musluğu reaktörden numune almaya imkan sağlamaktadır.



Şekil 3.3. Ozonoks marka ozonlama cihazı

3.2. Yöntem

3.2.1. Saf su

Deneysel çalışmalarda kullanılan saf su MP-Multipure 1000 cihazı ile üretilmiştir.

3.2.2. Numunelerin analizi

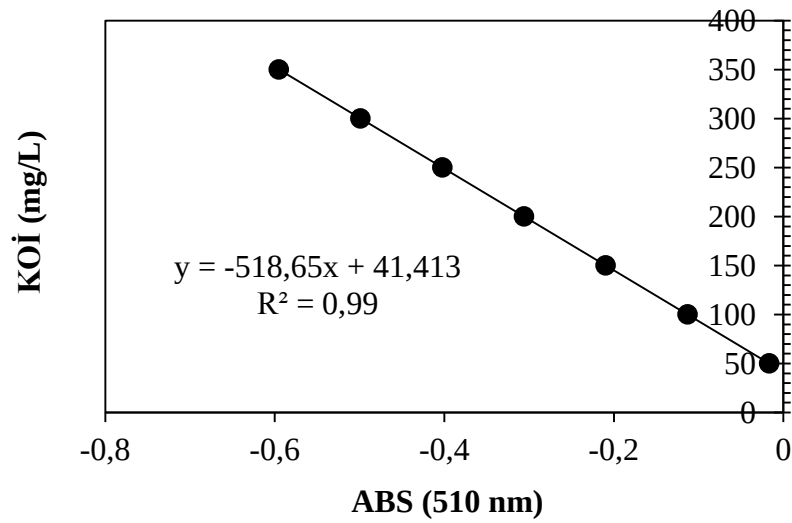
KOİ analizi yapmak için numuneler Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonları sırasında, Fe^{+2} ve Fe^{+3} , numunelerin pH'sı 7-8 aralığına getirilerek çöktürülmüş ve 0,2 μm membran filtre uçlu şırıngadan geçirilerek ayrılmıştır. Ayrıca KOİ ölçümleri yapmak için, numunelerde H_2O_2 analizi iyodometrik metot ile yapılmış ve KOİ'ye girişim yapan H_2O_2 miktarı belirlenmiştir. Numunelerin pH değerleri WTW Multi 340i multiparametre ile belirlenmiştir.

3.2.3. UV-VIS spektrofotometre

H₂O₂ analizi, KOİ analizi, Fe⁺² analizi, model kirleticilerin analizi gibi spektrofotometrik analizler Shimadzu UV-160A spektrofotometrede yapılmıştır.

3.2.4. KOİ ölçümleri

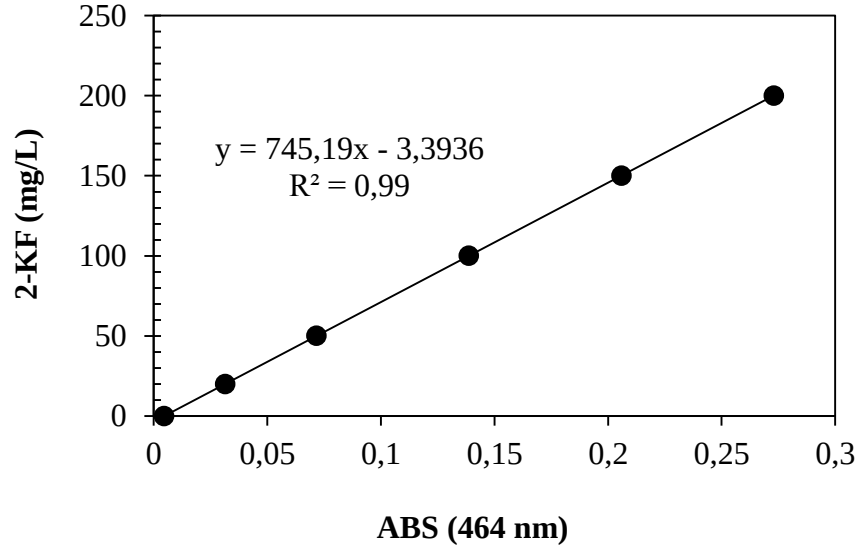
KOİ analizleri Standart Metotlarda (APHA, AWWA, WEF 1998) belirtilen yöntemle 148°C'de Spectroquant TR420 termoreaktörde yapılmış, spektrofotometrede aşağıda verilen kalibrasyon eğrisi ile 510 nm dalga boyunda ölçülmüştür.



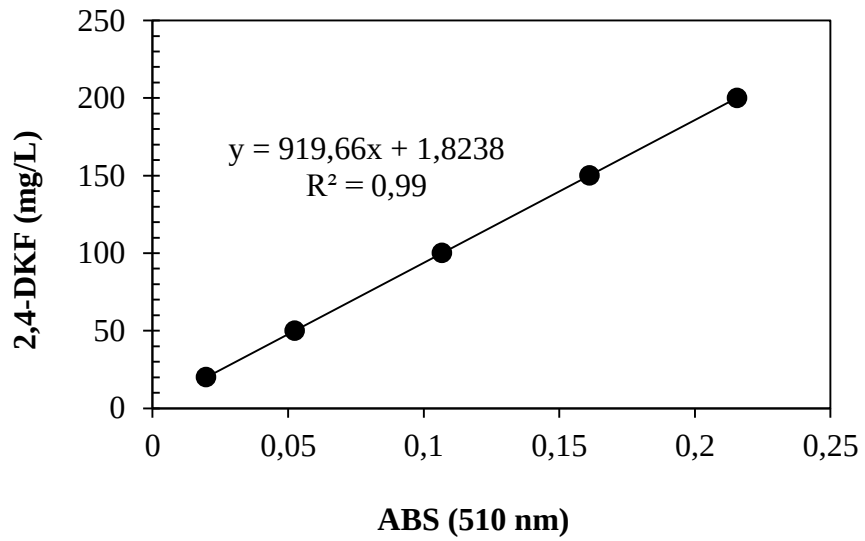
Şekil 3.4. KOİ analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

3.2.5. Model kirleticilerin analizi

Model kirleticilerin analizi Standart Metotlarda (APHA, AWWA, WEF 1998) belirtilen yöntemle 4-aminoantipirin metoduna (Direkt Fotometrik Metod) göre yapılmış ve kullanılan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir.



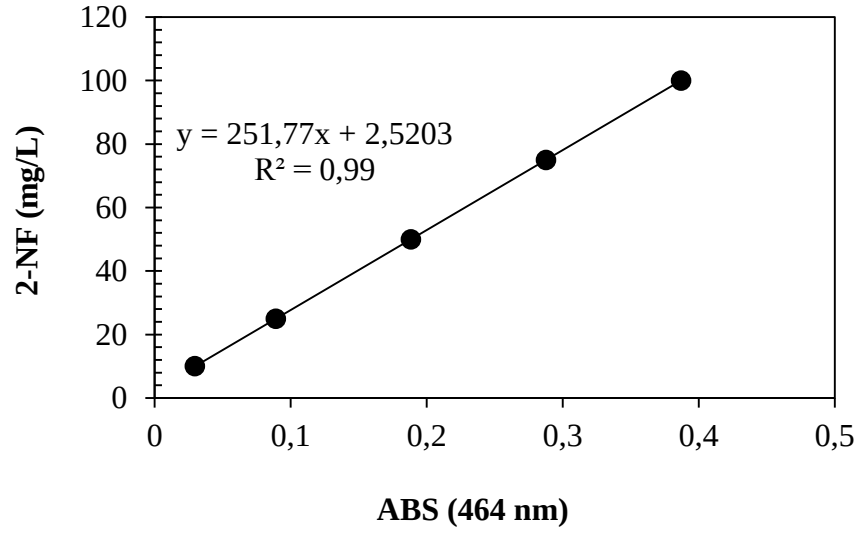
Şekil 3.5. 2-klorofenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi



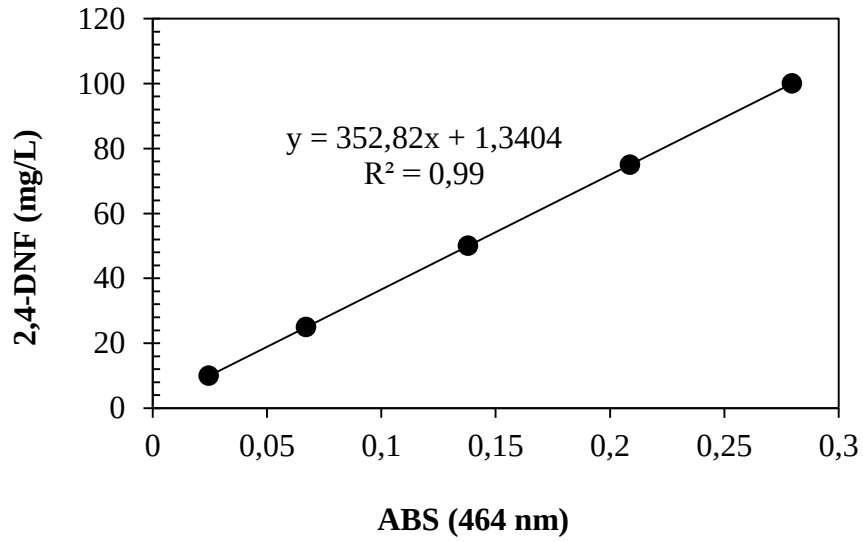
Şekil 3.6. 2,4-diklorofenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Model kirleticilerin analizinde kullanılan metod aminoantipirin metodunun 2-KF, 2,4-DKF, 2-NF ve 2,4-DNF için geliştirilmiş halidir. Benzer analiz uygulaması La Rotta *et al.* (2007) tarafından 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol için, Lathasree *et al.* (2004) tarafından *o*- ve *p*-klorofenol için ve Çokay ve Şengül (2006)

tarafından da 2,4-diklorofenol için kullanılmıştır. Literatürde fenol ve tüm türevleri için geliştirilmiş 4-aminoantipirin metoduna sıkça rastlanmaktadır.



Şekil 3.7. 2-nitrofenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

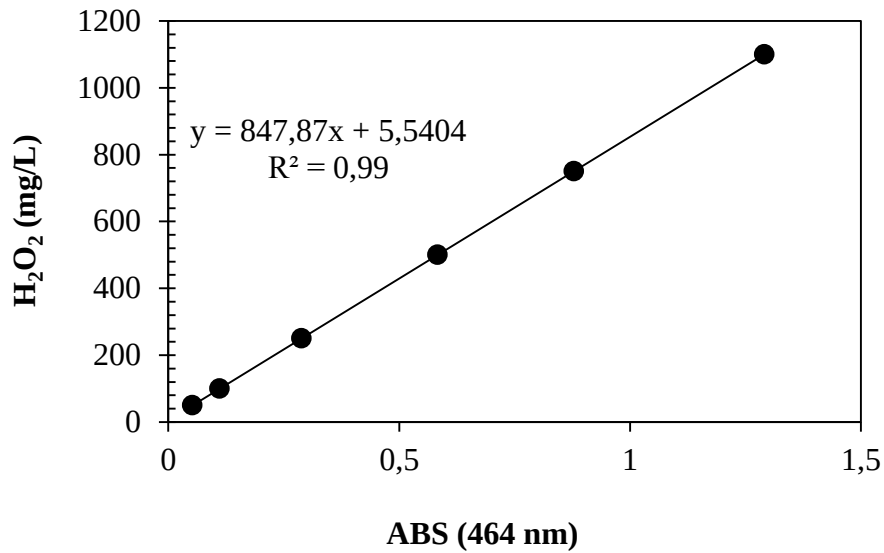


Şekil 3.8. 2,4-dinitrofenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

3.2.6. H₂O₂ analizi

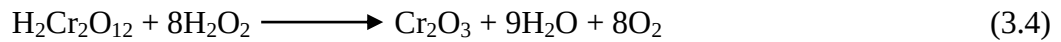
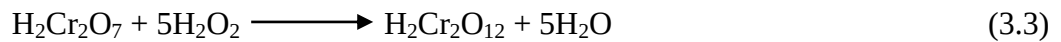
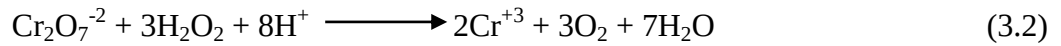
Hidrojen peroksit analizi 464 nm'de absorbans değerine sahip triiyodür (I₃⁻) iyonunu oluşturmak üzere H₂O₂'nin ve iyodür (I⁻) iyonunun reaksiyonuna dayanır. A ve B

çözeltileri verilen prosedüre göre hazırlanır (Klassen *et al.* 1994). A çözeltisi 250 ml’de 16,5 g KI, 0,5 g NaOH ve 0,1 g amonyum molibdat tetra hidrat (katalizör) içermektedir. Çözelti amonyum molibdat tetra hidratın çözünmesi için 1 saat karıştırılır ve I^- ’ün oksidasyonunu engellemek için karanlıkta saklanır. B çözeltisi (tampon çözelti) ise 250 ml’de 5 g KHP içermektedir. Analizi yapılacak numuneden alınan 1 ml çözelti üzerine 2,5 ml A ve 2,5 ml B çözeltisi eklenerek 10 ml’ye tamamlanır ve 464 nm’de hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre absorbansı ölçülür. Hidrojen peroksit için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9. Hidrojen peroksit analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

H₂O₂, aşağıdaki denklemler uyarınca KOİ testine girişim yapmaktadır.

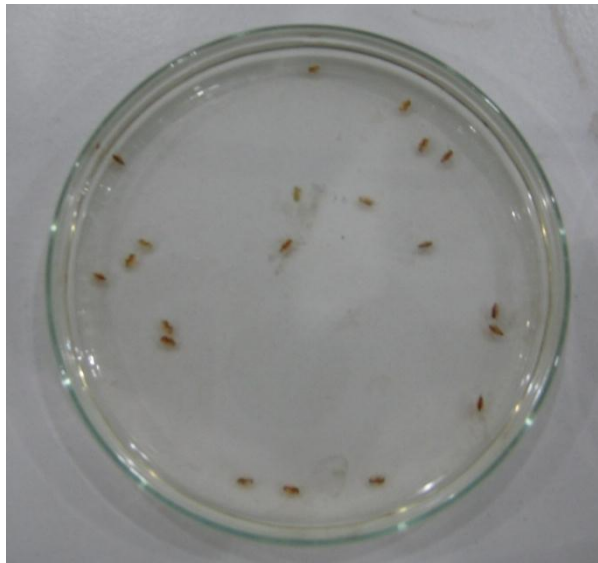


Bu metotla belirlenen H₂O₂’in KOİ’ye yaptığı girişimin önlenmesi için aşağıdaki düzeltme kullanılmıştır (Talinli and Anderson 1992; Slawomir 2008).

$$KOİ_{(gerçek)} = KOİ_{(ölçülen)} - f \times [H_2O_2] \quad (f = 0,25) \quad (3.5)$$

3.2.7. Toksisite analizi

Toksisite analizinde (Anonymous 1984)'te tanımlanan Akut İmmobilize *Daphnia magna* toksisite testi uygulanmıştır. Benzer toksisite gösterimi Meriç *et al.* (2005) tarafından da kullanılmıştır. Test 20 organizmayla gerçekleştirilmiş, kullanılan *Daphnia magna*'lar Atatürk Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi bünyesinde hizmet veren Akvaryum Balıkları Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden temin edilmiştir. Test prosedüründe bahsedilen test organizmalarının beslenmesi merkez tarafından mavi-yeşil alg'lerle yapılmaktadır. Test uygulanmadan önce gebe Daphnid'ler ayrı bir kaba aktarılmış, yeni doğan 1-günlük daphnidlerle toksisite testi gerçekleştirilmiştir. Test süresince besleme yapılmamış, 40 ml test çözeltisi içeren petri kaplarına 20 *Daphnia magna* alınmış, 24 saat süreyle $22 \pm 1^\circ C$ 'de karanlık ortamda inkübatöre yerleştirilmiş ve bu süre sonunda test kabı hafifçe sarsılarak hareket etmeyen organizmalar sayılmıştır. Toksisite test kabına aktarılmış *Daphnia magna*'lara ait görüntü Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Test kabına aktarılmış *Daphnia magna*'lar (görüntü kalitesi için yetişkin organizmalar kullanılmıştır)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

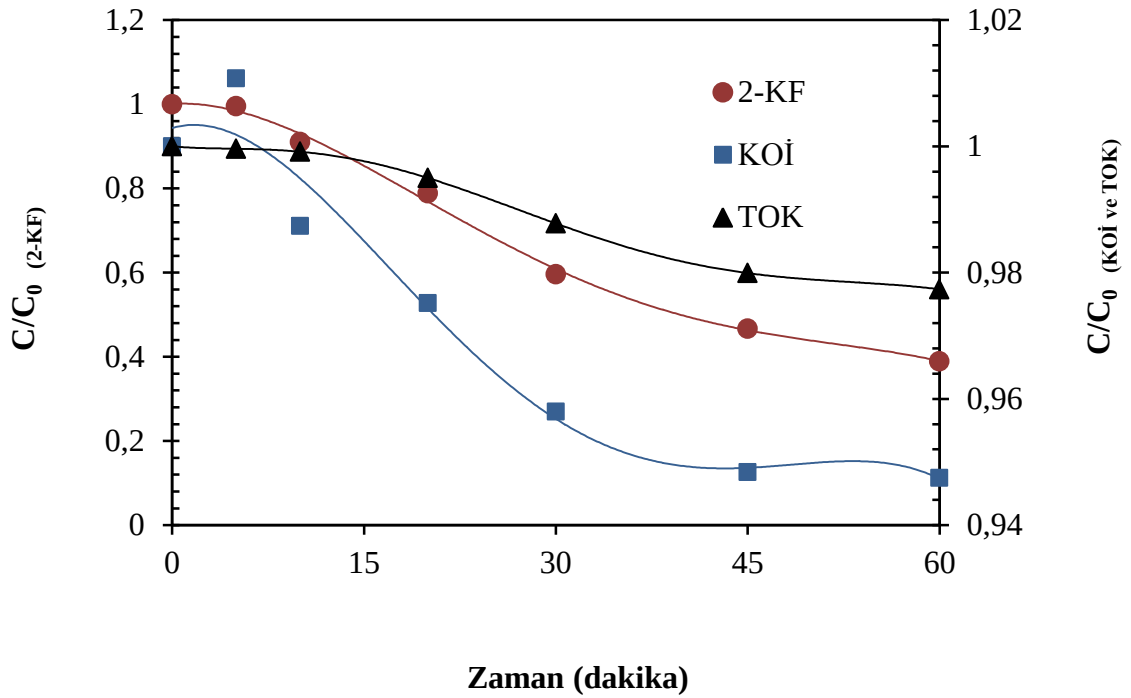
4.1. Hidrojen Peroksit Oksidasyonu

Kirletici moleküllerin hidrojen peroksit oksidasyonu incelenirken moleküllerin KOİ değerleri gözönüne alınarak $[H_2O_2 \approx 2,12KOİ]$ formülü yardımıyla hidrojen peroksit ihtiyaçları hesaplanmış (Bautista *et al.* 2007; Tengrui *et al.* 2007) ve hesaplanan dozlar 500 mL'lik çözeltilere uygulanmıştır. Çözeltiler 5 dk hızlı karıştırmaya (160 rpm) ve ardından yavaş karıştırmaya (60 rpm) tabi tutulmuştur. Denemelerde 6 haneli PHIPPS&BIRD marka karıştırıcı kullanılmıştır. Reaksiyonun başlatılmasının ardından belirli sürelerde numuneler alınmış ve önce NaOH ile nötralizasyon yapılmıştır (hidrojen peroksit reaktivitesinin durdurulması için). Numunelere ardından hemen KOİ, hidrojen peroksit, TOK ve model kirletici (2-klorofenol (2-KF), 2,4-diklorofenol (2,4-DKF), 2-nitrofenol (2-NF) ve 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF)) analizleri uygulanmıştır.

4.1.1. 2-KF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu

2-KF için belirlenen hidrojen peroksit dozu 700 mg/L'dir. Bu doz uygulandıktan sonra çözelti 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Şekil 4.1'de 2-KF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere hidrojen peroksitin özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliği yoktur. 30 dakikalık reaksiyonun ardından KOİ gideriminde %4,2, 2-KF gideriminde %40,4 ve TOK gideriminde %1,22 verim elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda %5,25 KOİ, %61,1 2-KF ve %2,26 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise 2-KF %87,5 oranında parçalanmış, KOİ'de %25,6 ve TOK'da ise %8,7 verim elde edilmiştir.

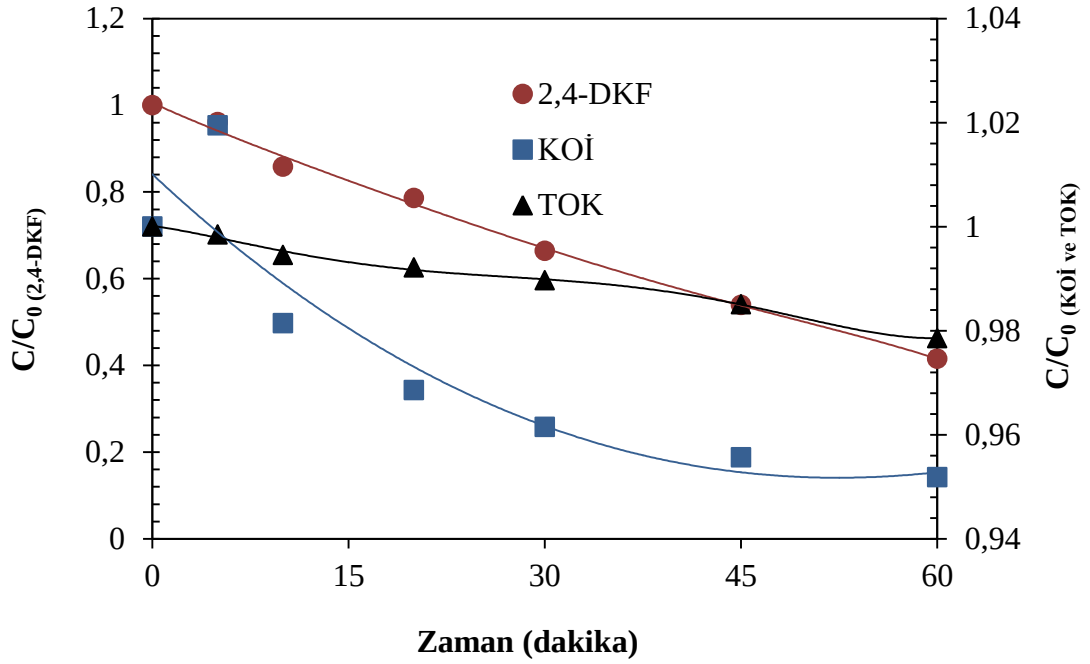


Şekil 4.1. 2-KF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, pH=5,51, $T=20\pm1^\circ C$)

4.1.2. 2,4-DKF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu

2,4-DKF için belirlenen hidrojen peroksit dozu 350 mg/L'dir. Bu doz uygulandıktan sonra çözelti 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Şekil 4.2'de 2,4-DKF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere hidrojen peroksitin özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliği yoktur. 30 dakikalık reaksiyonun ardından KOİ gideriminde %3,85, 2,4-DKF gideriminde %33,62 ve TOK gideriminde %1,03 verim elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda %4,82 KOİ, %58,49 2,4-DKF ve %2,14 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF %78,13 oranında parçalanmış, KOİ'de %21,11 ve TOK'da ise %7,21 verim elde edilmiştir.

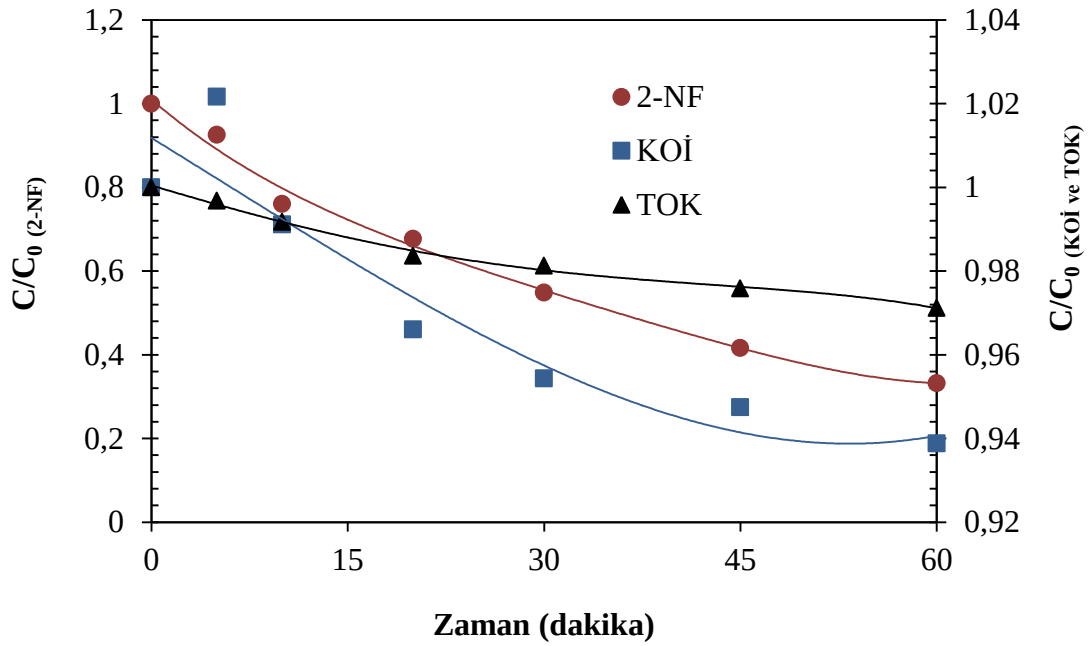


Şekil 4.2. 2,4-DKF'nin hidrojen peroksit oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, pH=5,41, $T=20\pm 1^\circ C$)

4.1.3. 2-NF'nin hidrojen peroksit oksidasyonu

2-NF için belirlenen hidrojen peroksit dozu 500 mg/L'dir. Bu doz uygulandıktan sonra çözelti 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Şekil 4.3'de 2-NF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere hidrojen peroksitin özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliği yoktur. 30 dakikalık reaksiyonun ardından KOİ gideriminde %4,56, 2-NF gideriminde %45,15 ve TOK gideriminde %1,87 verim elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda %6,12 KOİ, %66,79 2-NF ve %2,88 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise 2-NF %81,23 oranında parçalanmış, KOİ'de %25,75 ve TOK'da ise %8,15 verim elde edilmiştir.

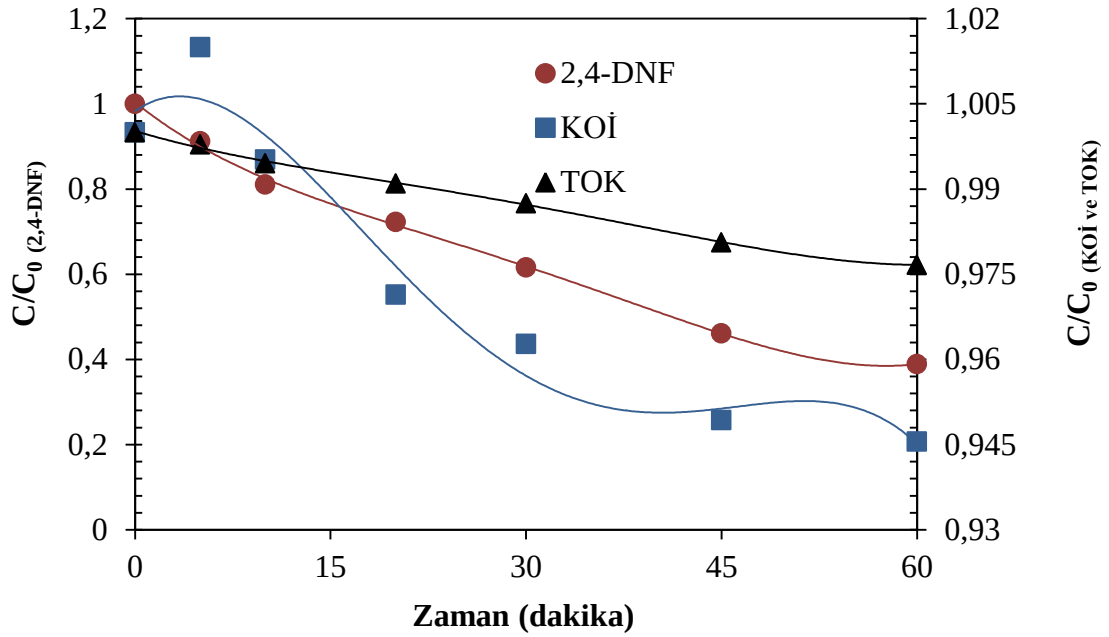


Şekil 4.3. 2-NF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, pH=4,76, $T=20\pm1^\circ C$)

4.1.4. 2,4-DNF'ün hidrojen peroksit oksidasyonu

2,4-DNF için belirlenen hidrojen peroksit dozu 200 mg/L'dir. Bu doz uygulandıktan sonra çözelti 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Şekil 4.4'de 2,4-DNF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere hidrojen peroksitin özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliği yoktur. 30 dakikalık reaksiyonun ardından KOİ gideriminde %4,56, 2,4-DNF gideriminde %45,15 ve TOK gideriminde %1,87 verim elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda %6,12 KOİ, %66,79 2,4-DNF ve %2,88 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF %81,23 oranında parçalanmış, KOİ'de %25,75 ve TOK'da ise %8,15 verim elde edilmiştir.



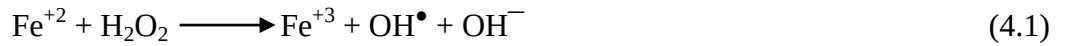
Şekil 4.4. 2,4-DNF'nin hidrojen peroksit oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, pH=3,81, $T=20\pm1^\circ C$)

Sonuçlar hidrojen peroksitin model kirleticilerin gideriminde etkili olmadığını ortaya koymuştur. Literatürde hidrojen peroksit oksidasyonuna dair kısıtlı çalışma bulunmaktadır. Buna rağmen Benitez *et al.* (2000) tarafından farklı klorofenollerin hidrojen peroksit oksidasyonu çalışılmış ve sonuçların önemsiz olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca bazı araştırmacıların çalışmalarında da (Masten and Davies 1994; Benitez *et al.* 1995) dirençli organiklerin oksidasyonunda hidrojen peroksitin benzer sonuçlar verdiği bildirilmiştir.

Çokay ve Şengül (2006) tarafından yapılan bir çalışmada sırasıyla 100 mg/L fenol ve 100 mg/L 2,4-DKF içeren iki farklı sentetik atıksu numunesinde yapılan sadece H_2O_2 ile kimyasal oksidasyon yönteminde, her organik maddenin teorik hidrojen peroksit ihtiyacı olan dozlar kullanılmıştır. 300 dakikalık denemeler sonunda, fenol içeren sentetik atıksu için %10 TOK giderimi, %12 fenol giderimi elde edilirken 2,4-DKF içeren sentetik atıksuyun arıtımında %9 TOK giderimi, %60 fenol giderimi elde edilmiştir. Hidrojen peroksit ile gerçekleştirilen kimyasal oksidasyon denemelerinin hem degradasyon hem de mineralizasyon açısından etkili olmadığı gözlenmiştir.

4.2. Fenton Oksidasyonu

Genel olarak Fenton reaksiyon mekanizması H_2O_2 ve demir tuzlarının karşılıklı etkileşimi sonucu hidroksil radikallerinin oluşmasına bağlıdır (Denklem 4.1). Buna ilave olarak Fe^{+3} iyonları da Fenton-benzeri olarak bilinen reaksiyonlar sonucu Fe^{+2} oluşumunu sağlamakta ve Fenton prosesini desteklemektedir (Denklem 4.2 ve Denklem 4.3) (Pignatello 1992).



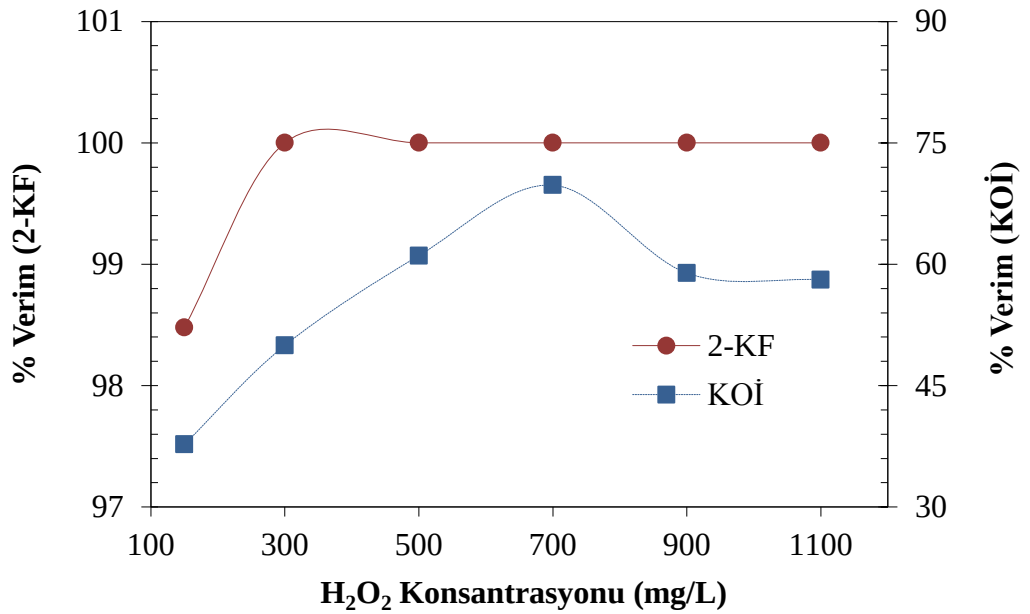
Yukarıda verilen denklemlerden de görüleceği gibi Fenton reaksiyonları pH'ya bağlıdır. Bununla beraber her bir reaksiyonun optimum performansı farklı pH'larda gerçekleşmektedir. Örneğin kağıt fabrikası atıksularında TOK giderimi sırasında Fenton prosesi için optimum pH 2,8 bulunmuştur (Perez *et al.* 2002b). Diğer yandan pek çok yazar monoklorofenollerin parçalanmasında optimum pH değerinin 2-4 aralığında olduğunu bildirmişlerdir (Pera-Titus *et al.* 2004). Bundan dolayı Fenton oksidasyonu süresince pH değerleri asidik şartlarda tutulmuştur (çözeltinin Fenton reaktanları ilavesinden sonra pH'sı 2,5 civarına inmektedir.).

Kirletici moleküllerin Fenton oksidasyonu incelenirken hidrojen peroksit dozu, Fe^{+2} dozu, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Öncelikle her bir madde için hesaplanan ortalama bir Fe^{+2} dozunda farklı hidrojen peroksit dozları denenmiş, en uygun hidrojen peroksit dozunda farklı Fe^{+2} dozları denenmiş, en uygun hidrojen peroksit ve Fe^{+2} dozlarında farklı pH'lar denenmiş ve en son farklı sıcaklıklarda en uygun parametreler denenmiştir. Hidrojen peroksit, Fe^{+2} ve pH denemeleri 6 haneli PHIPPS&BIRD marka karıştırıcıda, sıcaklık denemeleri ise Wisd/WiseStir marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda ve reaktör sıcaklığının sabit tutulabilmesi için sabit sıcaklık sirkülatörü (PolyScience) kullanılarak uygulanmıştır. Çalışma hacmi 500

mL'dir, reaktör olarak 1 L'lik beherler kullanılmış ve çözeltiler 5 dk hızlı karıştırmaya (160 rpm) ve ardından yavaş karıştırmaya (60 rpm) tabi tutulmuştur. Reaksiyonun başlatılmasının ardından belirli sürelerde numuneler alınmış ve önce NaOH ile nötralizasyon yapılmıştır (hidrojen peroksitin reaktivitesinin durdurulması için). Numunelere ardından hemen KOİ, hidrojen peroksit, TOK ve model kirletici (2-KF, 2,4-DKF, 2-NF ve 2,4-DNF) analizleri uygulanmıştır.

4.2.1. 2-KF'ün Fenton oksidasyonu

2-KF'ün Fenton oksidasyonu için optimal şartların bulunması amacıyla beherlere öncelikle kirletici başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L olacak şekilde stok çözeltilerden 2-KF eklenmiş, ardından ortalama bir doz olan 30 mg/L'lik Fe^{+2} dozlaması yapılmış ve ardından hemen 150-1100 mg/L aralığında H_2O_2 dozlaması yapılmıştır. 2-KF ve KOİ giderimine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. 2-KF ve KOİ giderimine H_2O_2 Konsantrasyonu'nun etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=30$ mg/L, pH=doğal pH, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $t=30$ dakika)

Yapılan deneme sonunda 30 dakikanın sonunda 150 mg/L H₂O₂ dozlaması için %98,48 2-KF giderim verimi elde edilmiş, tüm diğer dozlamalar için ise 2-KF'ün tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde 150, 300, 500, 700, 900 ve 1100 mg/L H₂O₂ dozlamaları için sırasıyla %37,74, %49,97, %61,06, %69,77, %58,91 ve %58,09'luk giderim verimleri elde edilmiştir.

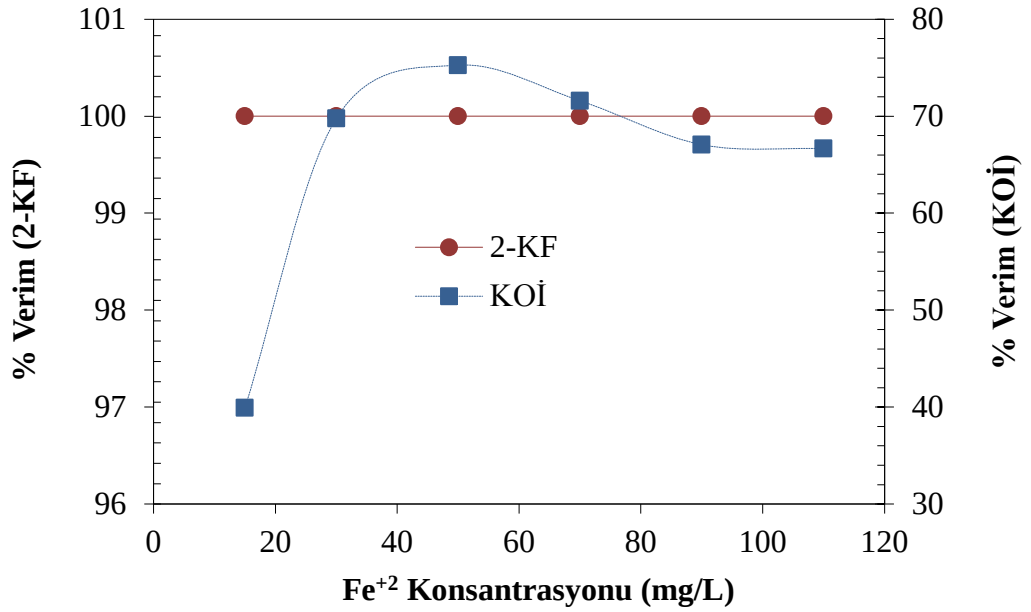
H₂O₂ konsantrasyonu 700 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır. H₂O₂'in yüksek konsantrasyonlarının Eşitlik 4.4-4.6 uyarınca radikal süpürücü olarak davrandığı, ortamdaki OH• radikalleriyle tepkimeye girip daha düşük oksidasyon kapasitesine sahip HO₂• radikallerini oluşturduğu ve oluşan OH• radikallerinin tüketilmesine ve dolayısıyla giderim verimlerinin azalmasına neden olduğu bilinmektedir (Martins *et al.* 2010; Pérez-Moya *et al.* 2007).



Yukarıda verilen reaksiyonlar gereği Fenton proseslerinde optimum H₂O₂ dozu belirlenmiştir.

En uygun H₂O₂ dozu (700 mg/L) belirlendikten sonra bu dozda 15-110 mg/L aralığında Fe⁺² dozları denenmiş ve Şekil 4.6'da 2-KF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.

Yapılan deneme sonunda 30 dakikanın sonunda 2-KF'ün tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde 15, 30, 50, 70, 90 ve 110 mg/L Fe⁺² dozlamaları için sırasıyla %39,94, %69,77, %75,25, %71,59, %67,06 ve %66,65'lik giderim verimleri elde edilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonu 50 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır.



Şekil 4.6. 2-KF ve KOİ giderimine Fe⁺² Konsantrasyonu'nun etkisi (C₀=200 mg/L, [H₂O₂]=700 mg/L, pH=doğal pH, T=20±1 °C, t=30 dakika)

Optimum H₂O₂ dozunda Fe⁺² dozu değiştirilerek yapılan çalışmada 50 mg/L'nin üzerindeki dozlamaların oksidasyon kapasitesini olumsuz etkilediği görülmektedir. Fe⁺²'nin yüksek konsantrasyonlarının Eşitlik 4.7 uyarınca tıpkı H₂O₂ gibi ortamdaki OH• radikallerinin tüketilmesine ve dolayısıyla giderim verimlerinin azalmasına neden olduğu bilinmektedir (Pérez-Moya *et al.* 2007).

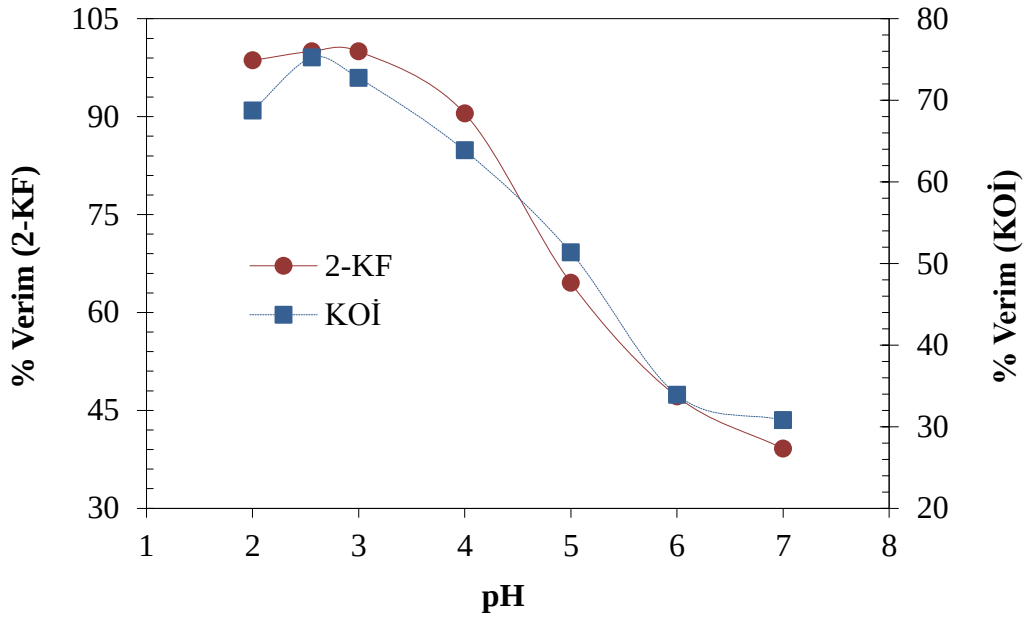


Ayrıca asidik çözeltide ortamda aşırı Fe⁺² varsa, Eşitlik 4.8 gereği H₂O₂'nin suya dönüşmesiyle sonuçlanan ek bir reaksiyon meydana gelmektedir (Tarr 2003).



Fenton reaksiyonları için en önemli parametrelerden biri de pH'dır. Eşitlik 4.1-4.3'ten de bekleneceği üzere Fenton reaksiyonları pH'ya bağımlı proseslerdir. Pek çok

araştırmacı Fenton için pH aralığını ortalama 2-5 olarak göstermektedir (Kwon *et al.* 1999; Pérez-Moya *et al.* 2007; Sun *et al.* 2009). Çalışmada da bu amaçla en fazla nötral pH'ya kadar çıkılmıştır. Şekil 4.7'de başlangıç pH değişiminin 2-KF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.7. 2-KF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, $T=20\pm1^\circ C$, $t=30$ dakika)

Yapılan deneme sonunda 30 dakikanın sonunda 2-KF giderimi için pH 2, 2,56 (doğal pH), 3, 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla %98,62, %100, %100, %90,49, %64,53, %47,11 ve %39,15 giderim verimi elde edilmiş, KOİ için ise bahsedilen pH'larda sırasıyla %68,73, %75,25, %72,74, %63,85, %51,36, %33,91 ve %30,81 giderim verimi elde edilmiştir.

Sonuçlardan da görüldüğü üzere hem KOİ hem de 2-KF için doğal pH (2,56) ve pH 3'te birbirine çok yakın verimler elde edilmiş, hiçbir pH ayarına gerek kalmaksızın doğal pH'da da en yüksek verimin elde edildiği görülmüştür. Fenton oksidasyonu bir redoks reaksiyonu olduğu için pH bu tür tepkimelerde önemli rol oynamaktadır. $pH > 4,5$ 'in üzerinde demir iyonları çökebilmektedir. Asidik çözelti ortamında H_2O_2 dengededir ve bu durum ara ürün olan HO_2^- üretimini engeller:

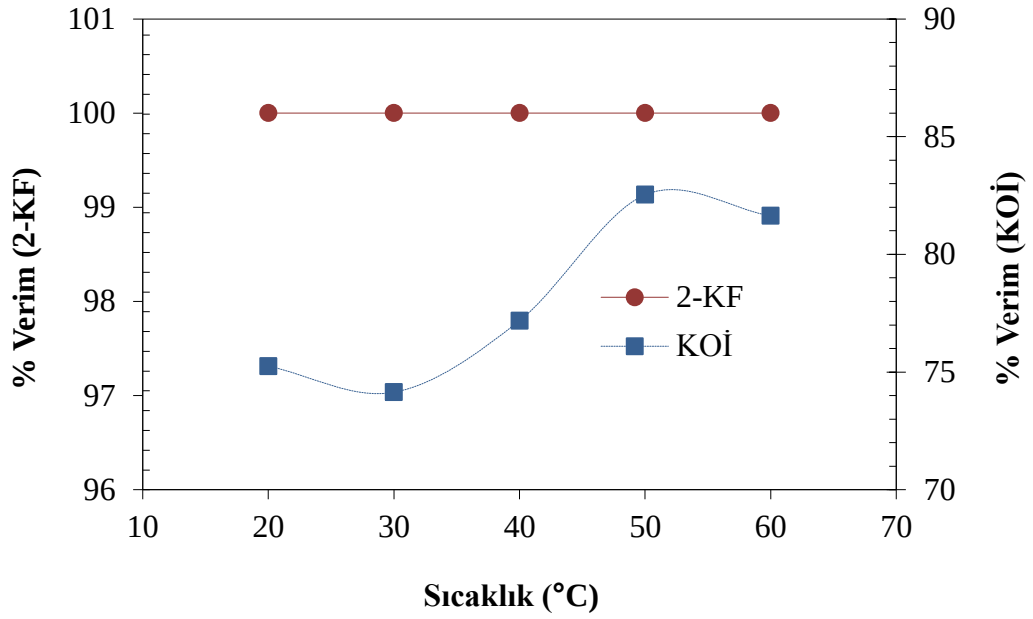


HO_2^- ise Fe^{+3} ile reaksiyona girerek Fe-OOH^{+2} 'i oluşturur. Fe-OOH^{+2} ise bozunarak Fe^{+2} 'yi oluşturur ve $\text{OH}^\bullet$ radikali üretimi devam eder. Dolayısıyla çözeltiden Fe^{+3} 'e elektron transferi engellenmiş olur. Yüksek alkali pH'lerde ise çözünebilir Fe^{+2} ve Fe^{+3} türlerinin azlığından dolayı reaksiyon hızı yavaşlar ve Fe(OH)_3 oluşumu Fe^{+3} miktarını azalttığı için doğrudan Fe^{+2} miktarı da azalır ve oksidasyon yavaşlamış olur. pH çok yüksek ise H_2O_2 katalitik olarak oksijene bozunur ve çözeltideki konsantrasyonu azalır (Ntampeglitis *et al.* 2006).

Fenton prosesine sıcaklığın etkisini tespit etmek amacıyla reaksiyon beş farklı sıcaklıkta ve belirlenen koşullarda denenmiştir. Fenton reaksiyonlarının sıcaklıkla arttığı bilinmektedir (Sun *et al.* 2009), ancak buna rağmen özellikle radikalik reaksiyonların genellikle ekzotermik olması ve bu çalışmada kullanılan kimyasallardan bazılarının (2-NF ve 2,4-DNF) patlayıcı özellikte olması bakımından çok yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Bunun yanı sıra literatürde genellikle ileri oksidasyon prosesleri, maliyetlerin düşürülmesi maksadıyla ortam şartlarında denenmiştir. Bu amaçla laboratuvar sıcaklığı ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarda belirlenen koşullarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8'de 2-KF ve KOİ giderim verimlerinin sıcaklık artışıyla değişimi görülmektedir.

Yapılan deneme sonunda 30 dakikanın sonunda tüm sıcaklıklar için 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ için ise $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 30, 40, 50 ve 60°C için sırasıyla %75,25, %74,14, %77,18, %82,53 ve %81,63 giderim verimi elde edilmiştir.

Sıcaklık denemesi sonuçlarını literatürle mukayese edebilmek için yapılan araştırmalarda özellikle Fenton prosesi üzerine sıcaklığın etkinliğinin pek fazla araştırılmadığı ortaya çıkmıştır.

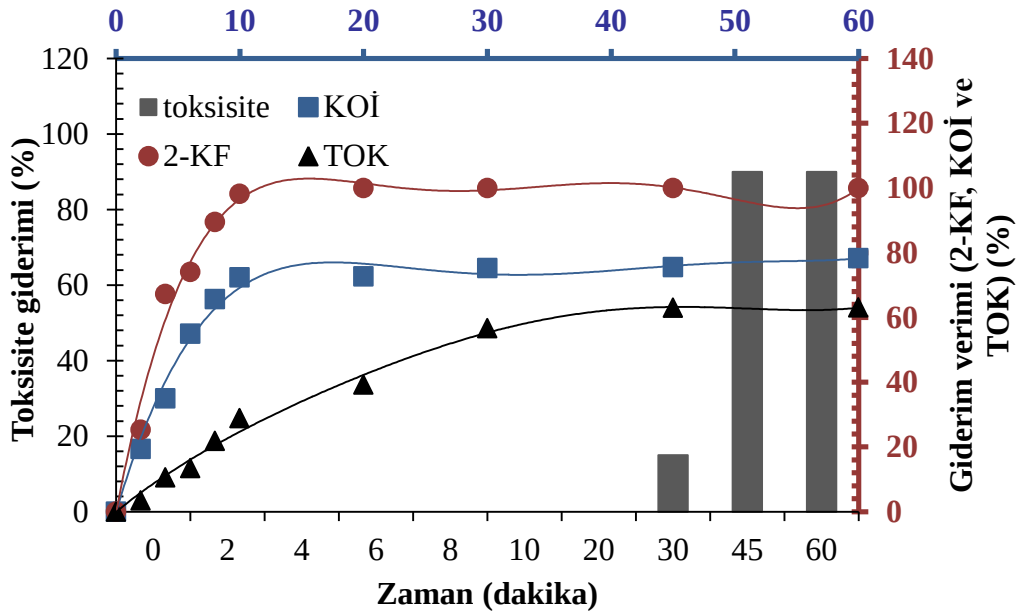


Şekil 4.8. 2-KF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH=2,56 (doğal pH), $t=30$ dakika)

Sun *et al.* (2009) tarafından OG'nin renk giderimine sıcaklığın etkisi araştırılırken 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklar denenmiş ve sıcaklıktaki artış OG'nin renk giderimi üzerinde artı bir etki yaratmıştır. Reaksiyonun 10. dakikasındaki renk giderim verimi sıcaklık 20°C'den 50°C'ye yükseltildiğinde %80,2'den %95,1'e yükselmiştir. İlave olarak OG'nin renk giderimi için gerekli zaman periyodu yüksek sıcaklıklarda kısalmıştır. Bu durum araştırmacılar tarafından Fenton reaksiyonlarında sıcaklık artışıyla $OH^\bullet$ radikal oluşumunun olumlu etkilenmesi sonucu, OG'nin renk gideriminin arttığı şeklinde yorumlanmıştır.

Meric *et al.* (2005) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise 100 mg/L RR için 40°C'de %85 KOİ giderim verimi elde edilmiş, sıcaklık 50°C'ye yükseltildiğinde ise giderim verimi %95'e çıkmış ve toksisite tamamen giderilmiştir. RR konsantrasyonu 200 mg/L'ye çıkarıldığında ise sıcaklık artışının KOİ giderimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır. Bununla beraber 40°C sıcaklıkta %93 KOİ giderim verimi elde edilmiş ve toksisite tamamen giderilmiştir. Diğer taraftan renk giderimi tüm sıcaklıklar için %99'un üzerinde gerçekleşmiştir.

Fenton prosesine ait tüm şartlar belirlendikten sonra 200 mg/L 2-KF içeren çözeltiye belirlenen şartlar uygulanmış, yine belirli zamanlarda numune alınarak 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite testleri yapılmış, sonuçlar Şekil 4.9'de sunulmuştur.



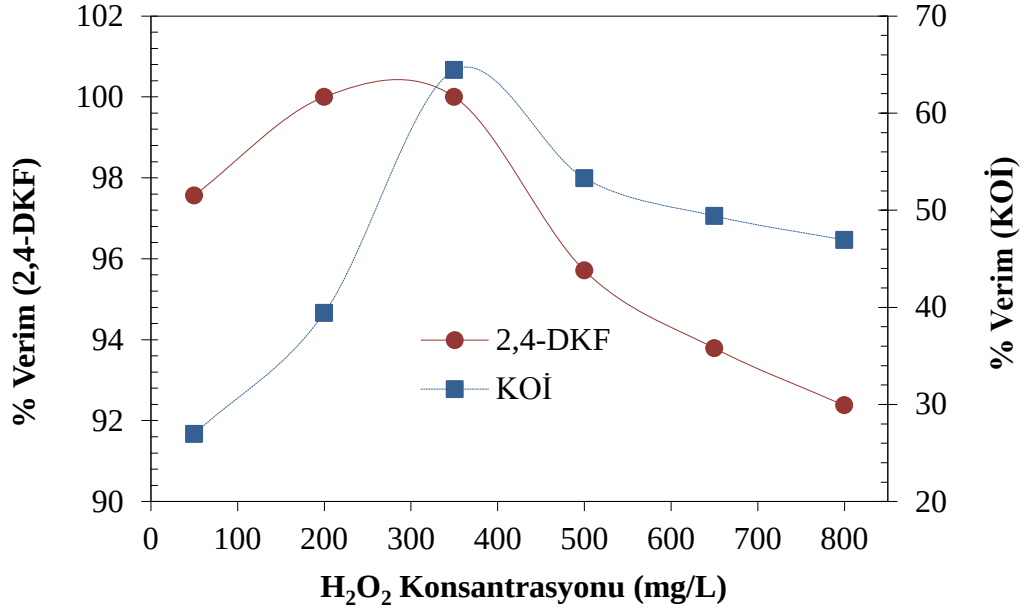
Şekil 4.9. Optimum Fenton şartlarında KOİ, 2-KF, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH=2,56 (doğal pH), $T=20\pm1^\circ C$)

Yapılan deneme sonunda 30 dakikanın sonunda 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ için %75,25, TOK için %56,68'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %15 toksisite giderimi gerçekleşmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %78,29, TOK'da %63,11 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %90'a yükselmiştir.

4.2.2. 2,4-DKF'ün Fenton oksidasyonu

2,4-DKF'ün Fenton oksidasyonu için optimal şartların bulunması amacıyla beherlere öncelikle $C_0=200$ mg/L olacak şekilde stoktan 2,4-DKF eklenmiş, ardından ortalama bir doz olan 20 mg/L'lik Fe^{+2} dozlaması yapılmış ve ardından hemen 50-800 mg/L

aralığında H_2O_2 dozlaması yapılmıştır. 2,4-DKF ve KOİ giderimine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.10'da verilmiştir.

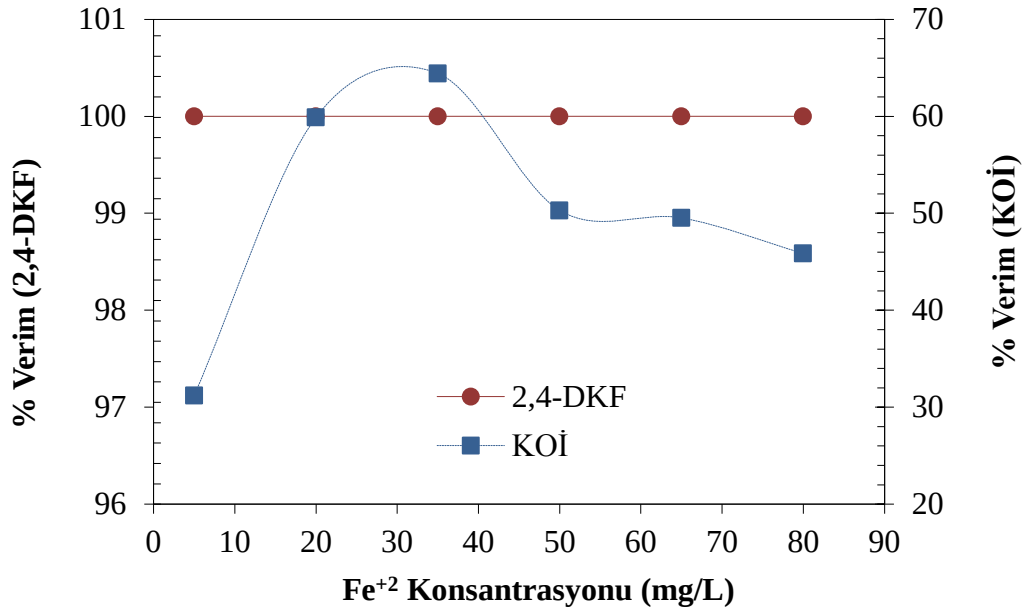


Şekil 4.10. 2,4-DKF ve KOİ giderimine H_2O_2 Konsantrasyonu'nun etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=20$ mg/L, pH=doğal pH, $T=20\pm1^\circ C$, $t=30$ dakika)

Yapılan deneme sonunda 30. dakikada 50, 200, 350, 500, 650 ve 800 mg/L H_2O_2 dozlaması için sırasıyla %97,57, %100, %100, %95,71, %93,79 ve %92,38 2,4-DKF giderim verimi elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise sıralanan H_2O_2 dozlarında yine sırasıyla %26,95, %39,42, %64,42, %53,30, %49,41 ve %46,94'lük giderim verimleri elde edilmiştir.

H_2O_2 'in optimum dozun üzerinde radikal süpürücü etkisinden dolayı yine oksidasyon yüksek dozlarda olumsuz etkilenmiştir. En uygun H_2O_2 dozu (350 mg/L) belirlendikten sonra bu dozda 5-80 mg/L aralığında Fe^{+2} dozları denenmiş ve Şekil 4.11'de 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir. Yapılan deneme sonunda 30. dakikada 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde 5, 20, 35, 50, 65 ve 80 mg/L Fe^{+2} dozlamaları için sırasıyla %31,22, %59,90, %64,42, %50,30, %49,52 ve %45,86'lük giderim verimleri elde edilmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonu 35 mg/L'nin üzerine

çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır. Bu durum Fe^{+2} iyonlarının hem radikal süpürücü özelliğinden (Pérez-Moya *et al.* 2007) hem de H_2O_2 'i suya dönüştüren ek reaksiyonlarından (Tarr 2003) kaynaklanmaktadır.



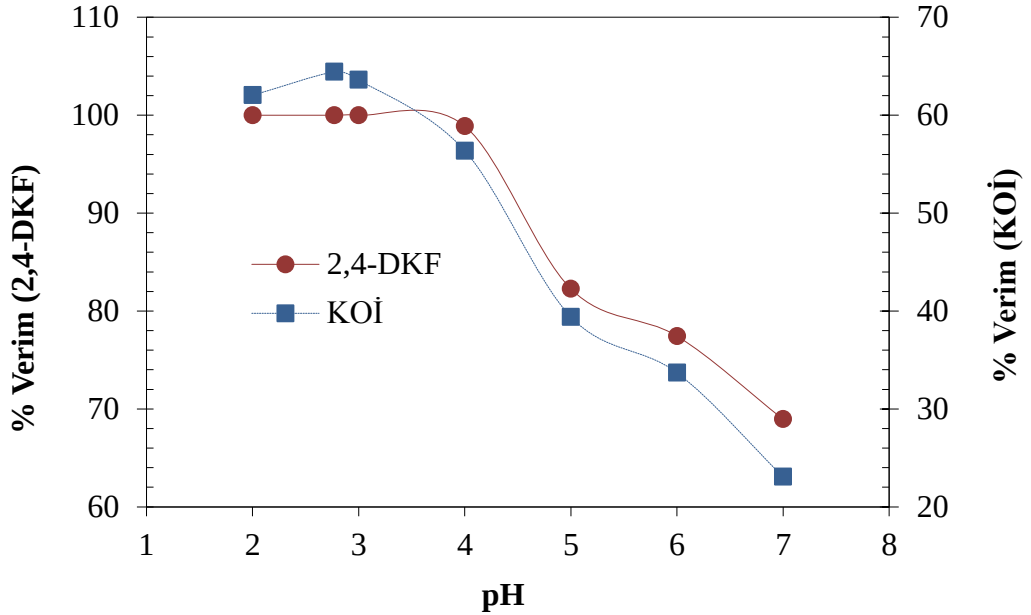
Şekil 4.11. 2,4-DKF ve KOİ giderimine Fe^{+2} Konsantrasyonu'nun etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, pH=doğal pH, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $t=30$ dakika)

Optimum Fe^{+2} dozu da belirlendikten sonra 2-7 aralığında farklı pH'lar denenmiştir. Şekil 4.12'de başlangıç pH değişiminin 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF giderimi için pH 2, 2,77 (doğal pH), 3, 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla %100, %100, %100, %98,89, %82,27, %77,44 ve %68,95 giderim verimi elde edilmiş, KOİ için ise bahsedilen pH'larda sırasıyla %62,03, %64,42, %63,60, %56,38, %39,40, %33,69 ve %23,07 giderim verimi elde edilmiştir.

Sonuçlardan da görüldüğü üzere hem KOİ hem de 2,4-DKF için doğal pH (2,77) ve pH 3'te birbirine çok yakın verimler elde edilmiş, hiçbir pH ayarına gerek kalmaksızın doğal pH'da da en yüksek verimin elde edildiği görülmüştür. Zaten pH yükseldikçe hem

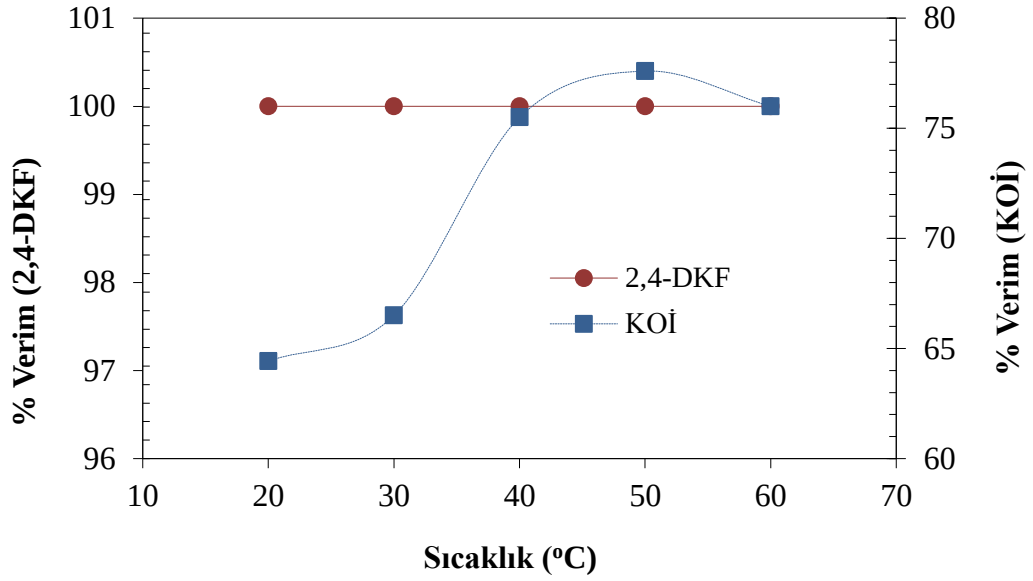
Fe^{+2} iyonlarının çözünür formlarının azalması hem de H_2O_2 'in bozunması nedeniyle asidik pH'larda verim daha yüksektir (Ntampeglitis *et al.* 2006).



Şekil 4.12. 2,4-DKF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=35$ mg/L, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$, $t=30$ dakika)

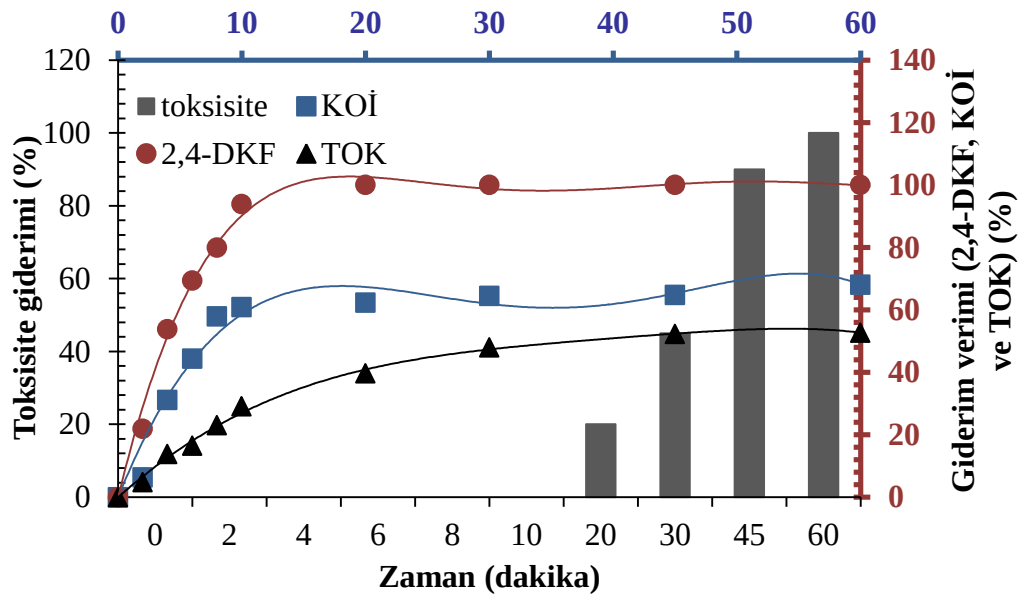
Fenton prosesine sıcaklığın etkisini tespit etmek amacıyla reaksiyon beş farklı sıcaklıkta (laboratuvar sıcaklığı ($20\pm 1^\circ\text{C}$), 30 , 40 , 50 ve 60°C) ve belirlenen koşullarda denenmiştir. Şekil 4.13'de 2,4-DKF ve KOİ giderim verimlerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda tüm sıcaklıklar için 2,4-DKF'ün tamamı parçalanmış, KOİ için ise $20\pm 1^\circ\text{C}$, 30 , 40 , 50 ve 60°C için sırasıyla %64,42, %66,50, %75,50, %77,60 ve %76,00 giderim verimi elde edilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışıyla $\text{OH}^\bullet$ radikal oluşumunun olumlu etkilenmesi sonucu verim artmaktadır (Sun *et al.* 2009).



Şekil 4.13. 2,4-DKF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+2}]=35$ mg/L, pH=2,77 (doğal pH), t=30 dakika)

Fenton prosesine ait tüm şartlar belirlendikten sonra 200 mg/L 2,4-DKF içeren çözeltiliye belirlenen şartlar uygulanmış, yine belirli zamanlarda numune alınarak 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite testleri yapılmış, sonuçlar Şekil 4.14’de sunulmuştur.

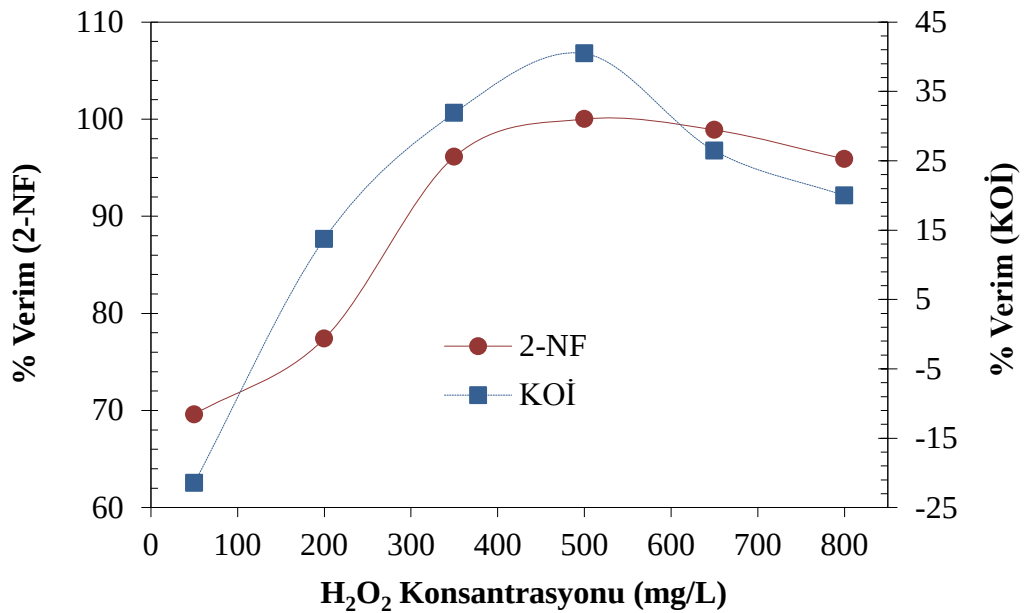


Şekil 4.14. Optimum Fenton şartlarında KOİ, 2,4-DKF, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+2}]=35$ mg/L, pH=2,77 (doğal pH), $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ için %64,42, TOK için %47,93 ve toksisite için de %45'lik giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %68,07, TOK'da %52,69 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

4.2.3. 2-NF'ün Fenton oksidasyonu

2-NF'ün Fenton oksidasyonu için optimal şartların bulunması amacıyla beherlere öncelikle belli miktarda ($C_0=200$ mg/L olacak şekilde) 2-NF eklenmiş, ardından ortalama bir doz olan 20 mg/L'lik Fe^{+2} dozlaması yapılmış ve ardından hemen 50-800 mg/L aralığında H_2O_2 dozlaması yapılmıştır. 2-NF ve KOİ giderimine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.15'te verilmiştir.

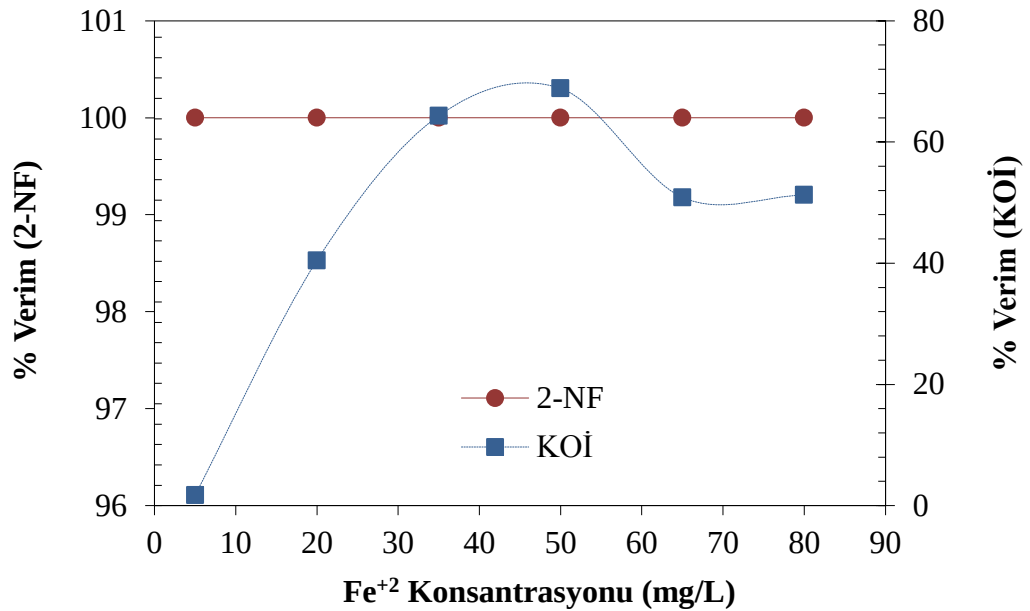


Şekil 4.15. 2-NF ve KOİ giderimine H_2O_2 Konsantrasyonu'nun etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=20$ mg/L, pH=doğal pH, $T=20\pm1^\circ C$, $t=30$ dakika)

Yapılan deneme sonunda 30. dakikada sonunda 50, 200, 350, 500, 650 ve 800 mg/L H_2O_2 dozlaması için sırasıyla %69,60, %77,40, %96,13, %100, %98,89 ve %95,90 2-NF giderim verimi elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise sıralanan H_2O_2 dozlarında yine

sırasıyla %-21,47, %13,73, %31,88, %40,46, %26,43 ve %19,97'lik giderim verimleri elde edilmiştir.

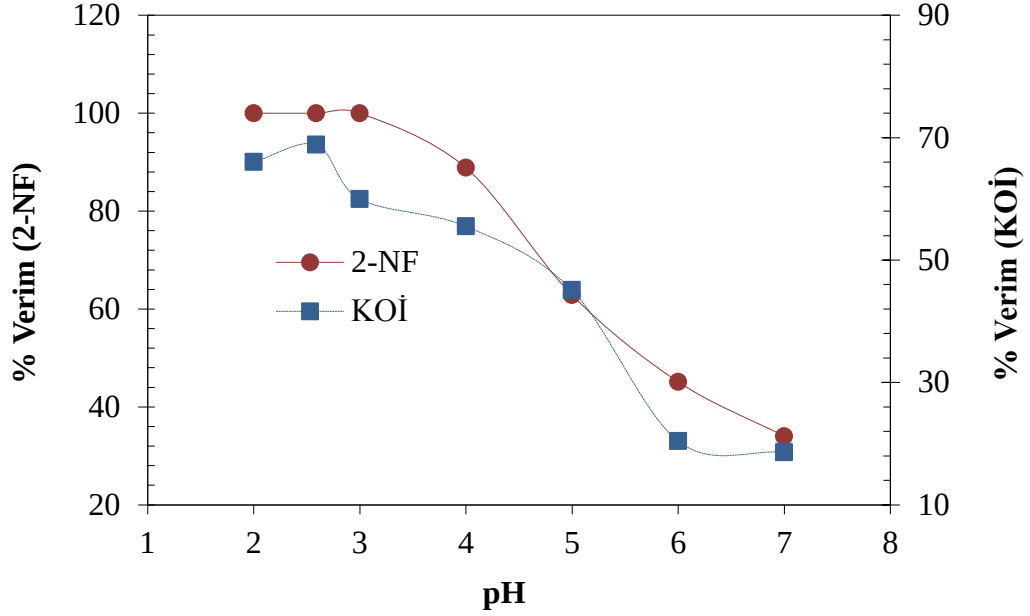
H₂O₂'in optimum dozun üzerinde radikal süpürücü etkisinden dolayı yine oksidasyon yüksek dozlarda olumsuz etkilenmiştir. En uygun H₂O₂ dozu (500 mg/L) belirlendikten sonra bu dozda 5-80 mg/L aralığında Fe⁺² dozları denenmiş ve Şekil 4.16'da 2-NF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.16. 2-NF ve KOİ giderimine Fe⁺² Konsantrasyonu'nun etkisi (C₀=200 mg/L, [H₂O₂]=500 mg/L, pH=doğal pH, T=20±1°C, t=30 dakika)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF'ün tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde 5, 20, 35, 50, 65 ve 80 mg/L Fe⁺² dozlamaları için sırasıyla %1,74, %40,46, %64,33, %68,84, %50,87 ve %51,25'lik giderim verimleri elde edilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonu 50 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır. Bu durum Fe⁺² iyonlarının hem radikal süpürücü özelliğinden hem de H₂O₂'i suya dönüştüren ek reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

Optimum Fe^{+2} dozu da belirlendikten sonra 2-7 aralığında farklı pH'lar denenmiştir. Şekil 4.17'de başlangıç pH değişiminin 2-NF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.



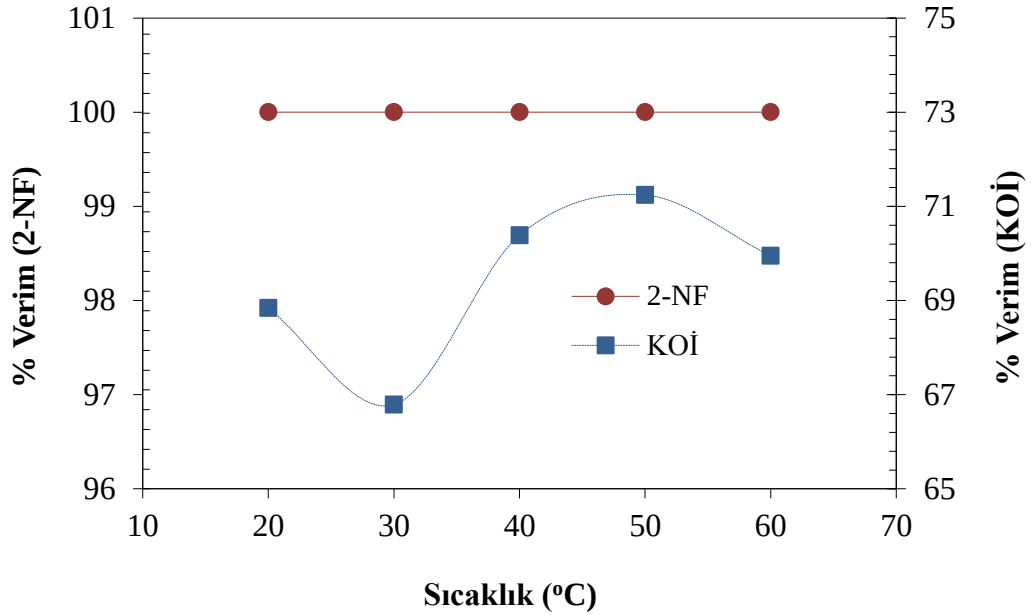
Şekil 4.17. 2-NF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=50$ mg/L, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$, $t=30$ dakika)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF giderimi için pH 2, 2,59 (doğal pH), 3, 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla %100, %100, %100, %88,84, %62,84, %45,12 ve %34,01 giderim verimi elde edilmiş, KOİ için ise bahsedilen pH'larda sırasıyla %66,04, %68,84, %59,96, %55,51, %45,09, %20,41 ve %18,57 giderim verimi elde edilmiştir.

Sonuçlardan da görüldüğü üzere hem KOİ hem de 2-NF için doğal pH (2,59) ve pH 2'de birbirine çok yakın verimler elde edilmiş, hiçbir pH ayarına gerek kalmaksızın doğal pH'da da en yüksek verimin elde edildiği görülmüştür. Zaten pH yükseldikçe hem Fe^{+2} iyonlarının çözünür formlarının azalması hem de H_2O_2 'in bozunması nedeniyle asidik pH'larda verim daha yüksektir (Ntampeglitis *et al.* 2006).

Fenton prosesine sıcaklığın etkisini tespit etmek amacıyla reaksiyon beş farklı sıcaklıkta (laboratuar sıcaklığı ($20\pm 1^\circ\text{C}$), 30, 40, 50 ve 60°C) ve belirlenen koşullarda

denenmiştir. Şekil 4.18’de 2-NF ve KOİ giderim verimlerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir.



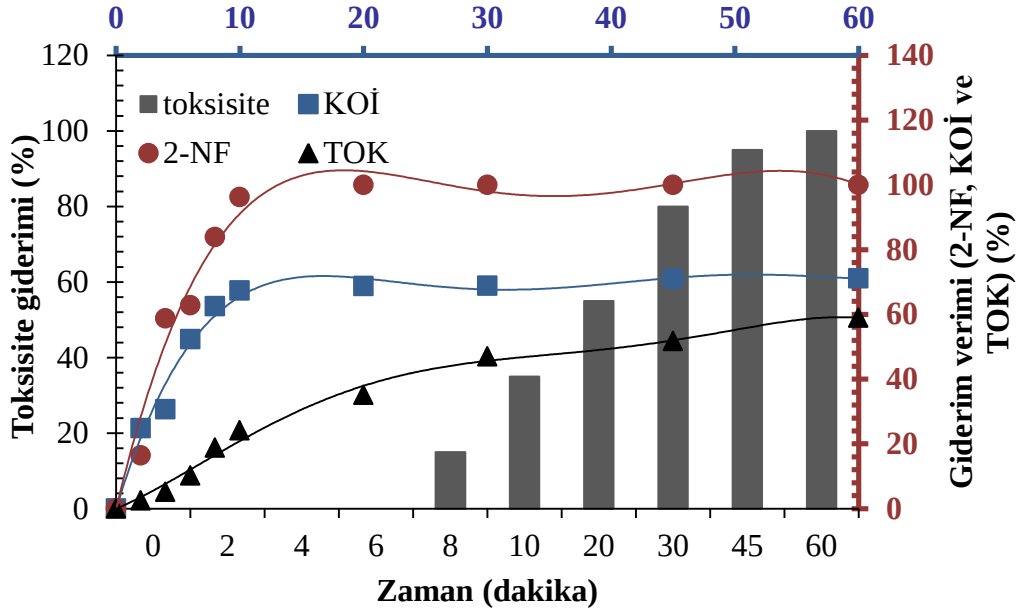
Şekil 4.18. 2-NF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH=2,59 (doğal pH), t=30 dakika)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda tüm sıcaklıklar için 2-NF’ün tamamı parçalanmış, KOİ için ise $20\pm 1^\circ\text{C}$, 30, 40, 50 ve 60°C için sırasıyla %68,84, %66,79, %70,38, %71,24 ve %69,95 giderim verimi elde edilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışıyla $OH^\bullet$ radikal oluşumunun olumlu etkilenmesi sonucu verim artmaktadır (Sun *et al.* 2009).

Fenton prosesine ait tüm şartlar belirlendikten sonra 200 mg/L 2-NF içeren çözeltiye belirlenen şartlar uygulanmış, yine belirli zamanlarda numune alınarak 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite testleri yapılmış, sonuçlar Şekil 4.19’da sunulmuştur.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF’ün tamamı parçalanmış, KOİ için %68,84, TOK için %46,98 ve toksisite için de %80’lik giderim verimi elde edilmiştir.

Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %71,12, TOK'da %58,93 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

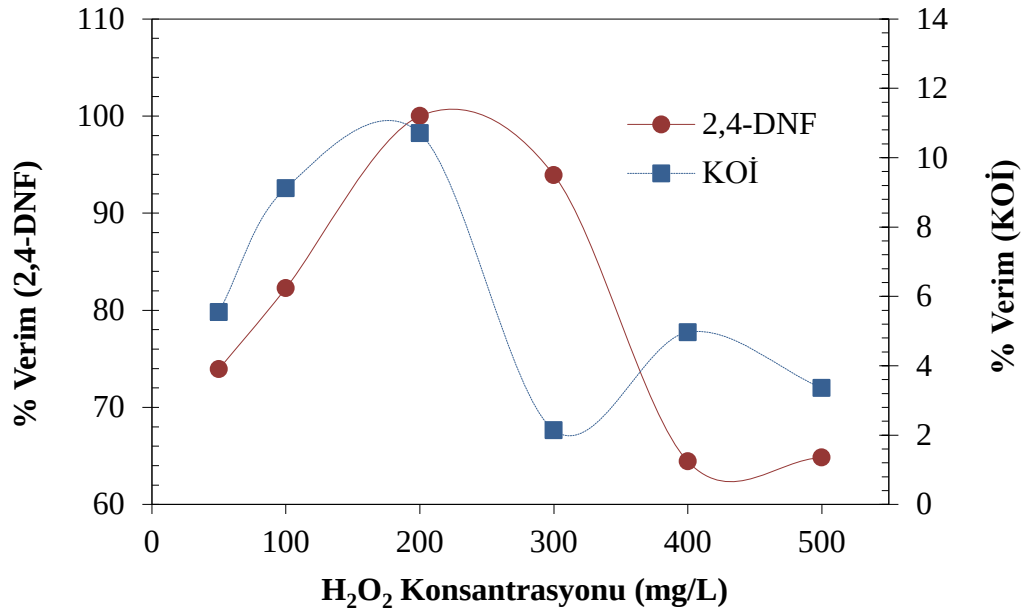


Şekil 4.19. Optimum Fenton şartlarında KOİ, 2-NF, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH=2,59 (doğal pH), $T=20\pm1^\circ C$)

Fenton prosesi uygulanmış 2-NF'ün özellikle toksisitesi 8. dakikadan itibaren azalmaya başlamıştır. 2-KF ve 2,4-DKF'de ise sırasıyla 30. ve 20. dakikada toksisite giderimi başlayabilmiştir. Nitrofenoller klorofenollerden daha az toksiktir.

4.2.4. 2,4-DNF'ün Fenton oksidasyonu

2,4-DNF'ün Fenton oksidasyonu için optimal şartların bulunması amacıyla beherlere öncelikle belli miktarda ($C_0=200$ mg/L olacak şekilde) 2,4-DNF eklenmiş, ardından ortalama bir doz olan 10 mg/L'lik Fe^{+2} dozlaması yapılmış ve ardından hemen 50-500 mg/L aralığında H_2O_2 dozlaması yapılmıştır. 2,4-DNF ve KOİ giderimine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.20'de verilmiştir.



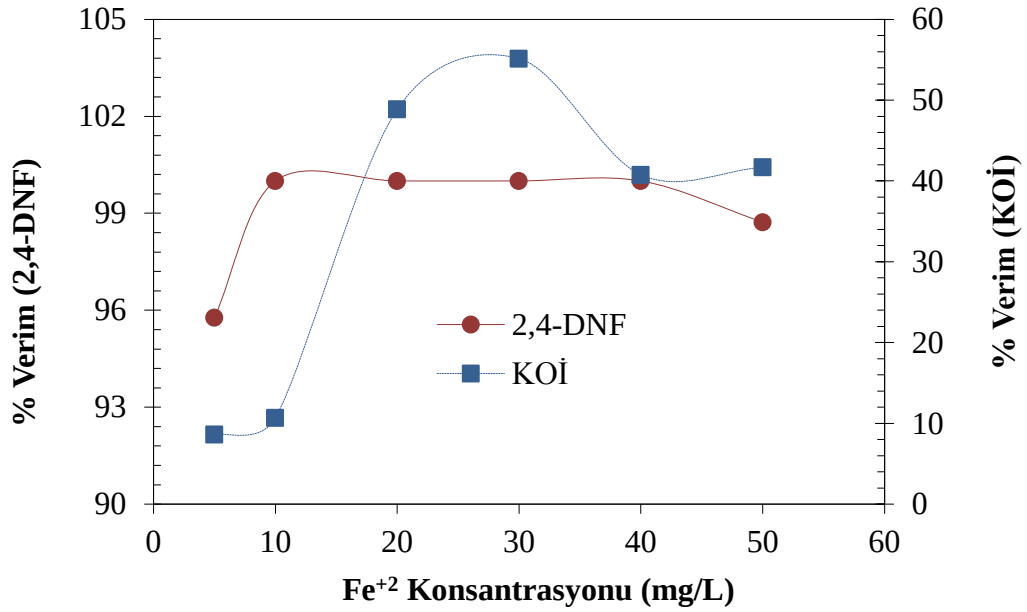
Şekil 4.20. 2,4-DNF ve KOİ giderimine H₂O₂ Konsantrasyonu'nun etkisi (C₀=200 mg/L, [Fe⁺²]=10 mg/L, pH=doğal pH, T=20±1°C, t=30 dakika)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L H₂O₂ dozlaması için sırasıyla %73,94, %82,27, %100, %93,93, %64,43 ve %64,82 2,4-DNF giderim verimi elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise sıralanan H₂O₂ dozlarında yine sırasıyla %5,55, %9,12, %10,70, %2,14, %4,97 ve %3,36'lık giderim verimleri elde edilmiştir.

H₂O₂'in optimum dozun üzerinde radikal süpürücü etkisinden dolayı yine oksidasyon yüksek dozlarda olumsuz etkilenmiştir. En uygun H₂O₂ dozu (200 mg/L) belirlendikten sonra bu dozda 5-50 mg/L aralığında Fe⁺² dozları denenmiş ve Şekil 4.21'de 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 5 mg/L Fe⁺² dozlamasında %95,78 ve 50 mg/L Fe⁺² dozlamasında %98,73 2,4-DNF giderimi elde edilmiş, diğer tüm dozlarda 2,4-DNF'ün tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde 5, 20, 35, 50, 65 ve 80 mg/L Fe⁺² dozlamaları için sırasıyla %8,63, %10,70, %48,88, %55,14, %40,76 ve %41,69'luk giderim verimleri elde edilmiştir. Fe⁺² konsantrasyonu 30 mg/L'nin üzerine

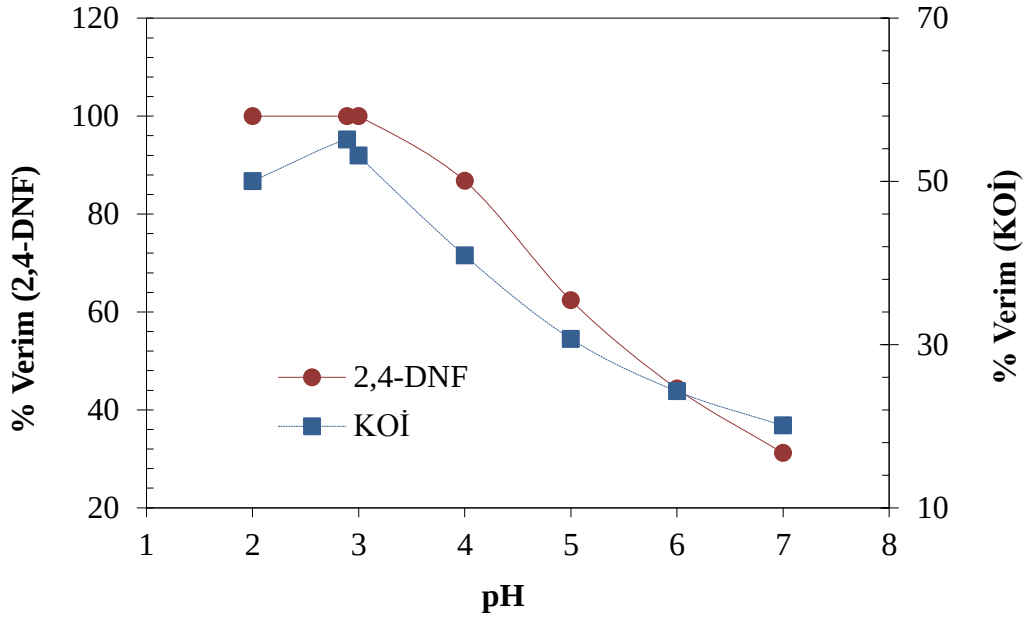
çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır. Bu durum Fe^{+2} iyonlarının hem radikal süpürücü özelliğinden hem de H_2O_2 'i suya dönüştüren ek reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.21. 2,4-DNF ve KOİ giderimine Fe^{+2} Konsantrasyonu'nun etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=200$ mg/L, pH=doğal pH, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $t=30$ dakika)

Optimum Fe^{+2} dozu da belirlendikten sonra 2-7 aralığında farklı pH'lar denenmiştir. Şekil 4.22'de başlangıç pH değişiminin 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF giderimi için pH 2, 2,89 (doğal pH), 3, 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla %100, %100, %100, %86,79, %62,38, %44,33 ve %31,18 giderim verimi elde edilmiş, KOİ için ise bahsedilen pH'larda sırasıyla %50,03, %55,14, %53,17, %40,90, %30,70, %24,27 ve %20,07 giderim verimi elde edilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere hem KOİ hem de 2,4-DNF için doğal pH (2,89) ve pH 3'te birbirine çok yakın verimler elde edilmiş, hiçbir pH ayarına gerek kalmaksızın doğal pH'da da en yüksek verimin elde edildiği görülmüştür. Zaten pH yükseldikçe hem Fe^{+2} iyonlarının çözünür formlarının azalması hem de H_2O_2 'in bozunması nedeniyle asidik pH'larda verim daha yüksektir (Ntampeglitis *et al.* 2006).

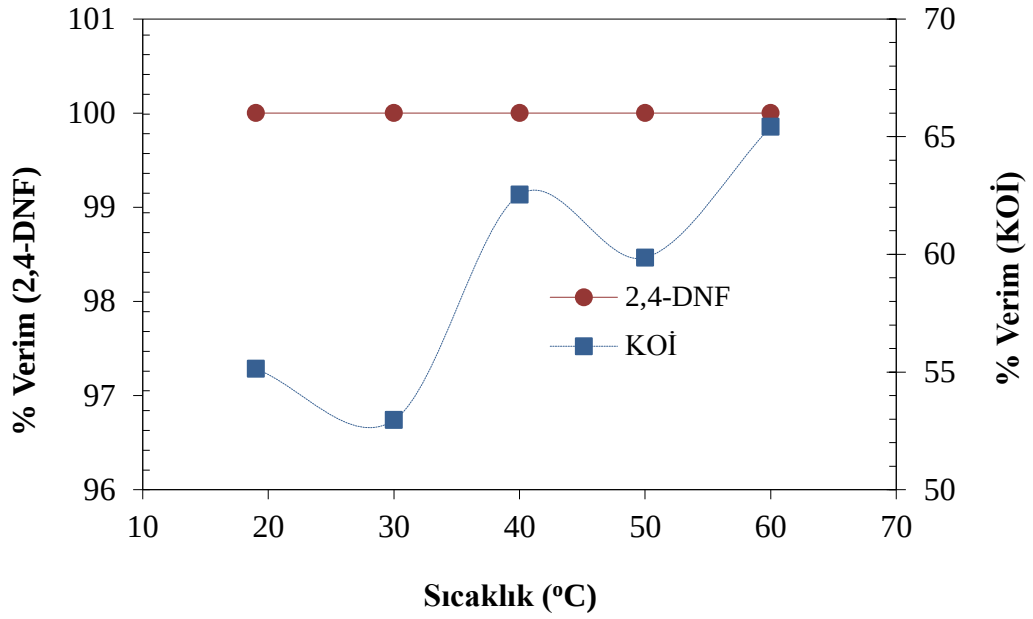


Şekil 4.22. 2,4-DNF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, $T=20\pm1^\circ C$, $t=30$ dakika)

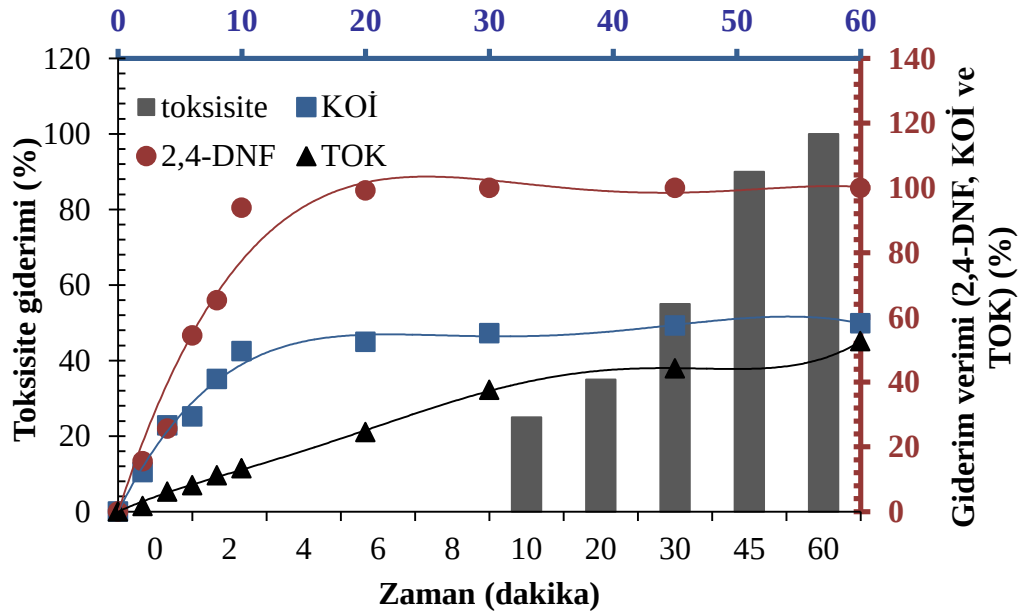
Fenton prosesine sıcaklığın etkisini tespit etmek amacıyla reaksiyon beş farklı sıcaklıkta (laboratuar sıcaklığı ($20\pm1^\circ C$), 30 , 40 , 50 ve $60^\circ C$) ve belirlenen koşullarda denenmiştir. Şekil 4.23'te 2,4-DNF ve KOİ giderim verimlerinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda tüm sıcaklıklar için 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ için ise $20\pm1^\circ C$, 30 , 40 , 50 ve $60^\circ C$ için sırasıyla %55,14, %52,96, %62,53, %59,86 ve %65,41 giderim verimi elde edilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışıyla $OH^\bullet$ radikal oluşumunun olumlu etkilenmesi sonucu verim artmaktadır (Sun *et al.* 2009).

Fenton prosesine ait tüm şartlar belirlendikten sonra 200 mg/L 2,4-DNF içeren çözeltiye belirlenen şartlar uygulanmış, yine belirli zamanlarda numune alınarak 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite testleri yapılmış, sonuçlar Şekil 4.24'te sunulmuştur.



Şekil 4.23. 2,4-DNF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, pH=2,89 (doğal pH), t=30 dakika)



Şekil 4.24. Optimum Fenton şartlarında KOİ, 2,4-DNF, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, pH=2,89 (doğal pH), $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ için %55,14, TOK için %37,55 ve toksisite için de %55'lik giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %58,20, TOK'da %52,65 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

Fenton prosesi etkin bir proses olduğundan fenol ve türevleri için yoğun olarak kullanılan bir prosestir. Tüm model kirleticiler için yapılan denemelerde de prosesin her molekül için etkin bir ileri oksidasyon yöntemi olduğu görülmektedir. Denemeler sonunda Fenton prosesinin etkinliği $2\text{-KF} > 2\text{-NF} > 2,4\text{-DKF} > 2,4\text{-DNF}$ şeklinde gerçekleşmektedir. Sonuçlar literatürle uyum göstermektedir. Benitez *et al.* (2000)'e göre hidroksil radikalleri aromatik halkaya klor atomlarının bağlı olmadığı alanlardan saldırırlar, dolayısıyla hidroksilasyon klor atomlarının ayrılmasından önce gelir ve oksidasyonun başlangıç basamağıdır. Bu nedenle halkadaki klor atomlarının sayısı arttıkça molekülün hidroksil radikalleriyle reaktivitesi azalmakta ve dolayısıyla yarılanma süresi de artmaktadır.

4.2.5. Fenton prosesinin kinetiği

Proseslerin kinetik incelemelerinde diferansiyel reaksiyon derecesi belirleme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde bileşenin konsantrasyonu zamana bağlı olarak ölçülür ve farklı reaksiyon dereceleri için denenerek kinetik hesaplamaları yapılır. Sıfırıncı derece reaksiyon için reaksiyon hızı reaktant derişiminden bağımsızdır. Bu nedenle reaksiyon hızı zamanla değişmez sabit kalır. Sıfırıncı dereceden bir reaksiyon için hız denklemi;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (4.11)$$

olur. Başlangıçtan belirli bir t anına kadar hız denkleminin integrali alındığında;

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (4.12)$$

elde edilir. Birinci dereceden bir reaksiyonda ise reaksiyon hızı sadece bir reaktantın (veya ürünün) derişimine bağıdır. Birinci dereceden bir reaksiyon için hız denklemi;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (4.13)$$

olur. Bu denklemde her iki tarafın başlangıçtan belirli bir t anına kadar integrali alındığında;

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (4.14)$$

elde edilir. İkinci dereceden bir reaksiyonda ise reaksiyon hızı bir bileşenin veya iki bileşenin derişimlerine bağı olabilir. Bu nedenle reaksiyon hız denklemi;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad (4.15)$$

olur. Bu denklemde de başlangıçtan belirli bir t anına kadar integrali alındığında;

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (4.16)$$

elde edilir. Uygulanan tüm prosesler için Eşitlik 4.11-4.16 uyarınca denemeler yapılmış, elde edilen regrasyon katsayısının (R^2) büyüklüğüne bakılarak reaksiyon derecesine karar verilmiş ve bu reaksiyon derecesine uygun denklemler yardımıyla hız sabitleri ve yarılanma ömürleri bulunmuştur.

2-KF'ün Fenton oksidasyonunda denenen şartlarda elde edilen kinetik sonuçlar Çizelge 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.1. 2-KF için farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	H_2O_2 Konsantrasyonu (mg/L)	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2-KF	150	0,1591	4,89	0,95	0.derece
	300	0,1663	4,68	0,92	
	500	0,176	4,42	0,88	
	700	0,1838	4,23	0,84	
	900	0,1803	4,31	0,86	
	1100	0,1807	4,30	0,82	
KOİ	150	0,0371	18,68	0,89	1.derece
	300	0,1503	4,61	0,83	
	500	0,2176	3,19	0,80	
	700	0,1203	5,76	0,80	
	900	0,0974	7,12	0,86	
	1100	0,0943	7,35	0,88	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

Çizelge 4.2. 2-KF için farklı Fe^{+2} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Fe^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2-KF	15	0,1611	4,83	0,92	0.derece
	30	0,1838	4,23	0,84	
	50	0,1741	4,47	0,90	
	70	0,1635	4,76	0,92	
	90	0,1611	4,83	0,92	
	110	0,1667	4,67	0,90	
KOİ	15	0,053	13,08	0,97	1.derece
	30	0,1203	5,76	0,80	
	50	0,129	5,37	0,99	
	70	0,1272	5,45	0,98	
	90	0,1071	6,47	0,96	
	110	0,1172	5,91	0,90	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

Çizelge 4.3. 2-KF için farklı pH değerlerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2-KF	2	0,1382	5,63	0,93	0.derece
	2,56	0,1741	4,47	0,90	
	3	0,1611	4,83	0,94	
	4	0,0964	8,07	0,95	
	5	0,0409	19,02	0,92	
	6	0,0248	31,37	0,92	
	7	0,0031	250,92	0,88	
KOİ	2	0,0998	6,95	0,92	1.derece
	2,56	0,129	5,37	0,99	
	3	0,1371	5,06	0,98	
	4	0,0818	8,47	0,89	
	5	0,0521	13,30	0,70	
	6	0,0297	23,34	0,74	
	7	0,0356	19,47	0,71	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

Çizelge 4.4. 2-KF için farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2-KF	20±1	0,1741	4,47	0,90	0.derece
	30	0,1473	5,28	0,81	
	40	0,1394	5,58	0,87	
	50	0,134	5,80	0,99	
	60	0,1549	5,02	0,76	
KOİ	20±1	0,129	5,37	0,99	1.derece
	30	0,1148	6,04	0,93	
	40	0,2519	2,75	0,79	
	50	0,2331	2,97	0,82	
	60	0,3011	2,30	0,85	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

2,4-DKF'ün Fenton oksidasyonunda denenen şartlarda elde edilen kinetik sonuçlar Çizelge 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 2,4-DKF için farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	H_2O_2 Konsantrasyonu (mg/L)	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2,4-DKF	50	0,0711	8,63	0,80	0.derece
	200	0,073	8,40	0,82	
	350	0,1257	4,88	0,95	
	500	0,0526	11,66	0,64	
	650	0,0501	12,25	0,63	
	800	0,0436	14,07	0,88	
KOİ	50	0,0359	19,31	0,65	1.derece
	200	0,0316	21,94	0,71	
	350	0,0975	7,11	0,97	
	500	0,0786	8,82	0,74	
	650	0,0527	13,15	0,94	
	800	0,0619	11,20	0,70	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

Çizelge 4.6. 2,4-DKF için farklı Fe^{+2} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Fe^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2,4-DKF	5	0,0684	8,97	0,87	0.derece
	20	0,1054	5,82	0,99	
	35	0,1257	4,88	0,95	
	50	0,0727	8,44	0,83	
	65	0,0715	8,58	0,82	
	80	0,0513	11,96	0,75	
KOİ	5	0,0309	22,43	0,98	1.derece
	20	0,1032	6,72	0,62	
	35	0,0975	7,11	0,97	
	50	0,0629	11,02	0,98	
	65	0,0624	11,11	0,99	
	80	0,0382	18,15	0,61	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

Çizelge 4.7. 2,4-DKF için farklı pH değerlerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k*	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DKF	2	0,1135	5,41	0,99	0.derece
	2,77	0,1257	4,88	0,95	
	3	0,1084	5,66	0,99	
	4	0,0645	9,51	0,93	
	5	0,0383	16,02	0,93	
	6	0,0334	18,37	0,95	
	7	0,0235	26,11	0,93	
KOİ	2	0,0771	8,99	0,95	1.derece
	2,77	0,0975	7,11	0,97	
	3	0,0807	8,59	0,97	
	4	0,0358	19,36	0,79	
	5	0,0251	27,62	0,94	
	6	0,0153	45,30	0,90	
	7	0,0105	66,01	0,81	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak⁻¹), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak⁻¹)

Çizelge 4.8. 2,4-DKF için farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Sıcaklık (°C)	k*	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DKF	20±1	0,1257	4,88	0,95	0.derece
	30	0,1143	5,37	0,98	
	40	0,1183	5,19	0,99	
	50	0,1195	5,13	0,99	
	60	0,1161	5,28	0,97	
KOİ	20±1	0,0975	7,11	0,97	1.derece
	30	0,0808	8,58	0,98	
	40	0,1105	6,27	0,98	
	50	0,1139	6,09	0,98	
	60	0,1092	6,35	0,97	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak⁻¹), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak⁻¹)

2-NF'ün Fenton oksidasyonunda denenen şartlarda elde edilen kinetik sonuçlar Çizelge 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. 2-NF için farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	H_2O_2 Konsantrasyonu (mg/L)	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2-NF	50	0,0317	22,68	0,97	0.derece
	200	0,0386	18,62	0,96	
	350	0,052	13,82	0,94	
	500	0,0842	8,54	0,85	
	650	0,0581	12,37	0,83	
	800	0,0506	14,21	0,94	
KOİ	50	Reaksiyon gerçekleşmedi			1.derece
	200	0,0035	198,04	0,80	
	350	0,0358	19,36	0,96	
	500	0,0443	15,65	0,93	
	650	0,0257	26,97	0,97	
	800	0,0199	34,83	0,97	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

Çizelge 4.10. 2-NF için farklı Fe^{+2} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Fe^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2-NF	5	0,0759	9,47	0,95	0.derece
	20	0,0842	8,54	0,85	
	35	0,1538	4,67	0,93	
	50	0,1489	4,83	0,95	
	65	0,1419	5,07	0,98	
	80	0,1478	4,86	0,92	
KOİ	5	Reaksiyon gerçekleşmedi			1.derece
	20	0,0443	15,65	0,93	
	35	0,0546	12,70	0,97	
	50	0,116	5,98	0,98	
	65	0,0614	11,29	0,89	
	80	0,0536	12,93	0,81	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

Çizelge 4.11. 2-NF için farklı pH değerlerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k*	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2-NF	2	0,1419	5,07	0,96	0.derece
	2,59	0,1489	4,83	0,95	
	3	0,1424	5,05	0,96	
	4	0,0668	10,76	0,86	
	5	0,0272	26,43	0,96	
	6	0,0189	38,03	0,93	
	7	0,0141	50,98	0,96	
KOİ	2	0,0751	9,23	0,94	1.derece
	2,59	0,116	5,98	0,98	
	3	0,0504	13,75	0,92	
	4	0,0268	25,86	0,94	
	5	0,0149	46,52	0,70	
	6	Reaksiyon gerçekleşmedi			
	7	Reaksiyon gerçekleşmedi			

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak⁻¹), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak⁻¹)

Çizelge 4.12. 2-NF için farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Sıcaklık (°C)	k*	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2-NF	20±1	0,1489	4,83	0,95	0.derece
	30	0,1437	5,00	0,98	
	40	0,1427	5,04	0,99	
	50	0,1508	4,77	0,94	
	60	0,1531	4,70	0,96	
KOİ	20±1	0,116	5,98	0,98	1.derece
	30	0,1068	6,49	0,98	
	40	0,1204	5,76	0,97	
	50	0,1326	5,23	0,50	
	60	0,121	5,73	0,67	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak⁻¹), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak⁻¹)

2,4-DNF'ün Fenton oksidasyonunda denenen şartlarda elde edilen kinetik sonuçlar Çizelge 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.13. 2,4-DNF için farklı H_2O_2 Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	H_2O_2 Konsantrasyonu (mg/L)	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2,4-DNF	50	0,0268	20,27	0,98	0.derece
	100	0,0333	16,31	0,94	
	200	0,0636	8,54	0,81	
	300	0,0513	10,59	0,98	
	400	0,0195	27,85	0,73	
	500	0,0232	23,41	0,86	
KOİ	50	0,0021	330,07	0,97	1.derece
	100	0,0024	288,81	0,97	
	200	0,0031	223,60	0,92	
	300	0,001	693,15	0,90	
	400	0,0015	462,10	0,95	
	500	0,0013	533,19	0,99	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

Çizelge 4.14. 2,4-DNF için farklı Fe^{+2} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Fe^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2,4-DNF	5	0,0578	9,40	0,84	0.derece
	10	0,0636	8,54	0,81	
	20	0,0919	5,91	0,97	
	30	0,0949	5,72	0,97	
	40	0,0649	8,37	0,81	
	50	0,0596	9,11	0,85	
KOİ	5	0,003	231,05	0,84	1.derece
	10	0,0031	223,60	0,81	
	20	0,0232	29,88	0,93	
	30	0,0666	10,41	0,98	
	40	0,0364	19,04	0,96	
	50	0,0191	36,29	0,89	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi ($M.dak^{-1}$), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1})

Çizelge 4.15. 2,4-DNF için farklı pH değerlerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k*	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DNF	2	0,0663	8,19	0,78	0.derece
	2,89	0,0949	5,72	0,97	
	3	0,064	8,49	0,86	
	4	0,0381	14,26	0,84	
	5	0,0276	19,68	0,78	
	6	0,0198	27,43	0,74	
	7	0,0126	43,11	0,77	
KOİ	2	0,0554	12,51	0,96	1.derece
	2,89	0,0666	10,41	0,98	
	3	0,0311	22,29	0,63	
	4	0,0187	37,07	0,96	
	5	0,0129	53,73	0,96	
	6	0,0094	73,74	0,88	
	7	0,0068	101,93	0,94	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak⁻¹), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak⁻¹)

Çizelge 4.16. 2,4-DNF için farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Sıcaklık (°C)	k*	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DNF	20±1	0,0949	5,72	0,97	0.derece
	30	0,0867	6,26	0,96	
	40	0,1092	4,97	0,95	
	50	0,1142	4,76	0,93	
	60	0,1196	4,54	0,89	
KOİ	20±1	0,0666	10,41	0,98	1.derece
	30	0,0565	12,27	0,97	
	40	0,0852	8,14	0,96	
	50	0,091	7,62	0,90	
	60	0,1111	6,24	0,79	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak⁻¹), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak⁻¹)

4.3. Fenton-benzeri Oksidasyonu

En çok bilinen ileri oksidasyon proseslerinden biri yüksek $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşturma kapasitesiyle bilinen Fenton prosesidir. Fenton prosesinde Fe^{+2} kullanıldığı gibi Fe^{+3} de H_2O_2 'in ayrıştırılmasında kullanılabilir ve bu durumda proses Fenton-benzeri olarak adlandırılır. Fenton-benzeri prosesine ait ana reaksiyon Eşitlik (2.49)'da verilmiştir. Literatürde pek çok uygulamada katalizör olarak Fe^{+2} veya Fe^{+3} kullanımının çok farklı sonuçlar doğurmadığı, ancak düşük dozlarda Fenton reaktanı kullanılması durumunda Fe^{+2} 'nin tercih edilebileceği söylenmektedir (Tambosi *et al.* 2005; Pera-Titus *et al.* 2004).

Fenton reaksiyonları tanımlanırken genellikle Fe^{+2} ile H_2O_2 'in asidik sulu çözeltide ($\text{pH} \leq 3$) reaksiyon verdiği ve sonuçta Fe^{+3} ve $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluştuğundan bahsedilmektedir. Reaksiyonda ferril iyon ($\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{+2}$) gibi diğer araürünler de oluşabilmekte ve organik bileşiklerin oksidasyonuna katkı sağlamaktadırlar. Tıpkı reaksiyonda oluşan Fe^{+3} 'ün H_2O_2 'in ayrışmasını katalizlediği gibi. $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ oksidasyon prosesine dair literatürde pek çok araştırma bulunmasına rağmen $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesıyla organik bileşiklerin oksidasyon kimyası ve kinetiğine dair literatür oldukça azdır (Tambosi *et al.* 2005; Gallard and De Laat 2000). Fenton-benzeri reaksiyonları; demirin organik ligandlarla yaptığı kompleksler, demir oksit tuzları veya katı destek materyalleri üzerine immobilize edilmiş demir türlerini de içeren çok farklı demir bileşikleriyle yapılabilmektedir (Gonzalez-Olmos *et al.* 2011; Centi *et al.* 2000; Baldrian *et al.* 2006; Phu *et al.* 2001; Doocey and Sharratt 2004; Koryabkina *et al.* 2007; Melero *et al.* 2007; Garrido-Ramirez *et al.* 2010). Bu proseslerde genellikle aktif oksidanın $\text{OH}^\bullet$ radikali olduğu kabul edilir ancak bir süredir serbest radikal mekanizması sorgulanmakta ve $\text{OH}^\bullet$ radikalinden başka tahmini türevleri de içeren alternatifler önerilmektedir. Fenton kimyasında ilk adımda iki reaksiyon mekanizması önerilmektedir. Bunlardan ilki $\text{OH}^\bullet$ üretimini de içeren radikal mekanizma, diğeri de H_2O_2 ve demir türevleri arasındaki reaksiyon tarafından yürütülen radikal olmayan mekanizmadır. Bu mekanizmada H_2O_2 ve demir türevleri arasındaki reaksiyon sonucu ferril iyonlar (FeO^{+2} ve okside olmuş Fe(IV) türevleri) oluşmakta ve bu iyonlarda

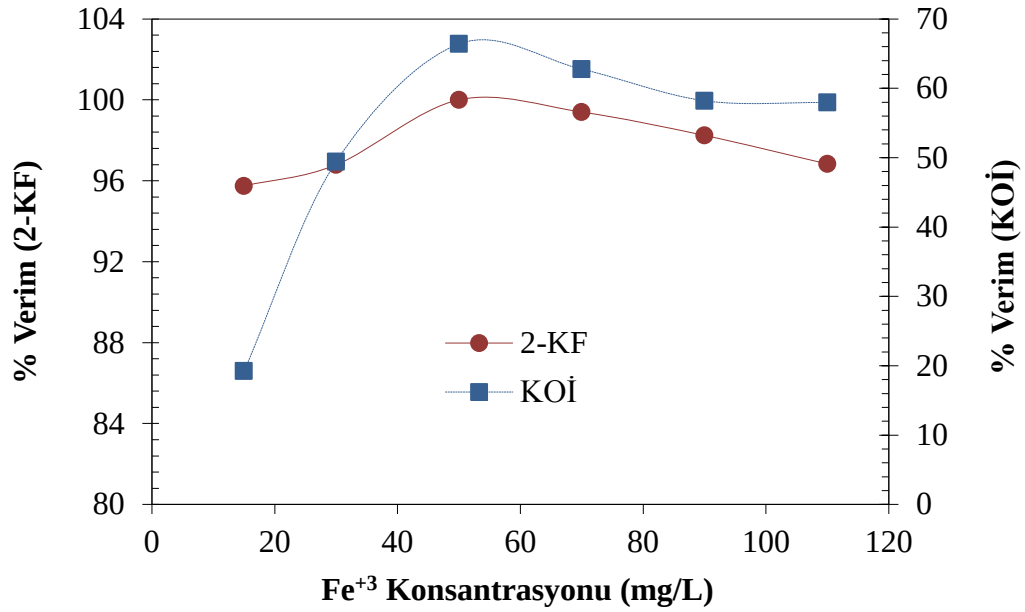
Fenton-benzeri reaksiyondaki aktif araürün türlerini oluşturmaktadır (Deguillaume *et al.* 2005). Fenton-benzeri kimyasında aktif araürün olarak Fe(IV) ilk olarak Bray and Gorin (1932) tarafından önerilmiş ve reaksiyon aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (Gonzalez-Olmos *et al.* 2011):



Çalışmada kirletici moleküllerin Fenton-benzeri oksidasyonu incelenirken Fenton prosesinde belirlenen hidrojen peroksit dozu uygulanmış, Fe^{+3} dozu, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Öncelikle her bir madde için Fenton prosesinde belirlenen hidrojen peroksit dozunda farklı Fe^{+3} dozları denenmiş, en uygun hidrojen peroksit ve Fe^{+3} dozlarında farklı pH'lar denenmiş ve en son farklı sıcaklıklarda en uygun parametreler denenmiştir. Fe^{+3} ve pH denemeleri 6 haneli PHIPPS&BIRD marka karıştırıcıda, sıcaklık denemeleri ise Wisd/WiseStir marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda ve reaktör sıcaklığının sabit tutulabilmesi için sabit sıcaklık sirkülatörü (PolyScience) kullanılarak uygulanmıştır. Çalışma hacmi 500 mL'dir, reaktör olarak 1 L'lik beherler kullanılmış ve çözeltiler 5 dk hızlı karıştırmaya (160 rpm) ve ardından yavaş karıştırmaya (60 rpm) tabi tutulmuştur. Reaksiyonun başlatılmasının ardından belirli sürelerde numuneler alınmış ve önce NaOH ile nötralizasyon yapılmıştır (hidrojen peroksitin reaktivitesinin durdurulması için). Numunelere ardından hemen KOİ, hidrojen peroksit, TOK ve model kirletici (2-KF, 2,4-DKF, 2-NF ve 2,4-DNF) analizleri uygulanmıştır.

4.3.1. 2-KF'ün Fenton-benzeri oksidasyonu

En uygun H_2O_2 dozu Fenton prosesinde belirlenen miktarıyla (700 mg/L) kullanılmış, bu dozda 15-110 mg/L aralığında Fe^{+3} dozları denenmiş ve farklı Fe^{+3} dozlarının 2-KF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25. 2-KF ve KOİ giderimine Fe^{+3} Konsantrasyonu'nun etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=700$ mg/L, pH=doğal pH, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $t=30$ dakika)

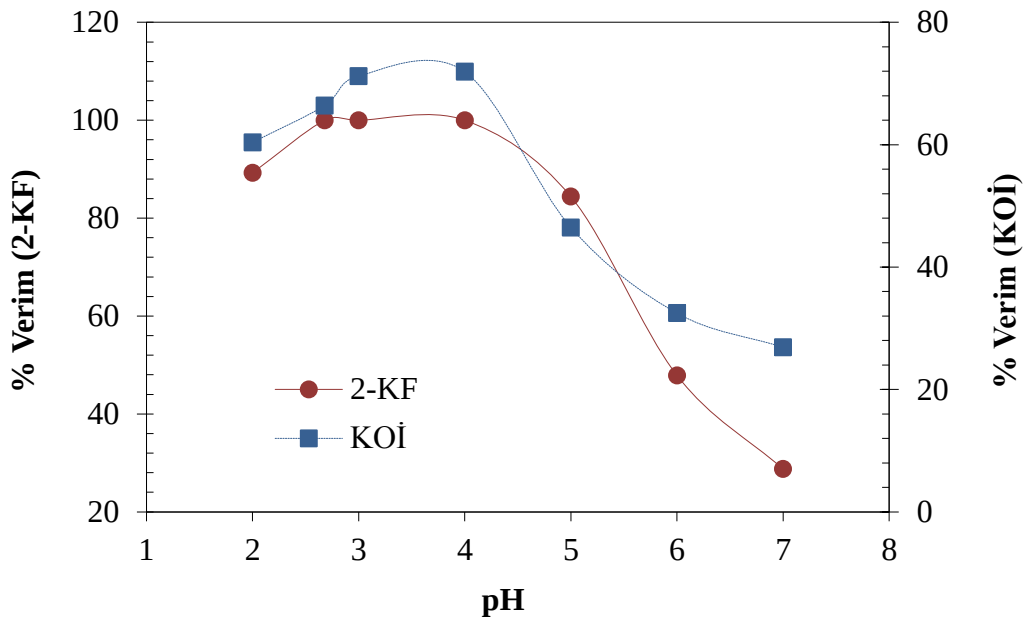
Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-KF gideriminde 15, 30, 50, 70, 90 ve 110 mg/L Fe^{+3} dozlamaları için sırasıyla %95,75, %96,79, %100, %99,40, %98,24 ve %96,83'lük giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı Fe^{+3} dozlarında sırasıyla %19,21, %49,41, %66,39, %62,76, %58,20 ve %57,95'lik giderim verimleri elde edilmiştir.

Optimum dozun altındaki Fe^{+3} konsantrasyonu, Fe^{+2} 'nin daha az üretilmesine ve bunun bir sonucu olarak da $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin daha az oluşmasına neden olduğundan oksidasyon etkinliğinin azalmasına sebep olmaktadır (Eren 2009; Arslan-Alaton and Gurses 2004).

Demir dozu arttıkça hem Fenton oksidasyonunun hem de Fenton-benzeri oksidasyonun etkinliği azalmıştır. Eşitlik 4.7 uyarınca ortamdaki aşırı Fe^{+2} iyonlarının $\text{OH}^\bullet$ radikallerini yakaladığı bilinmektedir (Eren 2009; Lucas and Peres 2006).

$\text{OH}^\bullet$ 'ın organik maddelerle tepkime hız sabiti 10^9 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ iken, Eşitlik 4.7'nin hız sabiti $3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ 'dir dolayısıyla bu iki reaksiyon birbiri ile yarışmalı bir tutum sergilemektedir (Irmak 2000). Aynı şekilde, aşırı Fe^{+3} konsantrasyonu daha fazla Fe^{+2} üretilmesine sebep olmakta ve $\text{OH}^\bullet$ 'ı tutarak Fenton-benzeri oksidasyonun etkinliğini azaltmaktadır (Eren 2009).

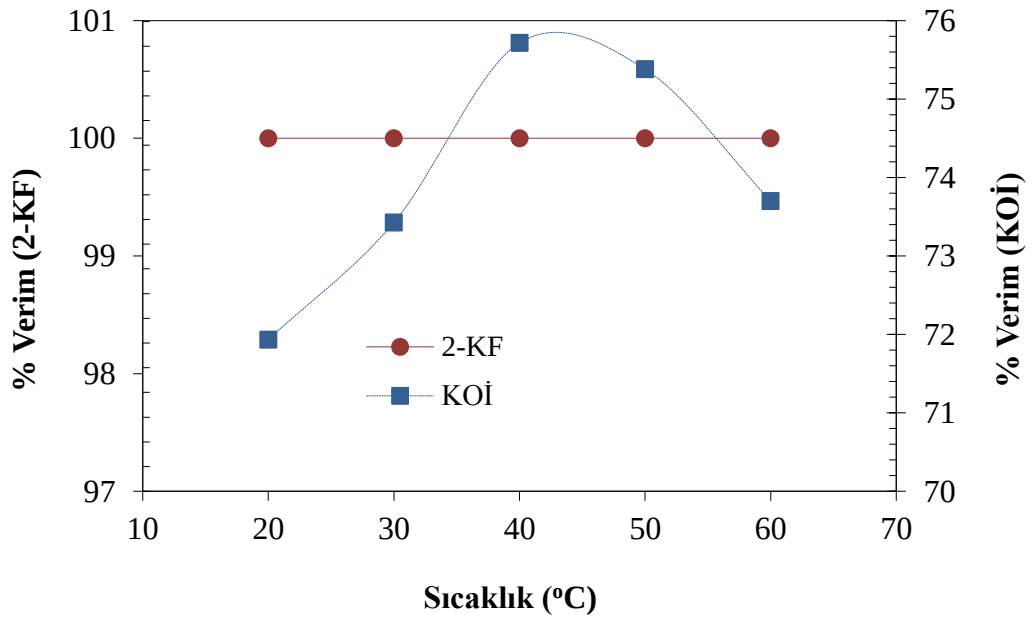
Fenton reaksiyonları gibi Fenton-benzeri prosesi için de en önemli parametrelerden biri pH'dır. Yine Fe^{+3} 'ün çözünme durumundan dolayı deneme pH'sı Fenton prosesinde uygulanan pH'larla aynı seçilmiştir. Şekil 4.26'da başlangıç pH değişiminin 2-KF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.26. 2-KF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi ($C_0=200 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=700 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{+3}]=50 \text{ mg/L}$, $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ dakika}$)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-KF gideriminde pH 2, 2,68 (doğal pH), 3, 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla %89,25, %100, %100, %100, %84,40, %47,87 ve %28,75'lik giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı pH değerlerinde sırasıyla %60,38, %66,39, %71,23, %71,93, %46,48, %32,47 ve %26,90'lık giderim verimleri elde edilmiştir.

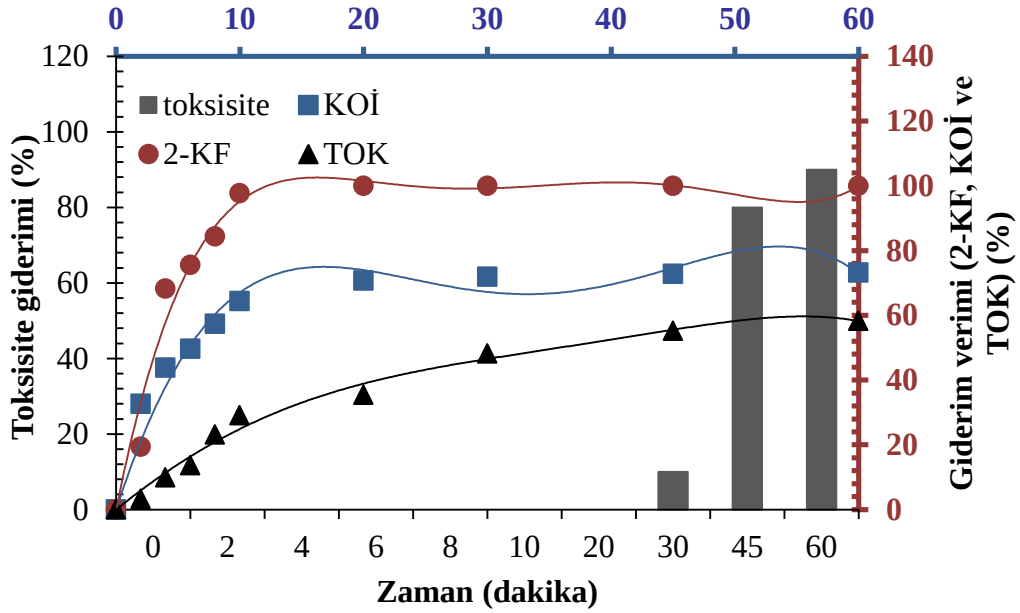
Fenton-benzeri prosesinde en yüksek verim pH 4'te görülmüştür. Doğal pH'da %66,39 KOİ verimi elde edilirken pH 4'te bu verim %71,93'e yükselmiştir. Optimum pH değeri de (pH 4) belirlendikten sonra çözeltiler bu pH değerinde oda sıcaklığı ($20\pm 1^\circ\text{C}$), 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarda Fenton-benzeri oksidasyonuna tabi tutulmuş, sıcaklığın oksidasyona ve giderim verimlerine etkisi Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. 2-KF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=700$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, t=30 dakika)

Sıcaklığın Fenton-benzeri prosesine etkisi incelendiğinde tüm sıcaklıklarda 2-KF gideriminin ilk 30 dakikada %100 olduğu, KOİ gideriminde ise oda sıcaklığı ($20\pm 1^\circ\text{C}$), 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklar için sırasıyla %71,93, %73,43, %75,72, %75,38 ve %73,43'lük verim elde edildiği gözlenmiştir.

Fenton-benzeri oksidasyonu için tüm şartlar denendikten sonra 200 mg/L 2-KF içeren çözeltilere belirlenen şartlar uygulanmış, yine belirli zamanlarda numune alınarak 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite testleri yapılmış, optimum şartlarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.28'de grafiğe aktarılmıştır.

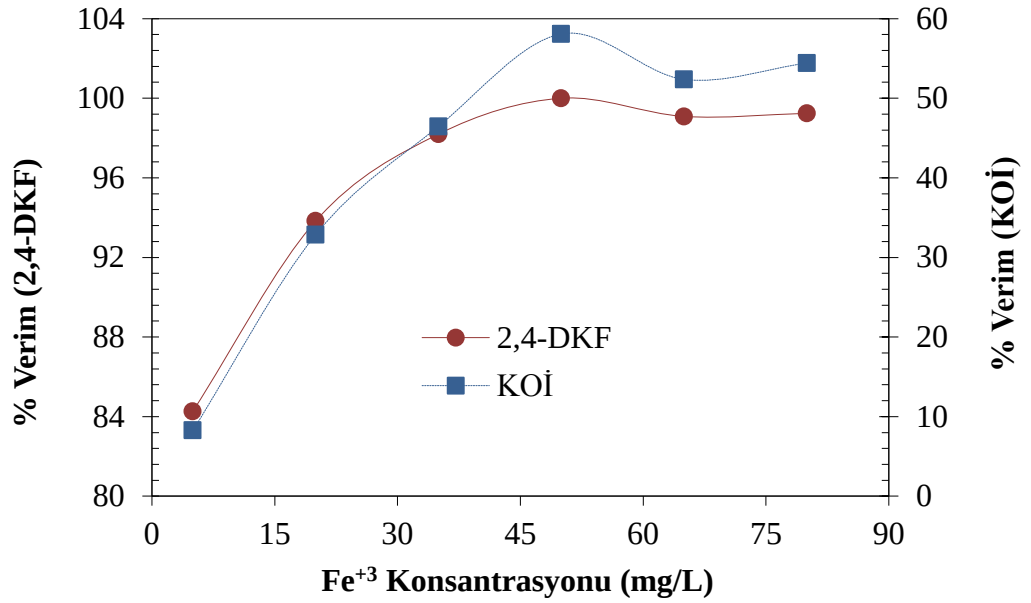


Şekil 4.28. Optimum Fenton-benzeri şartlarında KOİ, 2-KF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, $T=20\pm1^\circ C$)

Yapılan deneme sonunda 30. dakikada sonunda 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ için %71,93, TOK için %48,15'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %10 toksisite giderimi gerçekleşmiş, Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %73,19, TOK'da %58,23 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %90'a yükselmiştir.

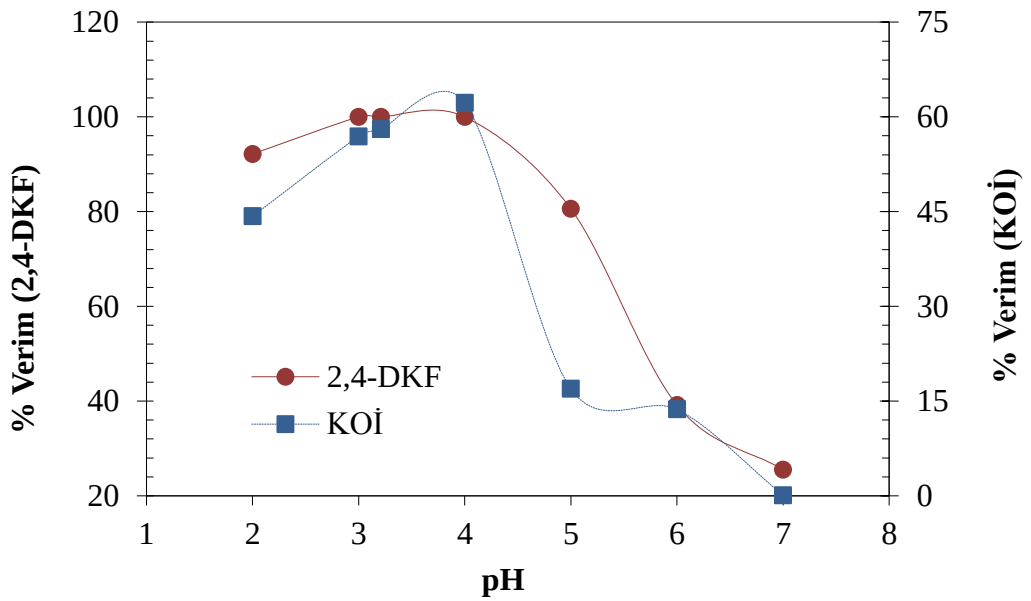
4.3.2. 2,4-DKF'ün Fenton-benzeri oksidasyonu

En uygun H_2O_2 dozu Fenton prosesinde belirlenen miktarıyla (350 mg/L) kullanılmış, bu dozda 5-80 mg/L aralığında Fe^{+3} dozları denenmiş ve farklı Fe^{+3} dozlarının 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.29'da verilmiştir. Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF gideriminde 5, 20, 35, 50, 65 ve 80 mg/L Fe^{+3} dozlamaları için sırasıyla %84,27, %93,83, %98,20, %100, %99,09 ve %99,24'lük giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı Fe^{+3} dozlarında sırasıyla %8,26, %32,86, %46,46, %58,08, %52,36 ve %54,42'lik giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.29. 2,4-DKF ve KOİ giderimine Fe^{+3} Konsantrasyonu'nun etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, pH=doğal pH, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$, $t=30$ dakika)

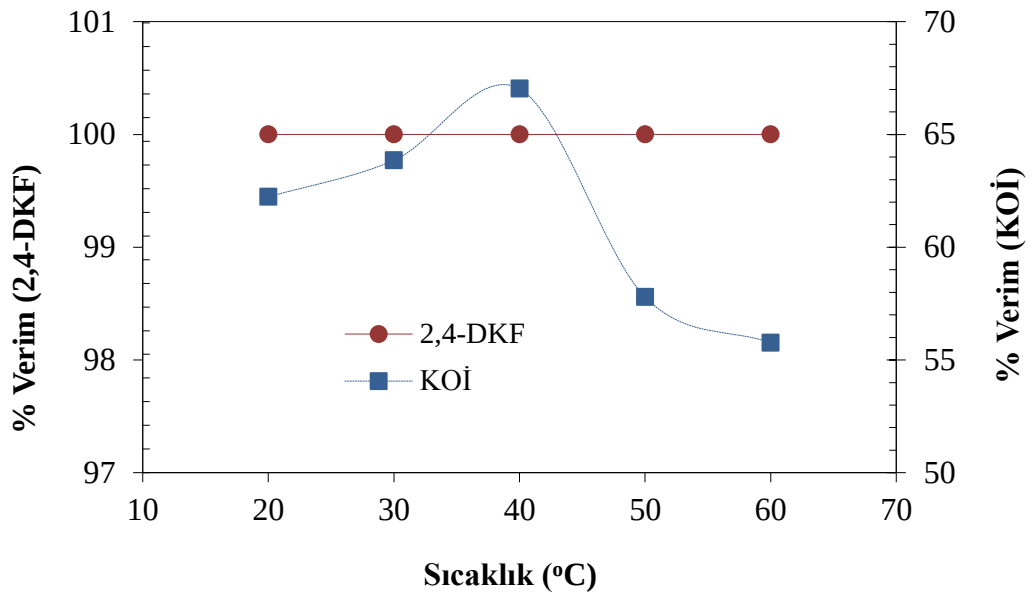
Optimum Fe^{+3} dozu belirlendikten sonra, yine Fe^{+3} 'ün çözünme durumundan dolayı deneme pH'sı Fenton prosesinde uygulanan pH'larla aynı seçilmiştir. Şekil 4.30'da başlangıç pH değişiminin 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.30. 2,4-DKF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$, $t=30$ dakika)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF gideriminde pH 2, 3, 3,21(doğal pH), 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla %92,17, %100, %100, %100, %80,59, %39,14 ve %25,51'lik giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı pH değerlerinde sırasıyla %44,26, %56,91, %58,08, %62,23, %16,94, %13,69 ve %0,09'luk giderim verimleri elde edilmiştir.

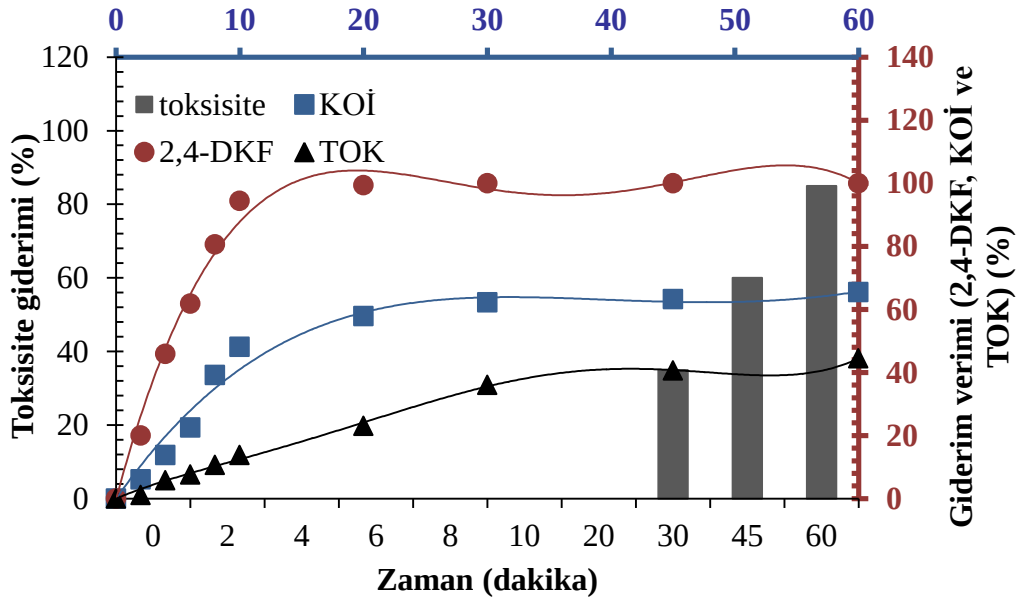
Fenton-benzeri prosesinde en yüksek verim pH 4'te görülmüştür. Doğal pH'da %58,08 KOİ verimi elde edilirken pH 4'te bu verim %62,23'e yükselmiştir. Optimum pH değeri de (pH 4) belirlendikten sonra çözeltiler bu pH değerinde oda sıcaklığı ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarda Fenton-benzeri oksidasyonuna tabi tutulmuş, sıcaklığın oksidasyona ve giderim verimlerine etkisi Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31. 2,4-DKF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, t=30 dakika)

Sıcaklığın Fenton-benzeri prosesine etkisi incelendiğinde tüm sıcaklıklarda 2,4-DKF gideriminin ilk 30 dakikada %100 olduğu, KOİ gideriminde ise oda sıcaklığı ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklar için sırasıyla %62,23, %63,85, %67,03, %57,79 ve %55,76'lık verim elde edildiği gözlenmiştir. Fenton-benzeri oksidasyonu için tüm şartlar denendikten sonra 200 mg/L 2,4-DKF içeren çözeltilere belirlenen şartlar

uygulanmış, yine belirli zamanlarda numune alınarak 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite testleri yapılmış, optimum şartlarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.32’de grafiğe aktarılmıştır.

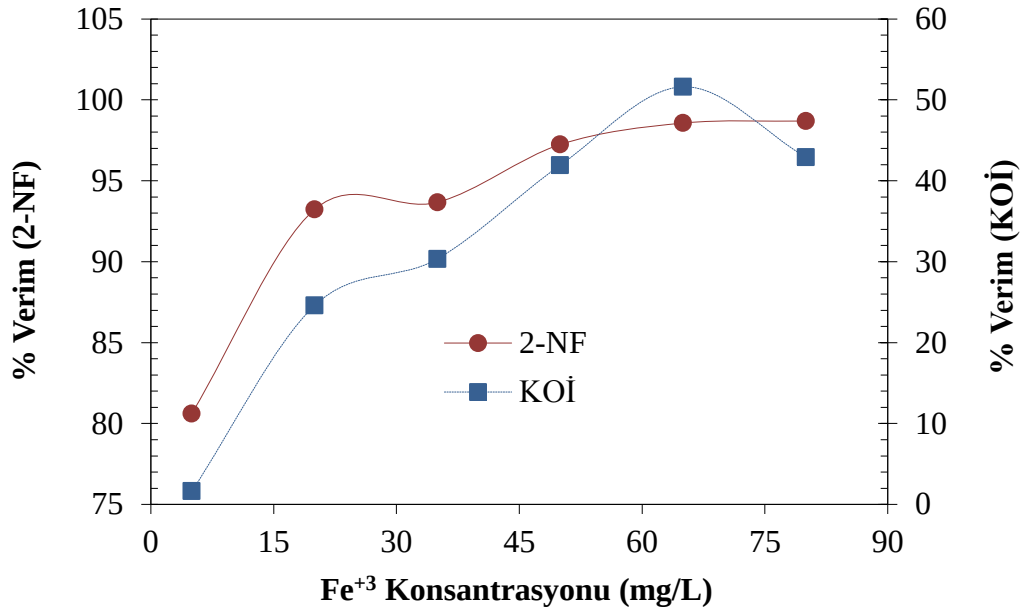


Şekil 4.32. Optimum Fenton-benzeri şartlarında KOİ, 2,4-DKF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, $T=20\pm1^\circ C$)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF’ün tamamı parçalanmış, KOİ için %62,23, TOK için %36,10’luk giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %35 toksisite giderimi gerçekleşmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ’de %65,46, TOK’da %44,51 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %85’e yükselmiştir.

4.3.3. 2-NF’ün Fenton-benzeri oksidasyonu

En uygun H_2O_2 dozu Fenton prosesinde belirlenen miktarıyla (500 mg/L) kullanılmış, bu dozda 5-80 mg/L aralığında Fe^{+3} dozları denenmiş ve farklı Fe^{+3} dozlarının 2-NF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.33’te verilmiştir.

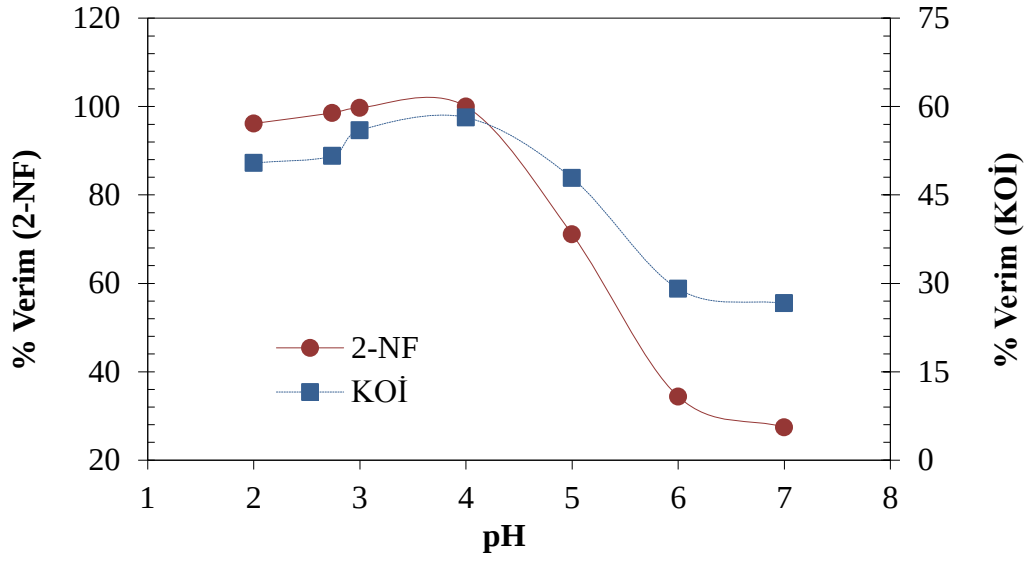


Şekil 4.33. 2-NF ve KOİ giderimine Fe^{+3} Konsantrasyonu'nun etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L, pH=doğal pH, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $t=30$ dakika)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF gideriminde 5, 20, 35, 50, 65 ve 80 mg/L Fe^{+3} dozlamaları için sırasıyla %80,62, %93,23, %93,67, %97,24, %98,57 ve %98,69'luk giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı Fe^{+3} dozlarında sırasıyla %1,63, %24,58, %30,34, %41,92, %51,62 ve %42,92'lik giderim verimleri elde edilmiştir.

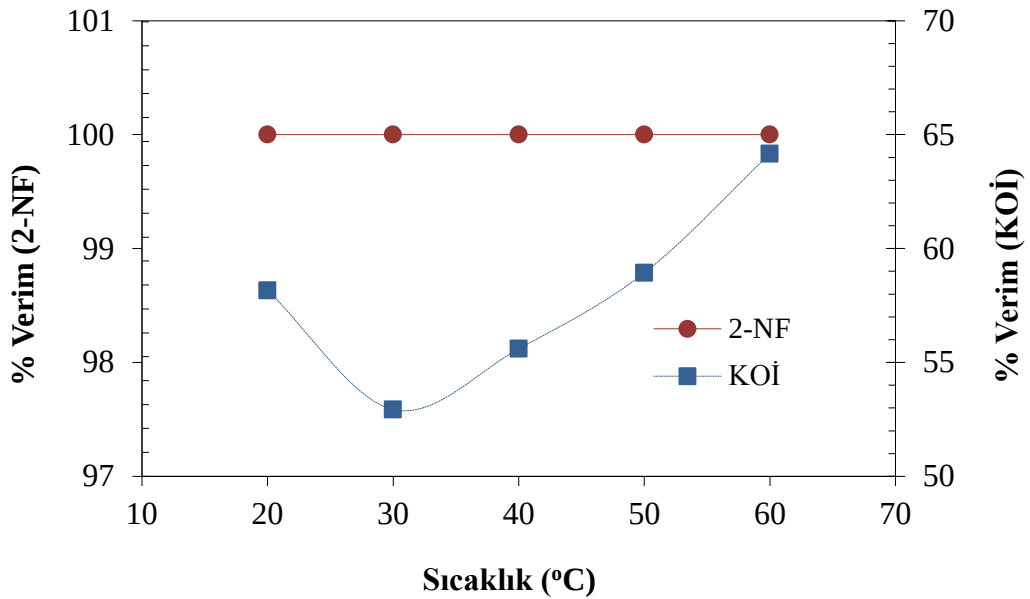
Optimum Fe^{+3} dozu belirlendikten sonra, yine Fe^{+3} 'ün çözünme durumundan dolayı deneme pH'sı Fenton prosesinde uygulanan pH'larla aynı seçilmiştir. Şekil 4.34'te başlangıç pH değişiminin 2-NF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF gideriminde pH 2, 2,74 (doğal pH), 3, 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla %96,18, %98,57, %99,74, %100, %71,12, %34,38 ve %27,43'lük giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı pH değerlerinde sırasıyla %50,44, %51,62, %55,98, %58,16, %47,86, %29,06 ve %26,61'lik giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.34. 2-NF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, $T=20\pm1^\circ C$, $t=30$ dakika)

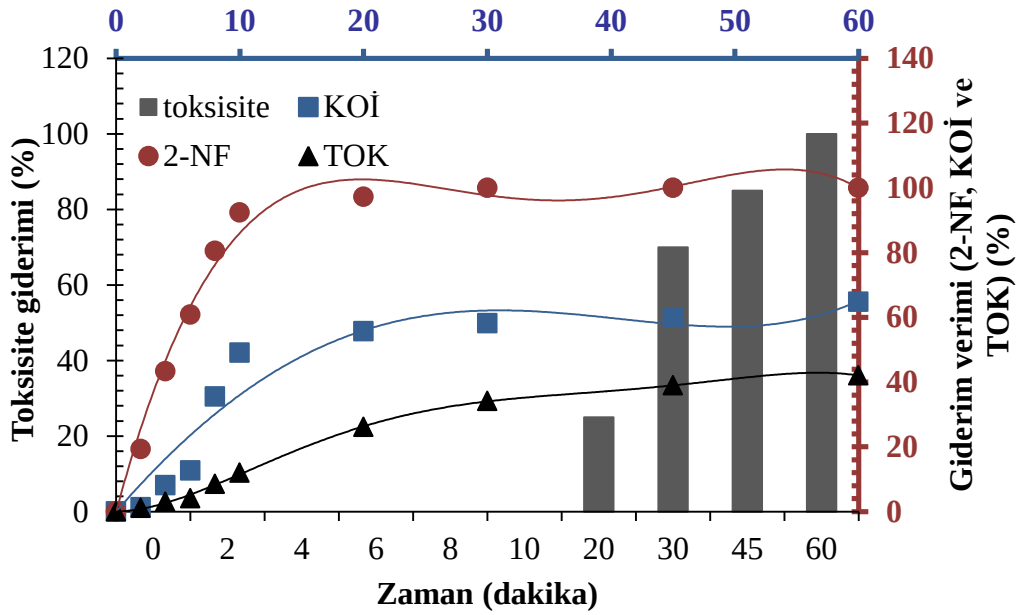
Fenton-benzeri prosesinde en yüksek verim pH 4'te görülmüştür. Doğal pH'da %51,62 KOİ verimi elde edilirken pH 4'te bu verim %58,16'ya yükselmiştir. Optimum pH değeri de (pH 4) belirlendikten sonra çözeltiler bu pH değerinde oda sıcaklığı ($20\pm1^\circ C$), 30, 40, 50 ve $60^\circ C$ sıcaklıklarda Fenton-benzeri oksidasyonuna tabi tutulmuş, sıcaklığın oksidasyona ve giderim verimlerine etkisi Şekil 4.35'te verilmiştir.



Şekil 4.35. 2-NF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, pH=4, $t=30$ dakika)

Sıcaklığın Fenton-benzeri prosesine etkisi incelendiğinde tüm sıcaklıklarda 2-NF gideriminin ilk 30 dakikada %100 olduğu, KOİ gideriminde ise oda sıcaklığı ($20\pm 1^\circ\text{C}$), 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklar için sırasıyla %58,16, %52,93, %55,60, %58,93 ve %64,16'lık verim elde edildiği gözlenmiştir.

Fenton-benzeri oksidasyonu için tüm şartlar denendikten sonra 200 mg/L 2-NF içeren çözeltiye belirlenen şartlar uygulanmış, yine belirli zamanlarda numune alınarak 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite testleri yapılmış, optimum şartlarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.36'da grafiğe aktarılmıştır.

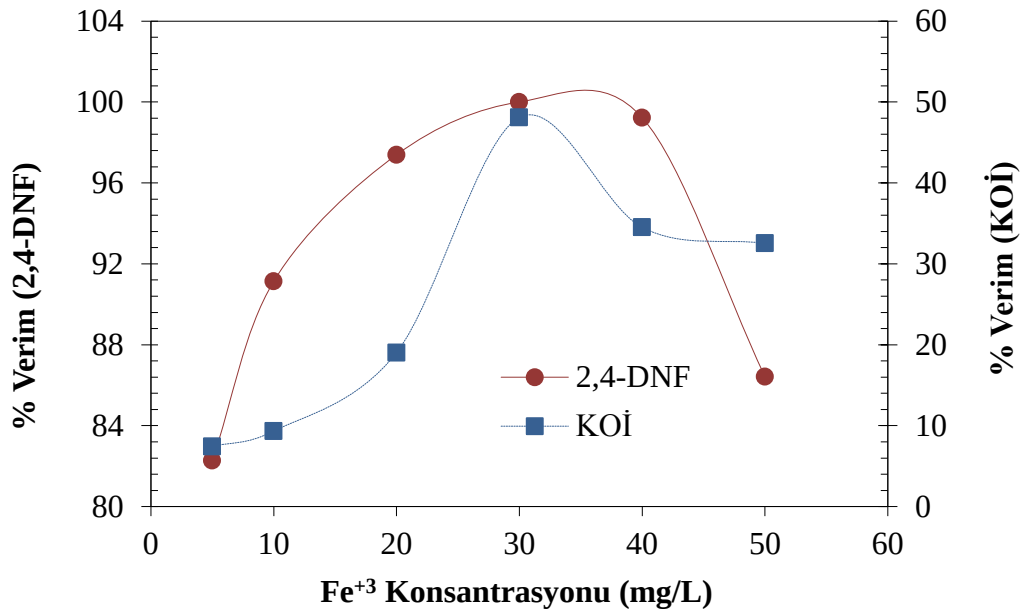


Şekil 4.36. Optimum Fenton-benzeri şartlarında KOİ, 2-NF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=65$ mg/L, pH=4, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ için %58,16, TOK için %34,12'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %70 toksisite giderimi gerçekleşmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %64,77, TOK'da %42,04 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

4.3.4. 2,4-DNF'ün Fenton-benzeri oksidasyonu

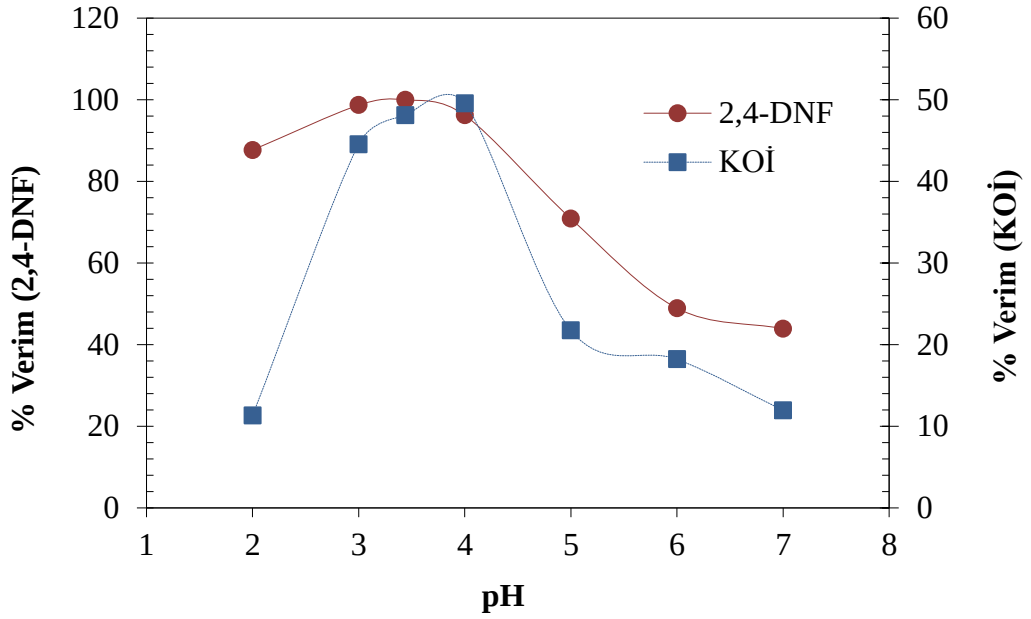
En uygun H_2O_2 dozu Fenton prosesinde belirlenen miktarıyla (200 mg/L) kullanılmış, bu dozda 5-50 mg/L aralığında Fe^{+3} dozları denenmiş ve farklı Fe^{+3} dozlarının 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37. 2,4-DNF ve KOİ giderimine Fe^{+3} Konsantrasyonu'nun etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, pH=doğal pH, $T=20\pm1^\circ C$, $t=30$ dakika)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF gideriminde 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L Fe^{+3} dozlamları için sırasıyla %82,27, %91,14, %97,39, %100, %99,23 ve %86,42'lik giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı Fe^{+3} dozlarında sırasıyla %7,44, %9,34, %19,03, %48,09, %34,51 ve %32,54'lük giderim verimleri elde edilmiştir.

Optimum Fe^{+3} dozu belirlendikten sonra, yine Fe^{+3} 'ün çözünme durumundan dolayı deneme pH'sı Fenton prosesinde uygulanan pH'larla aynı seçilmiştir. Şekil 4.38'de başlangıç pH değişiminin 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi verilmiştir.

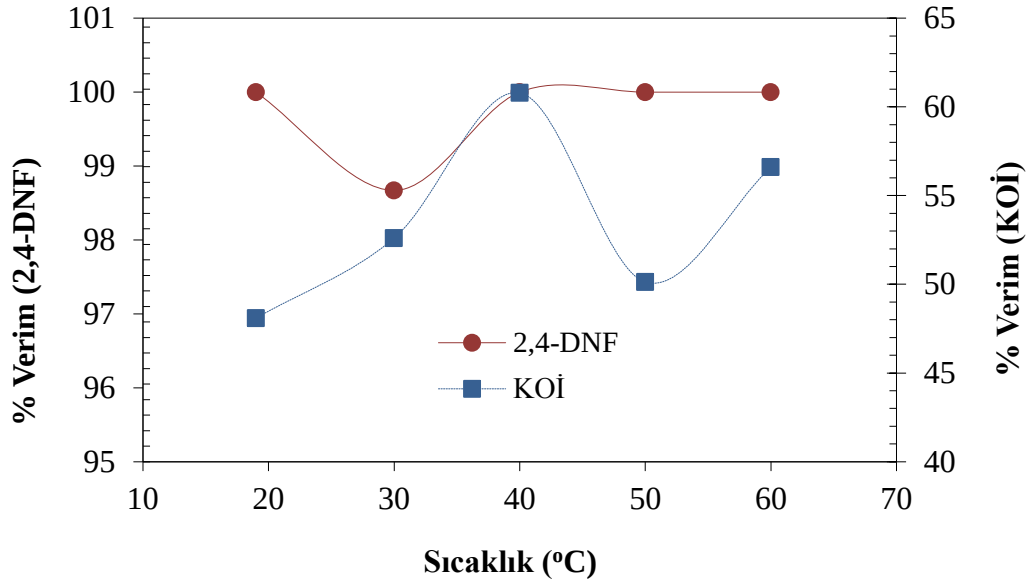


Şekil 4.38. 2,4-DNF ve KOİ giderimine pH'nın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, $T=20\pm1^\circ C$, $t=30$ dakika)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF gideriminde pH 2, 3, 3,44 (doğal pH), 4, 5, 6 ve 7 için sırasıyla %87,69, %98,70, %100, %96,23, %70,89, %48,93 ve %43,90'lık giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı pH değerlerinde sırasıyla %11,28, %44,55, %48,09, %49,57, %21,74, %18,20 ve %11,95'lik giderim verimleri elde edilmiştir.

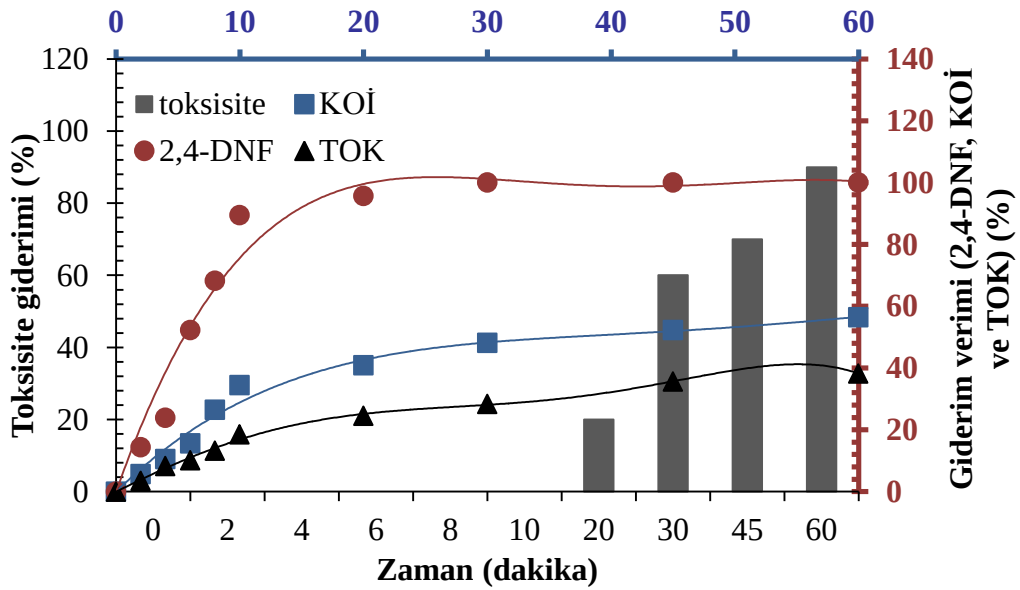
Fenton-benzeri prosesinde doğal pH (3,44) ve pH 4'te benzer sonuçlar elde edilmiş ve hiçbir ilave işleme gerek duyulmaksızın doğal pH'da çalışılmıştır. Optimum pH değeri de belirlendikten sonra çözeltiler bu pH değerinde oda sıcaklığı ($20\pm1^\circ C$), 30, 40, 50 ve $60^\circ C$ sıcaklıklarda Fenton-benzeri oksidasyonuna tabi tutulmuş, sıcaklığın oksidasyona ve giderim verimlerine etkisi Şekil 4.39'da verilmiştir.

Sıcaklığın Fenton-benzeri prosesine etkisi incelendiğinde yalnızca $30^\circ C$ 'de %98,67 2,4-DNF giderimi elde edilmiş ve diğer sıcaklıklarda 2,4-DNF'ün tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde ise oda sıcaklığı ($20\pm1^\circ C$), 30, 40, 50 ve $60^\circ C$ sıcaklıklar için sırasıyla %48,09, %52,61, %60,79, %50,13 ve %56,60'lık verim elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.39. 2,4-DNF ve KOİ giderimine sıcaklığın etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, pH=doğal pH (3,44), $t=30$ dakika)

Fenton-benzeri oksidasyonu için tüm şartlar denendikten sonra 200 mg/L 2,4-DNF içeren çözeltiye belirlenen şartlar uygulanmış, yine belirli zamanlarda numune alınarak 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite testleri yapılmış, optimum şartlarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.40'ta grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 4.40. Optimum Fenton-benzeri şartlarında KOİ, 2,4-DNF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, pH=doğal pH (3,44), $T=20\pm1$ °C)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ için %48,09, TOK için %28,33'lük giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %60 toksisite giderimi gerçekleşmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %56,48, TOK'da %38,22 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %90'a yükselmiştir.

Fenton-benzeri denemesi sonunda Fenton prosesinin Fenton-benzeri'nden daha etkin olduğu gözlenmiştir. Model kirletici (2-KF, 2,4-DKF, 2-NF ve 2,4-DNF), KOİ ve TOK gideriminde daha etkin sonuçlar veren Fenton prosesi, toksisite gideriminde Fenton-benzeri ile yaklaşık sonuçlar vermiştir. Sonuç olarak çalışmada kullanılan model kirleticiler için Fenton-benzeri'nin de etkili bir ileri oksidasyon prosesi olduğu söylenebilir.

4.3.5. Fenton-benzeri prosesinin kinetiği

2-KF'ün Fenton-benzeri oksidasyonunda denenen şartlarda elde edilen kinetik sonuçlar Çizelge 4.17, 4.18 ve 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.17. 2-KF için farklı Fe^{+3} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Fe^{+3} Konsantrasyonu (mg/L)	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2-KF	15	0,1427	5,45	0,98	0.derece
	30	0,1462	5,32	0,97	
	50	0,1643	4,73	0,93	
	70	0,1435	5,42	0,97	
	90	0,139	5,60	0,97	
	110	0,1515	5,13	0,96	
KOİ	15	0,0856	59,09	0,99	0.derece
	30	0,2388	21,18	0,94	
	50	0,4494	11,26	0,78	
	70	0,3772	13,41	0,92	
	90	0,3285	15,40	0,97	
	110	0,3197	15,82	0,94	

2-KF'ün Fenton oksidasyonunda en uygun Fe^{+2} dozlaması olan 50 mg/L'de 2-KF giderimi için 0,1741 M.dak⁻¹ olan reaksiyon hız sabiti Fenton-benzeri'nde 0,1643'e düşmüş, yarılanma ömrü de 4,47 dakikadan 4,73'e yükselmiştir. KOİ'de de yarılanma ömründe durum benzer olarak 5,37'den 11,26'ya yükselmiştir. Fenton prosesi özellikle KOİ gideriminde Fenton-benzeri'nden daha etkili bir procestir. pH seçiminde de en yüksek sonuçlar çözeltilerin kendi pH'larında alındığı için kinetik mukayeseleri (hız sabitleri ve yarılanma ömürleri) aynıdır.

Fenton prosesi'nde sıcaklık artışıyla KOİ giderim süresi oldukça kısalmıştır. 60°C'de KOİ giderimi için yarılanma ömrü 2,30'a kadar düşmüş, ancak Fenton-benzeri prosesinin etkinliği sıcaklıkla hissedilir oranda değişmemiştir. Fenton-benzeri'nde bu süre 7,58'de kalmıştır.

Çizelge 4.18. 2-KF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2-KF	2	0,0765	10,17	0,84	0.derece
	2,68	0,1643	4,73	0,93	
	3	0,1658	4,69	0,93	
	4	0,171	4,55	0,89	
	5	0,0488	15,94	0,92	
	6	0,0225	34,57	0,96	
	7	0,0144	54,02	0,97	
KOİ	2	0,2605	19,42	0,91	0.derece
	2,68	0,4494	11,26	0,78	
	3	0,4806	10,53	0,76	
	4	0,7546	6,70	0,98	
	5	0,2956	17,11	0,68	
	6	0,0829	61,02	0,74	
	7	0,0695	72,78	0,75	

Çizelge 4.19. 2-KF için farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Sıcaklık (°C)	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2-KF	20±1	0,171	4,55	0,89	0.derece
	30	0,1667	4,67	0,92	
	40	0,1691	4,60	0,91	
	50	0,1713	4,54	0,89	
	60	0,167	4,66	0,91	
KOİ	20±1	0,7546	6,70	0,98	0.derece
	30	0,7903	6,40	0,90	
	40	0,7688	6,58	0,95	
	50	0,634	7,98	0,94	
	60	0,6676	7,58	0,99	

2,4-DKF'ün Fenton-benzeri oksidasyonunda denenen şartlarda elde edilen kinetik sonuçlar Çizelge 4.20, 4.21 ve 4.22'de verilmiştir.

Fenton prosesinde en uygun demir dozlamasında elde edilen 2,4-DKF yarılanma ömrü 4,88 dakika iken Fenton-benzeri'nde bu değer 5,19'a yükselmiş, KOİ gideriminde ise 7,11'den 23,98 dakikaya yükselmiştir.

Çizelge 4.20. 2,4-DKF için farklı Fe⁺³ Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Fe ⁺³ Konsantrasyonu (mg/L)	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DKF	5	0,032	19,17	0,86	0.derece
	20	0,0603	10,17	0,90	
	35	0,0903	6,79	0,94	
	50	0,1183	5,19	0,99	
	65	0,0992	6,18	0,95	
	80	0,0656	9,35	0,86	
KOİ	5	0,0229	160,74	0,95	0.derece
	20	0,0831	44,30	0,91	
	35	0,1217	30,25	0,90	
	50	0,1535	23,98	0,92	
	65	0,1217	30,25	0,91	
	80	0,1167	31,54	0,90	

Fenton prosesinde uygun pH’da elde edilen 4,88 dakikalık 2,4-DKF yarılanma ömrü Fenton-benzeri’nde 5,04’e yükselmiş, KOİ gideriminde de benzer olarak 7,11’den 11,02 dakikaya yükselmiştir.

Çizelge 4.21. 2,4-DKF için farklı pH’larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DKF	2	0,0552	11,11	0,94	0.derece
	3	0,1112	5,52	0,99	
	3,21	0,1183	5,19	0,99	
	4	0,1218	5,04	0,99	
	5	0,0451	13,60	0,97	
	6	0,0161	38,11	0,99	
	7	0,0083	73,92	0,95	
KOİ	2	0,1129	32,60	0,93	0.derece
	3	0,1396	26,37	0,99	
	3,21	0,1535	23,98	0,92	
	4	0,3341	11,02	0,96	
	5	0,0395	93,19	0,94	
	6	0,0281	130,99	0,83	
	7	0,0002	18404,69	0,99	

Çizelge 4.22. 2,4-DKF için farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Sıcaklık (°C)	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DKF	20±1	0,1218	5,04	0,99	0.derece
	30	0,1224	5,01	0,97	
	40	0,1239	4,95	0,98	
	50	0,1184	5,18	0,99	
	60	0,1196	5,13	0,98	
KOİ	20±1	0,3341	11,02	0,96	0.derece
	30	0,2614	14,08	0,97	
	40	0,4689	7,85	0,67	
	50	0,4168	8,83	0,72	
	60	0,2999	12,27	0,99	

Sıcaklık değişimlerinin Fenton prosesinde özellikle KOİ gideriminde etkili olduğu görülmektedir. 50°C’de gözlenen en düşük KOİ yarılanma ömrü 6,09’dur ve bu değer

Fenton-benzeri'ndeki en düşük değer olan 7,85'ten daha azdır. 2-NF'ün Fenton-benzeri oksidasyonunda denenen şartlarda elde edilen kinetik sonuçlar izelge 4.23, 4.24 ve 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. 2-NF için farklı Fe^{+3} Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Fe^{+3} Konsantrasyonu (mg/L)	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2-NF	5	0,0372	19,32	0,80	0.derece
	20	0,0529	13,59	0,84	
	35	0,0897	8,01	0,85	
	50	0,0938	7,66	0,85	
	65	0,1197	6,01	0,99	
	80	0,1045	6,88	0,97	
KOİ	5	0,0044	817,54	0,97	0.derece
	20	0,053	67,87	0,89	
	35	0,0818	43,98	0,89	
	50	0,1099	32,73	0,94	
	65	0,1523	23,62	0,65	
	80	0,1182	30,43	0,88	

Çizelge 4.24. 2-NF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2-NF	2	0,1068	6,73	0,94	0.derece
	2,74	0,1197	6,01	0,99	
	3	0,1298	5,54	0,99	
	4	0,1402	5,13	0,99	
	5	0,027	26,62	0,85	
	6	0,0171	42,04	0,99	
	7	0,0109	65,95	0,96	
KOİ	2	0,1387	25,94	0,80	0.derece
	2,74	0,1523	23,62	0,65	
	3	0,163	22,07	0,74	
	4	0,2897	12,42	0,84	
	5	0,1124	32,00	0,95	
	6	0,056	64,24	0,81	
	7	0,0465	77,36	0,61	

2-NF'ün Fenton oksidasyonunda KOİ giderim hızları oldukça yüksektir. En uygun demir dozunda KOİ konsantrasyonu yarılanma ömrü 5,98 dakika iken Fenton-benzeri'nde bu değer 23,62 dakikaya yükselmiştir. pH denemelerinde de KOİ yarılanma ömrü 12,42 dakikada kalmıştır. Sıcaklık Fenton prosesini çok fazla etkilemezken Fenton-benzeri'nde KOİ yarılanma ömrünün 60°C'de 6,38'e düşmesini sağlamıştır.

Çizelge 4.25. 2-NF için farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Sıcaklık (°C)	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2-NF	20±1	0,1402	5,13	0,99	0.derece
	30	0,1336	5,38	0,98	
	40	0,1396	5,15	0,97	
	50	0,1449	4,96	0,97	
	60	0,1495	4,81	0,96	
KOİ	20±1	0,2897	12,42	0,84	0.derece
	30	0,3039	11,84	0,95	
	40	0,3423	10,51	0,97	
	50	0,4246	8,47	0,22	
	60	0,5635	6,38	0,03	

2,4-DNF'ün Fenton-benzeri oksidasyonunda denenen şartlarda elde edilen kinetik sonuçlar Çizelge 4.26, 4.27 ve 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.26. 2,4-DNF için farklı Fe⁺³ Konsantrasyonlarında elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Fe ⁺³ Konsantrasyonu (mg/L)	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DNF	5	0,0348	15,61	0,86	0.derece
	10	0,0378	14,37	0,85	
	20	0,0551	9,86	0,94	
	30	0,0928	5,85	0,98	
	40	0,0788	6,89	0,93	
	50	0,0383	14,18	0,78	
KOİ	5	0,0092	236,29	0,95	0.derece
	10	0,0107	203,17	0,83	
	20	0,0241	90,20	0,91	
	30	0,0848	25,64	0,78	
	40	0,0674	32,25	0,99	
	50	0,0468	46,45	0,96	

Çizelge 4.27. 2,4-DNF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DNF	2	0,0366	14,84	0,86	0.derece
	3	0,0795	6,83	0,95	
	3,44	0,0928	5,85	0,98	
	4	0,076	7,15	0,94	
	5	0,0246	22,08	0,90	
	6	0,0177	30,69	0,99	
	7	0,0151	35,97	0,98	
KOİ	2	0,0394	55,18	0,96	0.derece
	3	0,0605	35,93	0,97	
	3,44	0,1389	15,65	0,97	
	4	0,1524	14,26	0,95	
	5	0,0451	48,20	0,78	
	6	0,0279	77,92	0,92	
	7	0,0162	134,19	0,75	

Çizelge 4.28. 2,4-DNF için farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	Sıcaklık (°C)	k (M.dak ⁻¹)	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DNF	20±1	0,0928	5,85	0,98	0.derece
	30	0,0879	6,18	0,98	
	40	0,0976	5,57	0,95	
	50	0,0895	6,07	0,97	
	60	0,091	5,97	0,88	
KOİ	20±1	0,1389	15,65	0,97	0.derece
	30	0,1667	13,04	0,86	
	40	0,3235	6,72	0,23	
	50	0,2787	7,80	0,33	
	60	0,2884	7,54	0,60	

2,4-DNF'de durum çok farklı değildir. 2,4-DNF yarılanma süreleri hem Fenton prosesinde hem de Fenton-benzeri prosesinde birbirine oldukça yakındır. Ancak Fenton-benzeri'nin özellikle KOİ gideriminde Fenton'a kıyasla daha yavaş olduğu dikkat çekmektedir. En uygun demir dozunda Fenton'da KOİ konsantrasyonu için 10,41 dakika olan yarılanma ömrü Fenton-benzeri'nde 25,64'e yükselmiştir. pH'nın değiştirilmesiyle bu değer 14,26'ya düşmüştür. Sıcaklık artışının Fenton-benzeri

prosesinin KOİ giderme etkinliğini artırdığı ve KOİ yarılanma ömrünün 40°C’de 6,72 dakikaya kadar düştüğü gözlenmiştir. Fenton prosesinde ise bu değere ancak 60°C’de yaklaşılabilmektedir (6,24 dakika ile).

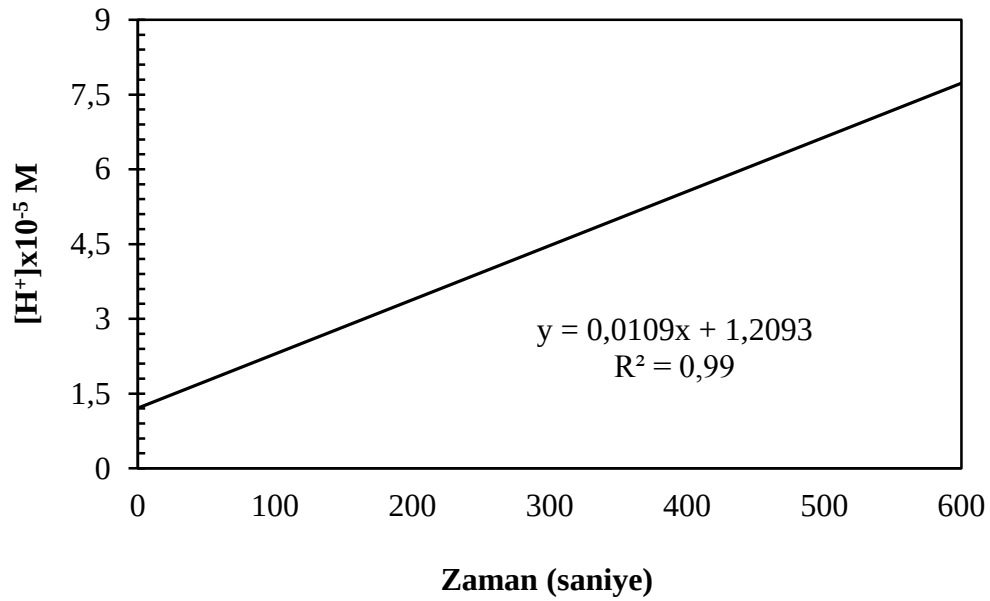
4.4. UV Oksidasyonu

UV ışını çoğu kimyasal oksidasyon teknolojilerinin temelini oluşturur. UV ışını su ortamında doğrudan fotoliz ve dolaylı fotolize (serbest radikal oksidasyonu) sebep olur. UV ışını 300 kJ Einstein⁻¹ (UV-A ışınım) enerji ile 1200 kJ Einstein⁻¹ (vakum UV)’e kadar olan enerjiden oluşur. Literatürde UV ışının diğer türlerinin de organik maddeleri arıtmada kullanılmasına rağmen, genellikle UV-C ışını dezenfeksiyon ve oksidasyon amaçlı kullanılır. UV-C ışınının en yaygın uygulaması, düşük-basınçlı civa buhar lambalarının geliştirilmesinden dolayı 254 nm’deki ışımadır. UV ışınım, ozon gibi ilk olarak dezenfeksiyon amaçlı kullanılmıştır. Fotokimyaadaki reaksiyon mekanizmalarının gelişmesi ile UV ışınımın oksidasyon teknolojilerinde kullanılabilirliği keşfedilmiştir. Oda sıcaklığında çoğu moleküller, en düşük enerji seviyesine (temel enerji seviyesi) sahiptirler. Bir molekül UV ışınım ile ışımlandığı zaman, ışık absorblanacak ve molekül (molekülün bir elektronu) hareketlendirilmiş bir enerji seviyesine çıkacaktır. Temel seviye ve hareketli seviye arasındaki enerji farkı absorblanan enerji, $h\nu$ (ν absorblanan radyasyon frekansı ve h Planck sabiti) ile uyumludur. Fotokimyasal reaksiyonların kinetiği ışınlama şiddetine ve dalgaboyuna, ışınımın optik yoluna, ışınlanan bileşiğin doğasına ve içinde bulunduğu çözeltiye bağlıdır (Tarr 2003).

UV ışınım deneylerine başlanmadan önce 254 nm UV-C lambanın ışık şiddeti belirlenmiştir. Bu amaçla 0,01 M potasyum peroksidisülfat ve 0,1 M tert butanol içeren peroksidisülfat/tert butanol kimyasal aktinometri tekniği izlenmiştir (Mark *et al.* 1990; Eren 2009). 254 nm UV lamba ışıması altında bu çözelti sülfürik asit (H^+) oluşturur. Meydana gelen pH değişimi pH metre ile ölçülmüş, 10 dakikalık reaksiyondan elde edilen sonuçlardan zamana karşı $[H^+]$ iyon ($pH = -\log[H^+]$) değişimi grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.41).

Oluşan H^+ iyonlarının ürün miktarı (ϕ), oluşan H^+ iyonlarının sayısının absorblanan foton sayısına oranı olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır:

$$\phi(H^+) = \frac{[H^+] \cdot N_L \cdot V_{toplam} \cdot 10}{t \cdot I_{abs} \cdot M} \quad (4.19)$$



Şekil 4.41. Deneylerde kullanılan UV lamba (254 nm) ile ışınlanan bir aktinometri çözeltisinde zamana karşı hidrojen iyon konsantrasyonundaki artış

Burada;

- V_{toplam} : çözelti hacmini (cm^3)
- M : çözeltinin ışınlanan yüzey alanını (cm^2)
- t : ışınlanma zamanı (saniye)
- $\frac{I_{abs}}{N_L}$: (N_L , Avogadro sayısı) absorblanan akış hızı ($Einsteins.m^{-2}.s^{-1}$)
- ϕ : Oluşan H^+ iyonlarının ürün miktarı (referans değeri 1,8)

$[H^+]/t$ Şekil 4.41'in eğiminden $1,09 \times 10^{-7} M.s^{-1}$ 'dir. UV lamba 6,4 cm uzunluğa ve 0,64 cm çapa sahip yarım daire uçlu silindir şeklindedir ve yüzey alanı $13,51136 cm^2$ 'dir. 10

katsayısı; konsantrasyon, akış hızı ve hacim farklı uzaysal birimlere göre açıklandığı için kullanılmıştır. Bu veriler ile absorblanan akış hızı;

$$\begin{aligned}\frac{I_{abs}}{N_L} &= \frac{1,09 \cdot 10^{-7} \cdot 500 \cdot 10}{1,8 \cdot 13,51136} = 2,2409 \cdot 10^{-5} \text{Einstein} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sn}^{-1} \\ &= 10,577 \text{W} \cdot \text{m}^{-2} (1 \text{ Einsteins} = 4,72 \cdot 10^5 \text{ J})\end{aligned}$$

Gelen foton akış hızı ise;

$$I_{abs} = I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}) \quad (4.20)$$

formülünden hesaplanır. Burada;

- ε : potasyum peroksidisülfatın molar tükenme katsayısı ($20 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
- C : potasyum peroksidisülfatın molar konsantrasyonu ($0,01 \text{ M}$)
- ℓ : ışığın transfer edildiği hücrenin yol uzunluğu ($0,64 \text{ cm}$)

$$\begin{aligned}I_0 &= \frac{2,2409 \cdot 10^{-5}}{(1 - 10^{-(20 \cdot 0,01 \cdot 0,64)})} = 8,7786 \cdot 10^{-5} \text{ Einstein} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sn}^{-1} \\ &= 41,435 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}\end{aligned}$$

Sonuç olarak gelen ışığın yaklaşık yüzde %26'sı ($10,577/41,435$) aktinometri çözeltisinin içinde absorblanmaktadır.

UV ışıması 500 ml hacimli çözeltilerde yapılmıştır. 200 mg/L model kirletici içeren çözelti 1 litrelik beherlere konmuş, UV lamba, ışıma yapan ucu tamamen çözeltinin içinde kalacak şekilde daldırılmış, denemenin yapılacağı kap alüminyum folyo ile kaplanmış ve deneme sırasında oluşacak ısınmanın önüne geçilmesi amacıyla beher

sabit sıcaklık sirkülatörüne bağlanmıştır. Denemelerde kullanılan reaktör ve laboratuvar düzeneği Şekil 4.42’de verilmiştir.

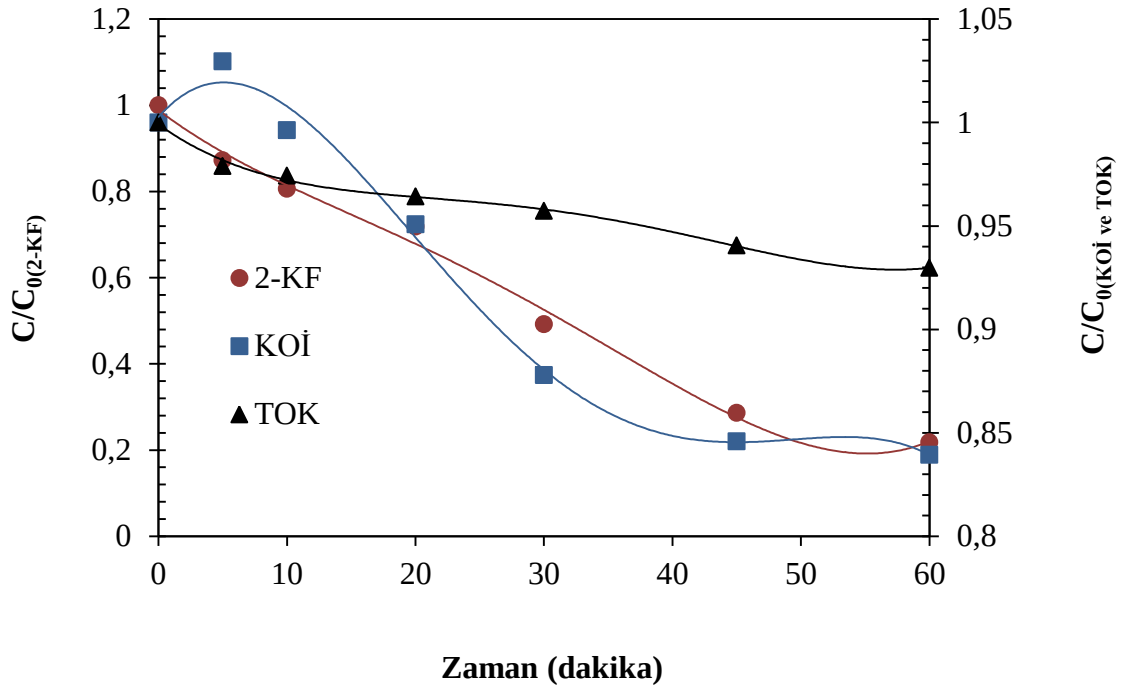


Şekil 4.42. UV denemelerinde kullanılan deney düzeneği

4.4.1. 2-KF’ün UV oksidasyonu

Yapılan deneme sonunda UV ışına altında 2-KF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.43’te verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere UV oksidasyonunun özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliği yoktur. Yapılan denemede 30 dakikalık ışıma altında 2-KF’ün %50,83’ü parçalanmış, KOİ için %12,21 ve TOK için %4,27’lik giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF giderim verimi %78,19’a, KOİ giderim verimi %16,06’ya ve TOK giderim verimi de %7,03’e yükselmiştir. Yapılan toksisite test sonucuna göre UV oksidasyonunun toksisite giderimi üzerine bir etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır.

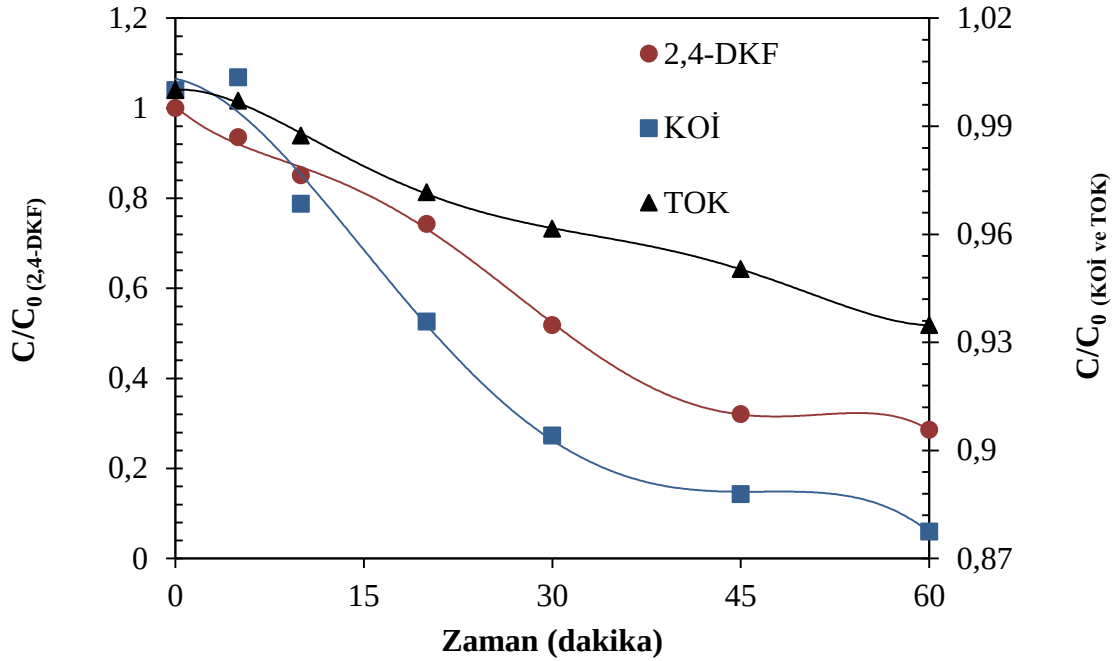


Şekil 4.43. 2-KF'ün UV oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH= doğal pH, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

4.4.2. 2,4-DKF'ün UV oksidasyonu

Yapılan deneme sonunda UV ışına altında 2,4-DKF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.44'te verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere UV oksidasyonunun özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliği yoktur. Yapılan denemede 30 dakikalık ışına altında 2,4-DKF'ün %48,17'si parçalanmış, KOİ için %9,59 ve TOK için %3,85'lik giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF giderim verimi %71,42'ye, KOİ giderim verimi %12,25'e ve TOK giderim verimi de %6,52'ye yükselmiştir. Yapılan toksisite test sonucuna göre UV oksidasyonunun toksisite giderimi üzerine bir etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır.

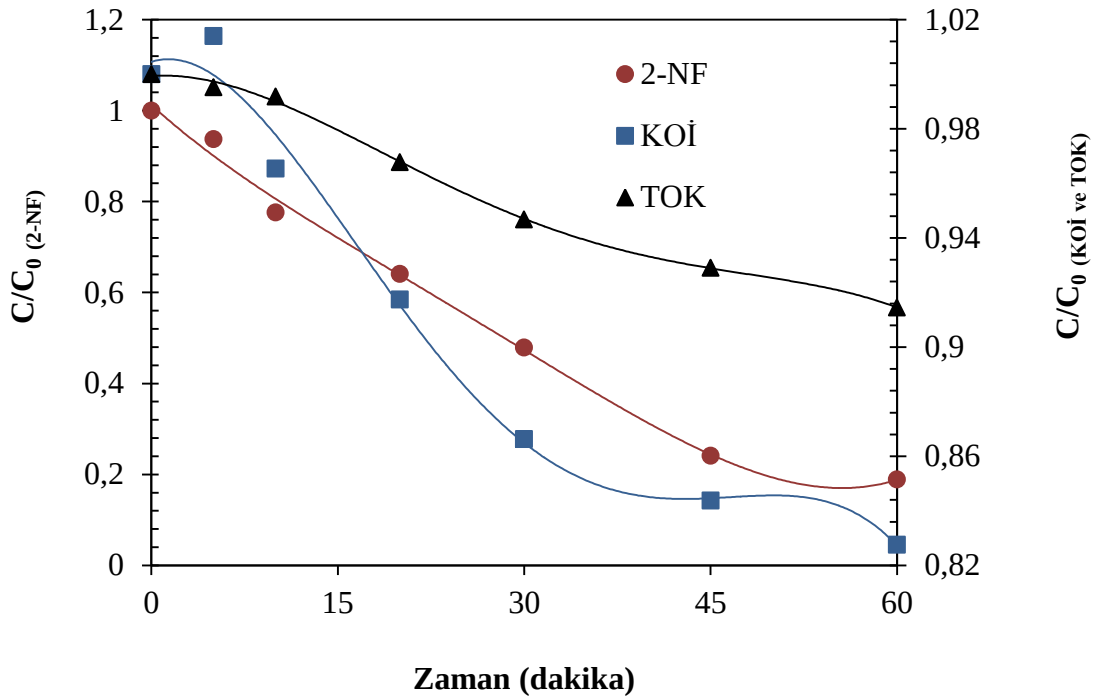


Şekil 4.44. 2,4-DKF'ün UV oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH= doğal pH, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

4.4.3. 2-NF'ün UV oksidasyonu

Yapılan deneme sonunda UV ışıma altında 2-NF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.45'te verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere UV oksidasyonunun özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliği yoktur. Yapılan denemede 30 dakikalık ışıma altında 2-NF'ün %52,12'si parçalanmış, KOİ için %13,38 ve TOK için %5,32'lik giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF giderim verimi %81,12'ye, KOİ giderim verimi %17,25'e ve TOK giderim verimi de %8,55'e yükselmiştir. Yapılan toksisite test sonucuna göre UV oksidasyonunun toksisite giderimi üzerine bir etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır.

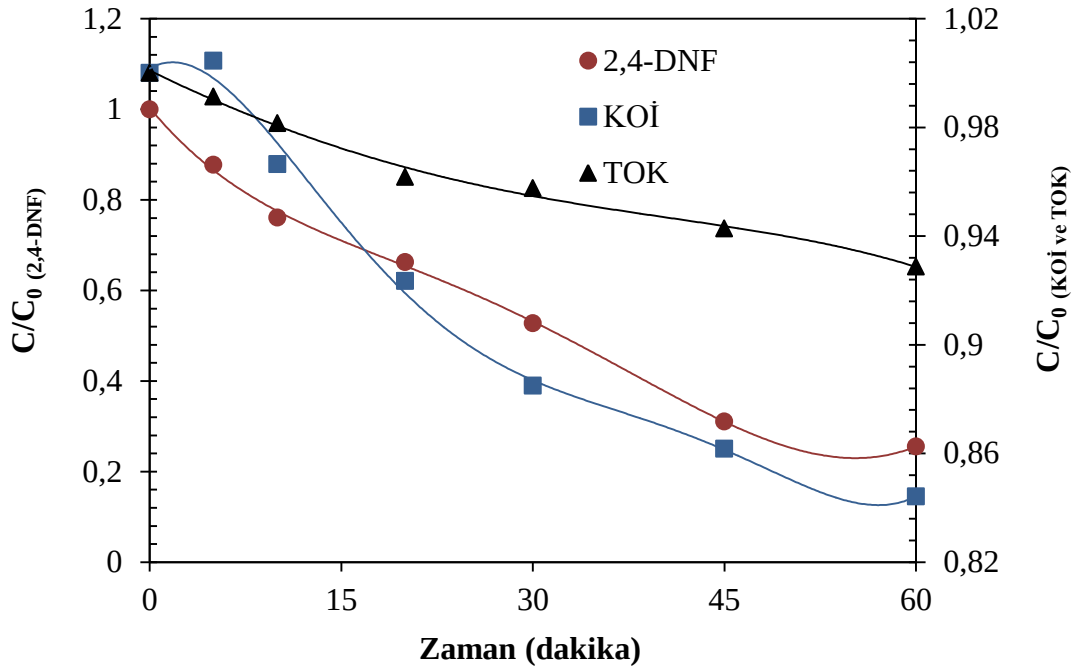


Şekil 4.45. 2-NF'ün UV oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH= doğal pH, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

4.4.4. 2,4-DNF'ün UV oksidasyonu

Yapılan deneme sonunda UV ışıma altında 2,4-DNF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.46'da verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere UV oksidasyonunun özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliği yoktur. Yapılan denemede 30 dakikalık ışıma altında 2,4-DNF'ün %47,24'ü parçalanmış, KOİ için %11,51 ve TOK için %4,24'lük giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF giderim verimi %74,44'e, KOİ giderim verimi %15,58'e ve TOK giderim verimi de %7,12'ye yükselmiştir. Yapılan toksisite test sonucuna göre UV oksidasyonunun toksisite giderimi üzerine bir etkisi olmadığı ortaya çıkmıştır.



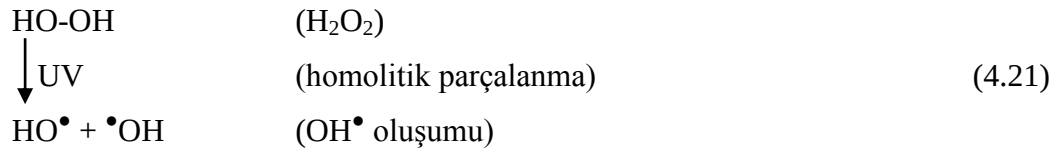
Şekil 4.46. 2,4-DNF'ün UV oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH= doğal pH, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

Literatürde aromatik halkaya klor atomları ilave edilmesiyle aromatik halkanın UV ışımasından elde edilen foton saldırısına karşı hassasiyetinin düştüğü bildirilmektedir. Fotokimyasal uygulamalar sırasında poliklorlanmış fenollerin elektronik olarak uyarılmış alanları oluşmakta, bu uyarılmış alanlarda klorofenoller molekül içi dönüşüme uğrayarak farklı elektron dağılımlarıyla kararlı alanlar oluşturmaktadır. Bu olaylar molekülün radikal veya moleküler ürünlere parçalanmasıyla sonuçlanmaktadır. Klor sayısı arttıkça uyarılmış alanların oluşumu güçleşmektedir (Benitez *et al.* 2000).

4.5. H_2O_2 /UV Oksidasyonu

UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır. H_2O_2 , 290 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı ile etkileşip ışııl bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini oluşturur. H_2O_2 'in UV ışıma altında homolitik parçalanma reaksiyonu Eşitlik (4.21)'de verilmiştir. Bu tepkime pH'ya, H_2O_2 konsantrasyonuna, UV ışıma süresi ve yoğunluğuna bağlıdır.

Alkali koşullarda H_2O_2 'nin ısı bozunması artmakta ayrıca UV ışıma süresi ve yoğunluğun artması da oksidasyon verimini arttırmaktadır. H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikalleri oluşması artmaktadır (Benitez *et al.* 2000).



H_2O_2 /UV oksidasyon prosesi 500 ml hacimli çözeltilerde yapılmıştır. 200 mg/L model kirletici içeren çözelti 1 litrelik beherlere konmuş, UV lamba, ışıma yapan ucu tamamen çözeltinin içinde kalacak şekilde daldırılmış, denemenin yapılacağı kap alüminyum folyo ile kaplanmış ve deneme sırasında oluşacak ısınmanın önüne geçilmesi amacıyla beher sabit sıcaklık sirkülatörüne bağlanmıştır. Beherlere Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozlamaları uygulanmış ve hemen UV lambanın güç kaynağı açılmıştır.

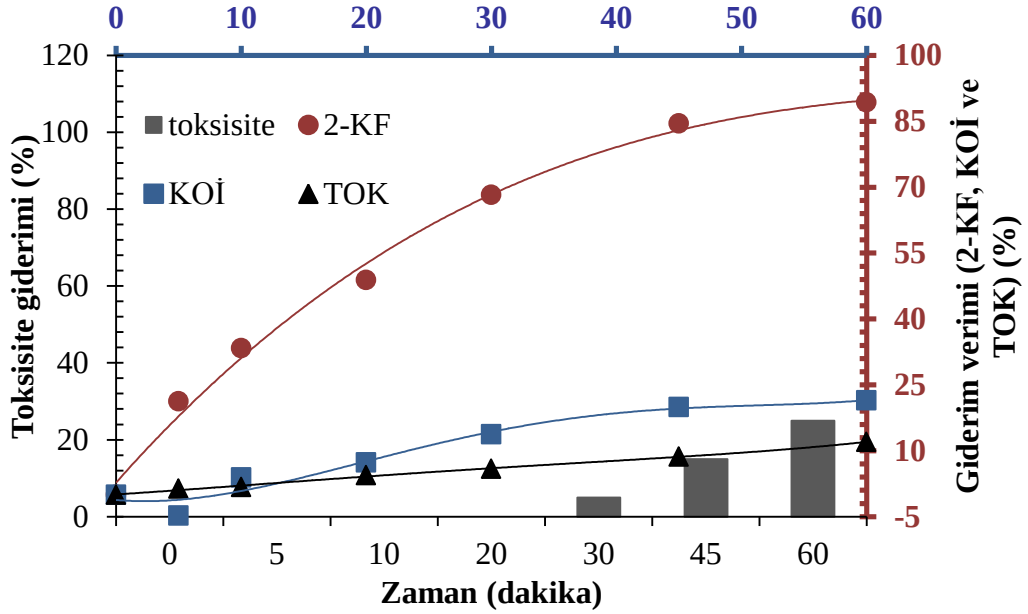
4.5.1. 2-KF'ün H_2O_2 /UV oksidasyonu

H_2O_2 /UV oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2-KF içeren çözeltiden elde edilen 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.47'de grafiğe aktarılmıştır.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-KF'ün %68,29'u parçalanmış, KOİ için %13,77, TOK için ise %5,89'luk giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %5 toksisite giderimi gerçekleşmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'de %89,29, KOİ'de %21,47, TOK'da %12,02 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %25'e yükselmiştir.

H_2O_2 prosesine UV ışıması dahil edildiğinde prosesin etkinliği oldukça yükselmektedir. 2-KF gideriminde H_2O_2 oksidasyonu denemelerinden elde edilen sonuçlarda 2-KF konsantrasyonu için yarılanma ömrü 43,43 dakika iken UV eklenmesiyle bu değer

17,46 dakikaya düşmüş 1.derece reaksiyon hız sabiti $0,01596 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0397 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.



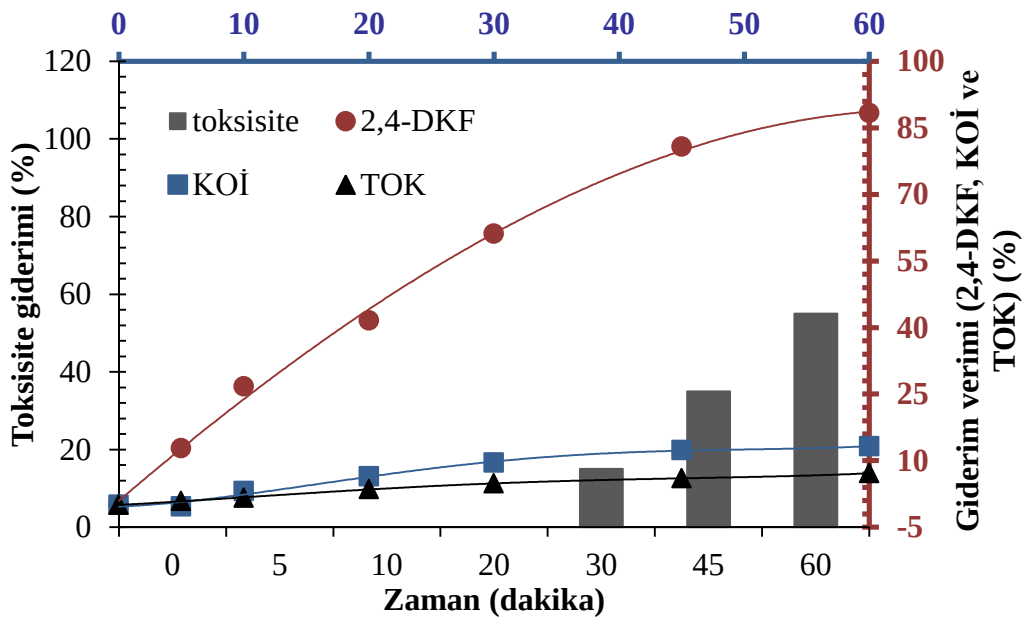
Şekil 4.47. 2-KF'nin $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=700 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=\text{doğal pH}$, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$, $\lambda=254 \text{ nm}$)

KOİ konsantrasyonunda ise yarılanma ömrü 380,17 dakikadan 98,84 dakikaya düşmüş 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,00013 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0005 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. UV ilavesinden sonra TOK konsantrasyonu yarılanma ömrü 1136,36 dakikadan 284,09 dakikaya düşmüş, 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,00005 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

4.5.2. 2,4-DKF'nin $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oksidasyonu

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2,4-DKF içeren çözeltilerden elde edilen 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.48'de grafiğe aktarılmıştır.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF'nin %61,18'i parçalanmış, KOİ için %9,55, TOK için ise %4,86'lık giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %15 toksisite giderimi gerçekleşmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'de %88,37, KOİ'de %13,24, TOK'da %7,15 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %55'e yükselmiştir.



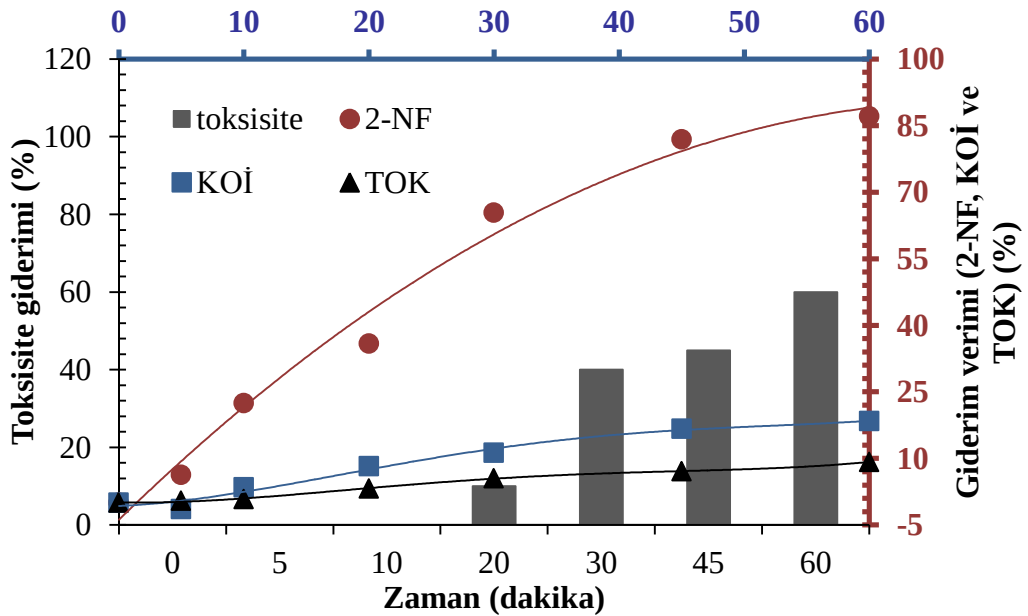
Şekil 4.48. 2,4-DKF'nin H_2O_2 /UV oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, pH= doğal pH, $T=20\pm 1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

2,4-DKF gideriminde H_2O_2 oksidasyonu denemelerinden elde edilen sonuçlarda 2,4-DKF konsantrasyonu için yarılanma ömrü 49,16 dakika iken UV eklenmesiyle bu değer 20,39 dakikaya düşmüş 1.derece reaksiyon hız sabiti $0,0141 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,034 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ konsantrasyonunda ise yarılanma ömrü 339,59 dakikadan 169,79 dakikaya düşmüş 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,0002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0004 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. UV ilavesinden sonra TOK konsantrasyonu yarılanma ömrü 1390,50 dakikadan 347,62 dakikaya düşmüş, 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,00005 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

4.5.3. 2-NF'ün H₂O₂/UV oksidasyonu

H₂O₂/UV oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2-NF içeren çözeltiden elde edilen 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.49'da grafiğe aktarılmıştır.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF'ün %65,42'si parçalanmış, KOİ için %11,27, TOK için ise %5,54'lük giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %40 toksisite giderimi gerçekleşmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'de %87,13, KOİ'de %18,42, TOK'da %9,23 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %60'a yükselmiştir.



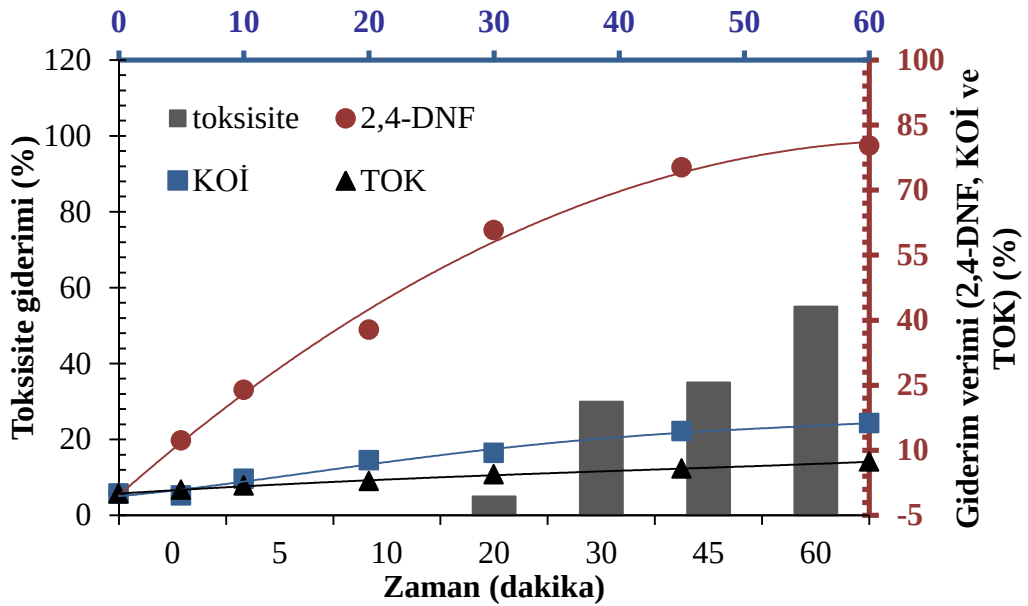
Şekil 4.49. 2-NF'ün H₂O₂/UV oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi (C₀=200 mg/L, [H₂O₂]=500 mg/L, pH= doğal pH, T=20±1°C, λ=254 nm)

2-NF gideriminde H₂O₂ oksidasyonu denemelerinden elde edilen sonuçlarda 2-NF konsantrasyonu için yarılanma ömrü 36,29 dakika iken UV eklenmesiyle bu değer 19,86 dakikaya düşmüş 1.derece reaksiyon hız sabiti 0,0191 dak⁻¹'den 0,0349 dak⁻¹'e

yükselmiştir. KOİ konsantrasyonunda ise yarılanma ömrü 347,49 dakikadan 115,83 dakikaya düşmüş 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,0002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0006 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. UV ilavesinden sonra TOK konsantrasyonu yarılanma ömrü 854,15 dakikadan 298,95 dakikaya düşmüş, 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,00007 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

4.5.4. 2,4-DNF'ün H_2O_2 /UV oksidasyonu

H_2O_2 /UV oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2,4-DNF içeren çözeltilerden elde edilen 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.50'de grafiğe aktarılmıştır. Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF'ün %60,75'i parçalanmış, KOİ için %9,36, TOK için ise %4,41'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %30 toksisite giderimi gerçekleşmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'de %80,27, KOİ'de %16,21, TOK'da %7,35 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %55'e yükselmiştir.



Şekil 4.50. 2,4-DNF'ün H_2O_2 /UV oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=200 \text{ mg/L}$, pH= doğal pH, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$, $\lambda=254 \text{ nm}$)

2,4-DNF gideriminde H₂O₂ oksidasyonu denemelerinden elde edilen sonuçlarda 2,4-DNF konsantrasyonu için yarılanma ömrü 42,52 dakika iken UV eklenmesiyle bu değer 23,03 dakikaya düşmüş 1.derece reaksiyon hız sabiti 0,0163 dak⁻¹'den 0,0301 dak⁻¹'e yükselmiştir. KOİ konsantrasyonunda ise yarılanma ömrü 383,33 dakikadan 143,75 dakikaya düşmüş 2.derece reaksiyon hız sabiti de 0,0003 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0008 mM⁻¹.dak⁻¹'e yükselmiştir. UV ilavesinden sonra TOK konsantrasyonu yarılanma ömrü 1176,47 dakikadan 392,16 dakikaya düşmüş, 2.derece reaksiyon hız sabiti de 0,0001 mM-1.dak-1'den 0,0003 mM-1.dak⁻¹'e yükselmiştir.

Ghaly *et al.* (2001) tarafından 4-klorofenolün farklı ileri oksidasyon prosesleriyle parçalanması amacıyla yürütülen bir çalışmada UV/H₂O₂ prosesinin direk fotolizle mukayesesi yapılmış, oldukça yüksek verimler elde edildiği gözlenmiş ve 4-klorofenolün parçalanmasından sorumlu olan türün H₂O₂'in direk fotolizi sonucu oluşan OH[•] radikalleri olduğu sonucuna varılmıştır. Benitez *et al.* (2000) tarafından yürütülen bir diğer çalışmada ise 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,6-triklorofenol ve 2,3,4,6-tetraklorofenol farklı ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak oksitlenmiş ve H₂O₂/UV oksidasyonunun kullanıldığı 30 dakikalık reaksiyon sonunda %74 oranında 2,4-diklorofenol giderimi elde edilmiştir. UV ışımaya H₂O₂ eklendiğinde prosesin etkinliğinin oldukça yükseldiği ve yarılanma ömürlerinin kısaldığı ortaya çıkmıştır.

4.6. Foto-Fenton Oksidasyonu

Organik kirleticilerin Fenton ve Fenton-benzeri sistemlerle parçalanma hızı UV-VIS ışımasıyla güçlü bir şekilde arttırılmıştır. Bu durum fenton prosesinin dalga boyu 300 nm'nin üzerinde olan UV-VIS ışımasından elde ettiği bir avantajdır. Bu şartlarda, Fe(II) üretimini sağlayan Fe(III) kompleksleri;



reaksiyonunu oluşturur ve devamında H_2O_2 varlığından dolayı Fenton reaksiyonları meydana gelir (Eşitlik 4.1-4.3).

Bu prosesler pek çok araştırmacı tarafından incelenmesine rağmen endüstriyel uygulamalarına dair çok kısıtlı veriler bulunmaktadır. Bu durum Fenton prosesine ait pH kontrolünün çok sıkı yapılması gerekliliği ve reaksiyonlar sonunda uzaklaştırılması gereken büyük miktarda çamur oluşmasından dolayı çok ta şaşırtıcı değildir (Andreozzi *et al.* 1999).

Fenton reaksiyonu H_2O_2 'nin bozunmasına Fe^{+2} 'nin katalitik etkisi temeline dayanır.



Oksidasyonun ilk adımı Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e dönüşmesi ve $OH^\bullet$ radikallerinin üretimidir. Karanlıkta Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e tam dönüşmesinden sonra reaksiyon yavaşlar. Oksidantların kaybolmasından sonra daha fazla Fe^{+2} tükenmez. UV varlığında, Fe^{+3} fotolitik olarak kullanılır ve Fe^{+2} iyonları yeniden oluşturulabilir ve geri reaksiyon oluşur. Asidik şartlarda (pH=3) reaksiyon Eşitlik 4.23'teki gibidir (Güyer 2003):

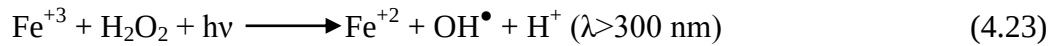
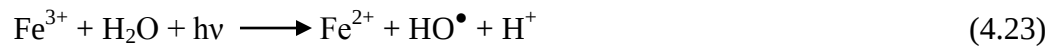


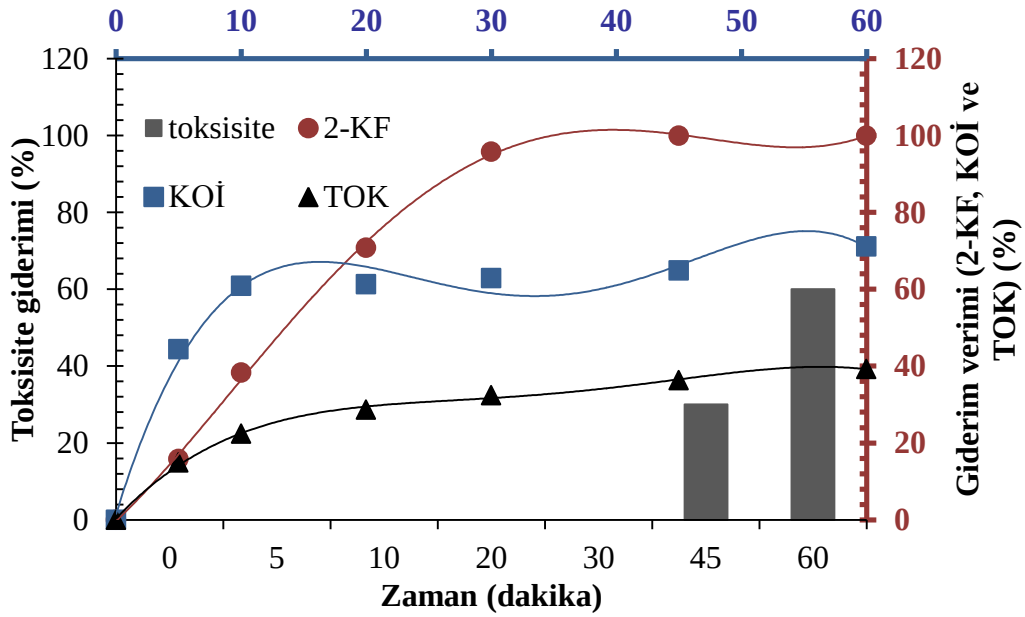
Foto-Fenton prosesinde de Fenton prosesine benzer olarak (Eşitlik 4.1, 4.2 ve 4.3) $OH^\bullet$ radikalleri oluşmakta, ayrıca bu reaksiyonlara ek olarak ta H_2O_2 'in fotolizi ve Fe^{+3} 'ün UV ışımasıyla Fe^{+2} 'ye indirgenmesi reaksiyonları oluşmakta ve dolayısıyla $OH^\bullet$ radikali oluşturma potansiyeli artmaktadır.



Denemede UV/H₂O₂ oksidasyonunda kullanılan deney düzeneği kullanılmış, 200 mg/L model kirletici içeren çözeltiye önce Fenton prosesinde belirlenen optimum Fe²⁺ dozu eklenmiş, ardından optimum H₂O₂ dozu eklenmiş ve hemen UV güç kaynağı açılmıştır.

4.6.1. 2-KF'ün Foto-Fenton oksidasyonu

Foto-Fenton oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2-KF içeren çözeltiden elde edilen 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.51'de grafiğe aktarılmıştır.



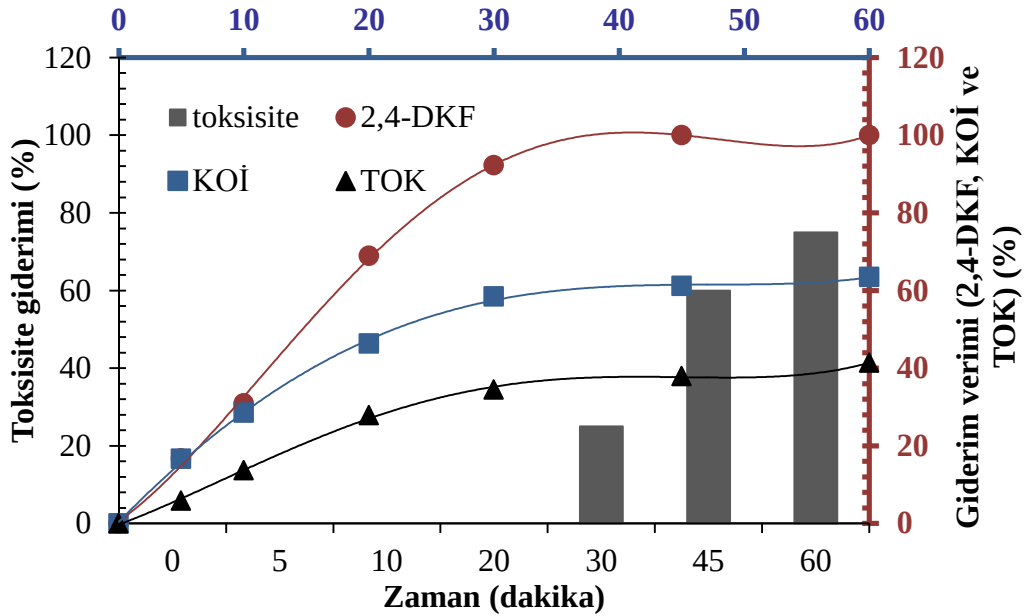
Şekil 4.51. 2-KF'ün Foto-Fenton oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, $[Fe^{2+}]=50$ mg/L, pH=2,56 (doğal pH), $T=20\pm1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-KF'ün %95,83'ü parçalanmış, KOİ için %62,91, TOK için ise %32,45'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında 30 dakikalık denemede herhangi bir toksisite giderimi gözlenmemiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-

KF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %71,12, TOK'da %39,21 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %60'a yükselmiştir.

4.6.2. 2,4-DKF'ün Foto-Fenton oksidasyonu

Foto-Fenton oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2,4-DKF içeren çözeltilerden elde edilen 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.52'de grafiğe aktarılmıştır.

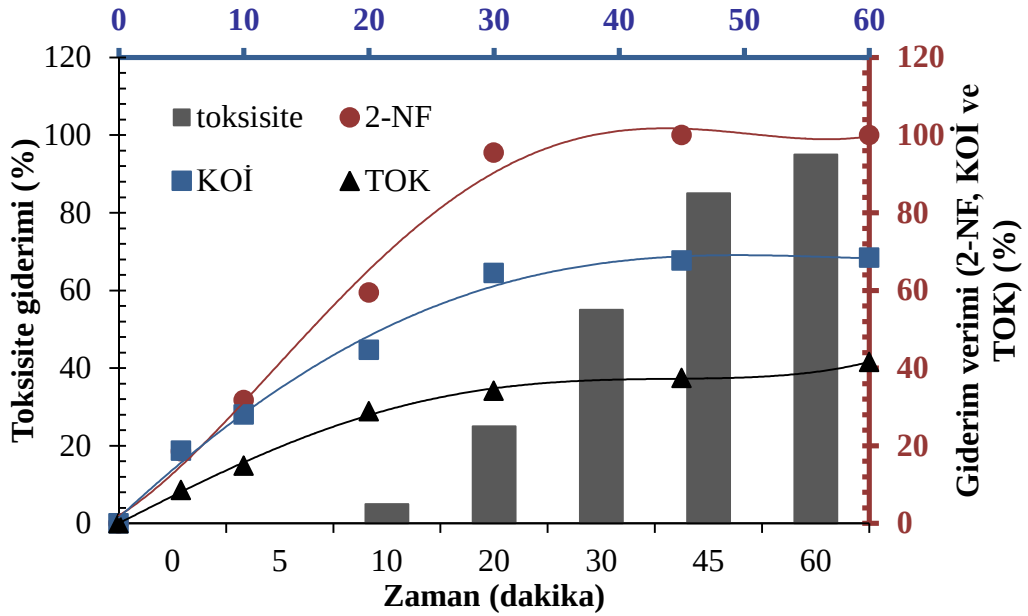


Şekil 4.52. 2,4-DKF'ün Foto-Fenton oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+2}]=35$ mg/L, pH=2,77 (doğal pH), $T=20\pm1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF'ün %92,23'ü parçalanmış, KOİ için %58,43, TOK için ise %34,47'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %25 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %63,43, TOK'da %41,36 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %75'e yükselmiştir.

4.6.3. 2-NF'ün Foto-Fenton oksidasyonu

Foto-Fenton oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2-NF içeren çözeltilerden elde edilen 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.53'te grafiğe aktarılmıştır.

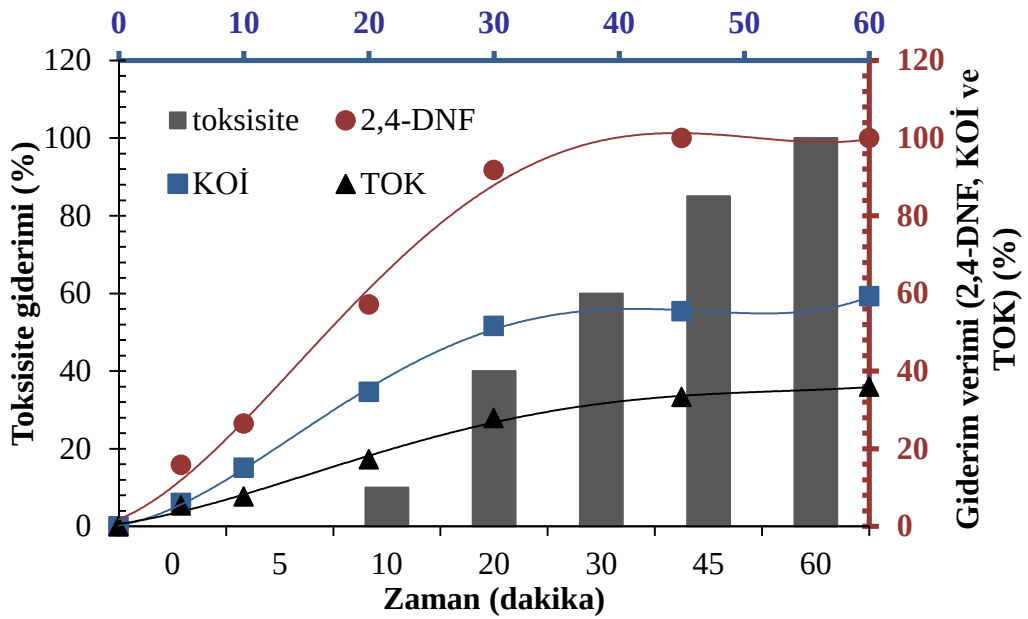


Şekil 4.53. 2-NF'ün Foto-Fenton oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH=2,59 (doğal pH), $T=20\pm1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF'ün %95,44'ü parçalanmış, KOİ için %64,44, TOK için ise %34,15'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %55 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %68,46, TOK'da %41,55 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %95'e yükselmiştir.

4.6.4. 2,4-DNF'ün Foto-Fenton oksidasyonu

Foto-Fenton oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2,4-DNF içeren çözeltilerden elde edilen 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.54'te grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 4.54. 2,4-DNF'ün Foto-Fenton oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, pH=2,89 (doğal pH), $T=20\pm1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

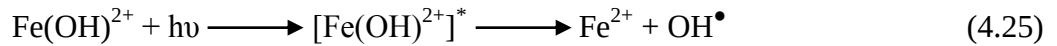
Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF'ün %91,72'si parçalanmış, KOİ için %51,62, TOK için ise %27,82'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %60 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %59,23, TOK'da %35,94 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

Benitez *et al.* (2000) tarafından klorofenollerin ileri oksidasyonunu araştırıldığı bir çalışmada Foto-Fenton prosesinin; UV'nin, UV/H₂O₂ veya Fenton'un tek başına

kullanıldığı proseslerden daha etkili olduğunu göztermişlerdir. Bu durumun oksidasyon sırasında oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin; hem H_2O_2 'nin fotolizi, hem de Fenton reaksiyonları sonucu oluşumundan meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Ancak çalışmada yapılan denemelerde Foto-Fenton prosesinin Fenton'dan daha etkili olmadığı ortaya çıkmıştır. Bu durumun bu proses için yüksek miktardaki H_2O_2 'in oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikallerini tutmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.7. Foto-Fenton-benzeri Oksidasyonu

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları, Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton) ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton-benzeri) reaktanları ile organik kirleticilerin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli derecede arttırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle Eşitlik 4.25'te görüldüğü üzere daha fazla $\text{OH}^\bullet$ 'nin oluşması, fotokimyasal olarak Fe^{2+} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{3+} 'e yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır (Alaton ve Gürses 2004).

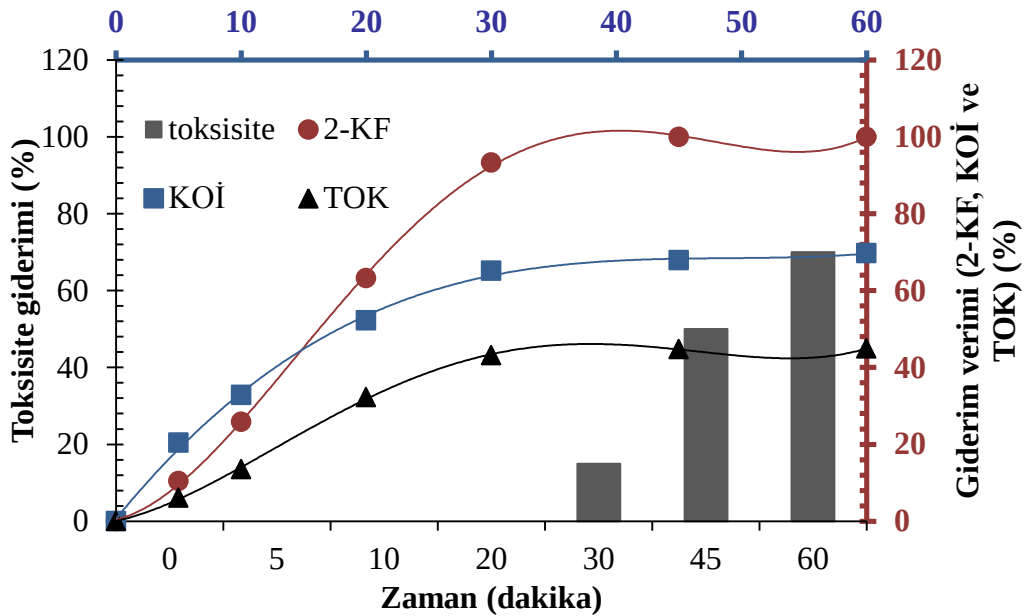


Daneshvar *et al.* (2007) tarafından yapılan bir çalışmada $\text{Fe}(\text{III})$ konsantrasyon artışının AO7 giderim verimini %100'e kadar arttırdığı ortaya çıkmıştır. Bu durum $\text{Fe}(\text{III})$ varlığında $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin artışıyla açıklanmaktadır. Ancak yüksek $\text{Fe}(\text{III})$ konsantrasyonlarında fotooksidasyon prosesi sırasında kahverengi bir bulanıklılık oluşmakta ve proses için gerekli olan UV ışığının absorpsiyonunu engellemektedir. Ayrıca oluşan yüksek miktarda $\text{Fe}(\text{II})$ de $\text{OH}^\bullet$ radikallerini tüketmekte ve neticede hem $\text{OH}^\bullet$ radikal miktarı ve hem de boya giderme verimi düşmektedir (Daneshvar *et al.* 2007).

Denemede Foto-Fenton oksidasyonunda kullanılan deney düzeneği kullanılmış, 200 mg/L model kirletici içeren çözeltiye önce Fenton-benzeri prosesinde belirlenen optimum Fe^{+3} dozu eklenmiş, ardından optimum H_2O_2 dozu eklenmiş ve hemen UV güç kaynağı açılmıştır.

4.7.1. 2-KF'ün Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu

Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2-KF içeren çözeltiden elde edilen 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.55'te grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 4.55. Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda KOİ, 2-KF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=700$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-KF'ün %93,29'u parçalanmış, KOİ için %65,15, TOK için ise %43,19'luk giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %15 giderim verimi elde edilmiş,

reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %69,70, TOK'da %44,92 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %70'e yükselmiştir.

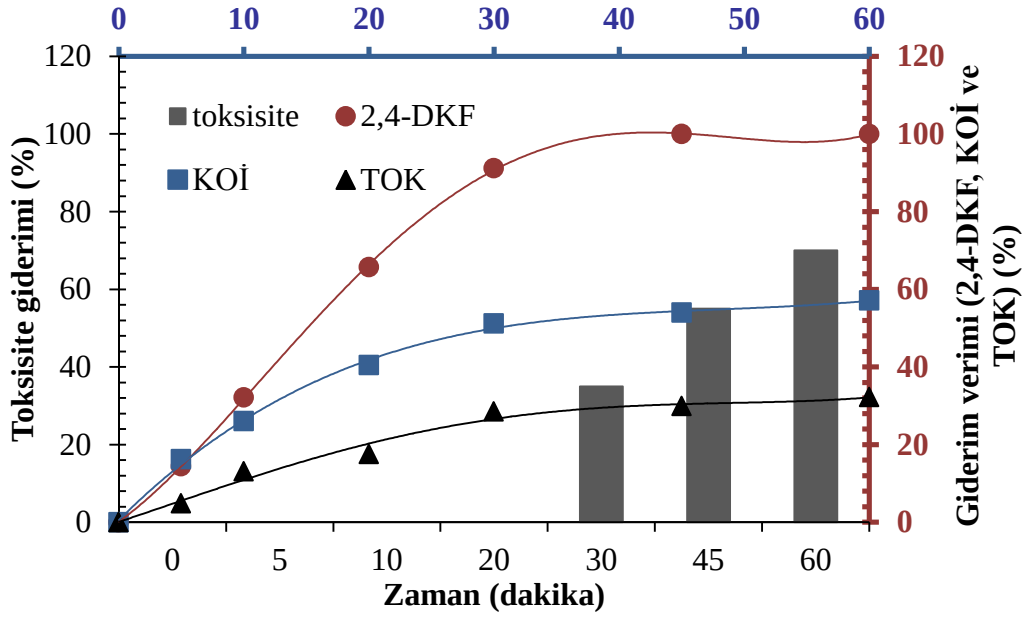
2-KF'ün Foto-Fenton oksidasyonu sonucu 2-KF yarılanma ömrü 14,93 dakika iken bu değer Foto-Fenton-benzeri'nde 16,17 dakikaya yükselmiş, sıfırıncı derece reaksiyon hız sabiti de $0,0521 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,0481 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ gideriminde ise Foto-Fenton-benzeri Foto-Fenton'dan daha etkili bulunmuş, yarılanma ömrü 9,15 dakikadan 8,38'e düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,0054 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0059 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK gideriminde de tıpkı 2-KF de olduğu gibi Foto-Fenton'un daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yarılanma ömrü Foto-Fenton'da 29,90 dakika iken Foto-Fenton-benzeri'nde 37,07 dakikaya yükselmiştir.

4.7.2. 2,4-DKF'ün Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu

Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2,4-DKF içeren çözeltiden elde edilen 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.56'da grafiğe aktarılmıştır.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF'ün %91,22'si parçalanmış, KOİ için %51,17, TOK için ise %28,48'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %35 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %57,13, TOK'da %32,24 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %70'e yükselmiştir.

2,4-DKF'ün Foto-Fenton oksidasyonu sonucu 2,4-DKF yarılanma ömrü 15,69 dakika iken bu değer Foto-Fenton-benzeri'nde çok az bir farkla 15,98 dakikaya yükselmiş, sıfırıncı derece reaksiyon hız sabiti de $0,0391 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,0384 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e düşmüştür.



Şekil 4.56. Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda KOİ, 2,4-DKF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, $T=20\pm1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

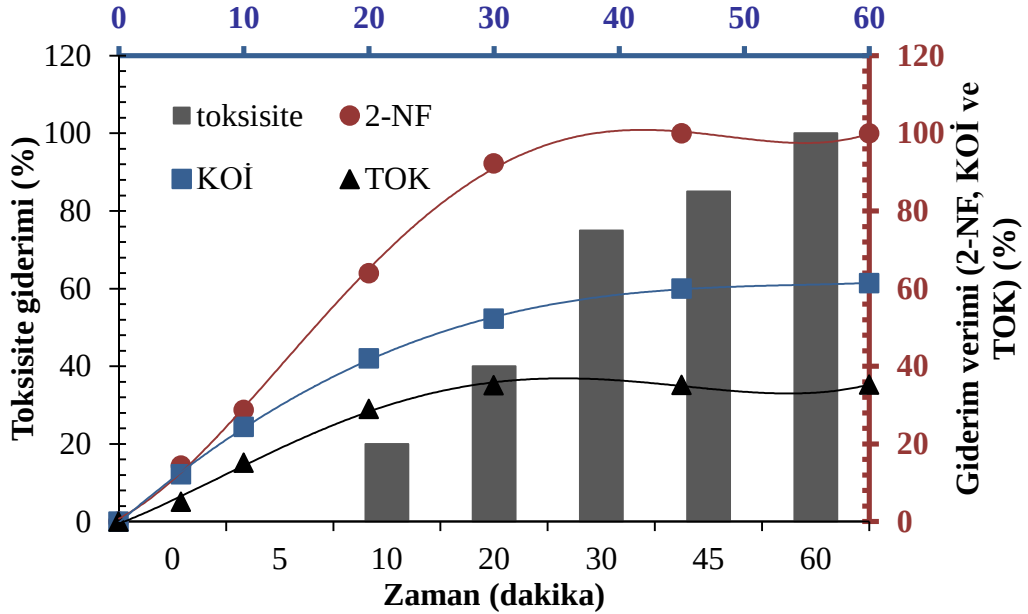
KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 10,95 dakikadan 14,45'e yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,0062 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0047 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK gideriminde de Foto-Fenton'un daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yarılanma ömrü Foto-Fenton'da 27,81 dakika iken Foto-Fenton-benzeri'nde 63,01 dakikaya yükselmiştir.

4.7.3. 2-NF'ün Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu

Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2-NF içeren çözeltiden elde edilen 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.57'de grafiğe aktarılmıştır.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF'ün %92,22'si parçalanmış, KOİ için %52,27, TOK için ise %35,09'luk giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %75 giderim verimi elde edilmiş,

reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %61,43, TOK'da %35,25 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.



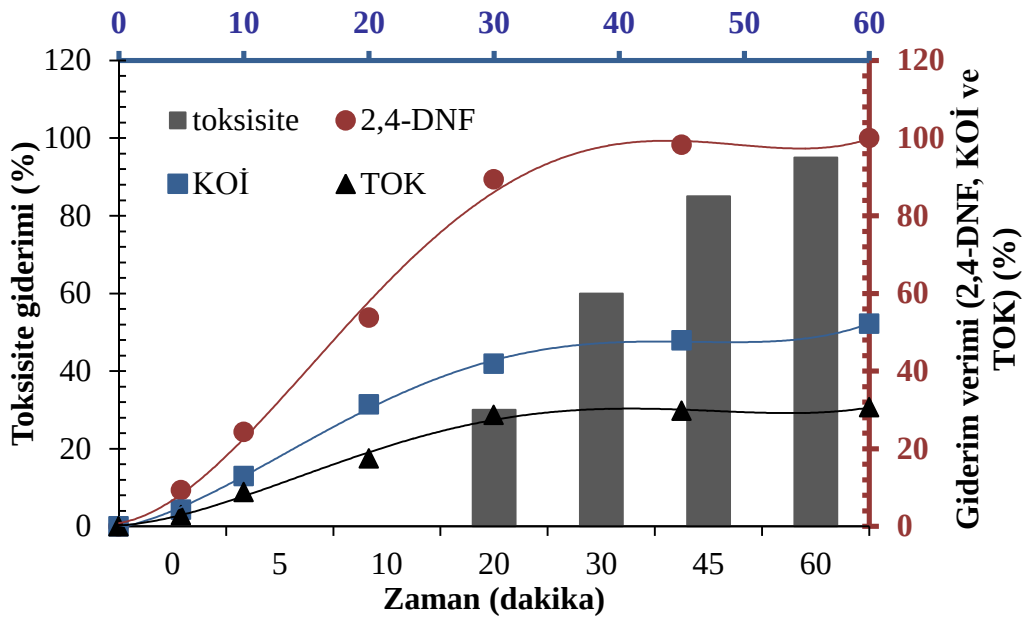
Şekil 4.57. Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda KOİ, 2-NF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, pH=4, $T=20\pm1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

2-NF'ün Foto-Fenton oksidasyonu sonucu 2-NF yarılanma ömrü 15,97 dakika iken bu değer Foto-Fenton-benzeri'nde çok az bir farkla 16,19 dakikaya yükselmiş, sıfırıncı derece reaksiyon hız sabiti de $0,045 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,0444 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e düşmüştür.

KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 9,39 dakikadan 13,90'a yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,0074 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,005 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK gideriminde de Foto-Fenton'un daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yarılanma ömrü Foto-Fenton'da 27,18 dakika iken Foto-Fenton-benzeri'nde 45,60 dakikaya yükselmiştir.

4.7.4. 2,4-DNF'ün Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu

Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesi uygulanmış 200 mg/L 2,4-DNF içeren çözeltiden elde edilen 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.58'de grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 4.58. Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda KOİ, 2,4-DNF, TOK giderim verimlerinin ve toksisitenin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, pH=3,44 (doğal pH), $T=20\pm1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF'ün %89,40'ı parçalanmış, KOİ için %41,88, TOK için ise %28,65'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %60 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %52,21, TOK'da %30,69 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %95'e yükselmiştir.

2,4-DNF'ün Foto-Fenton oksidasyonu sonucu 2,4-DNF yarılanma ömrü 16,82 dakika iken bu değer Foto-Fenton-benzeri'nde çok az bir farkla 17,63 dakikaya yükselmiş,

sıfırıncı derece reaksiyon hız sabiti de 0,0323 mM.dak⁻¹'den 0,0308 mM.dak⁻¹'e düşmüştür. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 15,97 dakikadan 22,12'ye yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti 0,0072 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0052 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK gideriminde de Foto-Fenton'un daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yarılanma ömrü Foto-Fenton'da 42,02 dakika iken Foto-Fenton-benzeri'nde 66,01 dakikaya yükselmiştir.

Foto-Fenton-benzeri de Foto-Fenton gibi Fenton-benzeri'nden daha düşük verim göstermiştir. Burada da prosesin daha etkin sonuçlar verebilmesi için OH[•] radikalini tüketen H₂O₂ miktarının daha düşük tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Abo-Farha (2010) tarafından yapılan bir çalışmada Acid Orange 8 ve Acid Red 17 tekstil boyalarının farklı ileri oksidasyon prosesleriyle oksidasyonları incelenmiştir. Çalışma Foto-Fenton-benzeri prosesinin Fenton-benzeri'nden çok az farkla daha etkili olduğunu göstermiştir. Bir saatlik reaksiyon sonunda benzer sonuçlar elde edilse de (Fenton-benzeri için %96, Foto-Fenton-benzeri için %96,5) özellikle reaksiyonun ilk anlarından itibaren Foto-Fenton-benzeri'nin daha hızlı sonuç verdiği gözlenmiştir. Fenton-benzeri'nde %90 verime 27. dakikada ulaşılmış, Foto-Fenton-benzeri'nde ise 15 dakika sonunda %90 verim elde edilmiştir. Ancak bu reaksiyonlarda en önemli rolün H₂O₂ dozajına ait olduğu ve optimum bir doz belirlenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu tez çalışmasında Foto-Fenton ve Foto-Fenton-benzeri için H₂O₂ dozajı çalışılmamış, Fenton'da belirlenen dozlamayla devam edilmiştir. Dozaj düşürüldüğünde verimin daha da yükseleceği literatürle desteklenmektedir. Bunun dışında çalışılan pH, demir dozu ve elde edilen sonuçlar literatürle uyum göstermektedir. Özellikle reaksiyon sürelerinin kısalığı da literatürle uyumlu bir şekilde dikkat çekicidir. Garrido-Ramírez *et al.* (2010) tarafından hazırlanan bir derlemede de Foto-Fenton ve Foto-Fenton-benzeri proseslerinin ışımalı olmayan Fenton ve Fenton-benzeri prosesleriyle kıyaslandığında daha etkili olduğu, ancak kullanılan UV lambanın güç tüketiminden dolayı maliyetinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Yine bu makalede Foto-Fenton proseslerinde en önemli noktanın tüm katalizörlere ışığın ulaşması olduğu dile getirilmiştir.

4.8. Fotokatalitik Oksidasyon

Fotokatalitik oksidasyon biliminin arkasında 1905 yılında bir ışın fotonunun bir metal oksiti aktifleştirdiğini gösteren Einstein'ın izleri bulunmaktadır. Fotokatalitik oksidasyonun o zamandan bugüne gelişimi sayesinde bu proses foton enerjisini kullanarak insan sağlığına ve çevreye zarar veren pek çok toksik organik bileşiğin parçalanmasını sağlamaktadır.

Fotokatalitik oksidasyonun anahtarı fotokatalizördür. Bir fotokatalizör UV ışığının çeşitli dalga boylarına maruz kaldığında oldukça yüksek reaktivite kazanan kimyasal bir bileşiktir. Hidrokarbonlar, klorlanmış solventler, alkoller, ketonlar ve aromatik bileşikler gibi organik kirleticilerin varlığında aktif fotokatalizör kirleticilerin kimyasal bağlarına saldırır ve bu kirleticileri H_2O ve CO_2 gibi doğaya zararsız bileşenlere çevirir.

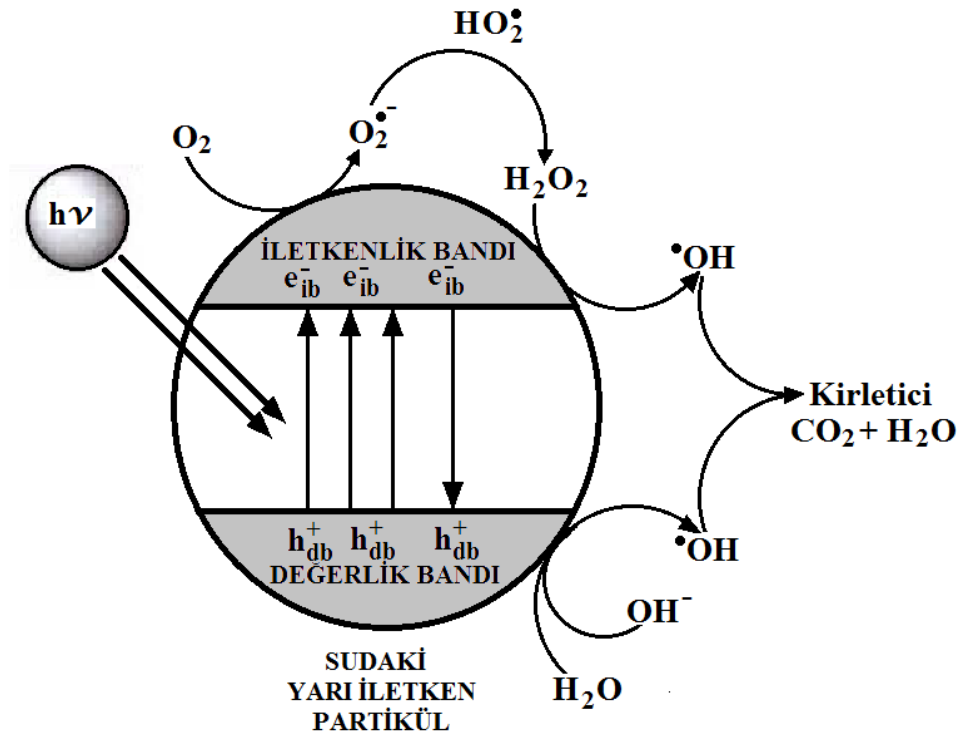
Fotokatalitik sistemler toksik karbonmonoksiti oda sıcaklığında zararsız karbondioksit dönüştürme yeteneğine sahiptirler. Bu büyük bir gelişmedir çünkü karbonmonoksit genellikle hasta bina sendromu (HBS) (sick-building syndrome/SBS) olarak adlandırılan bir hastalığa neden olmakta ve herhangi bir absorpsiyon materyaliyle havadan uzaklaştırılamamaktadır.

Çeşitli nedenlerden dolayı fotokatalitik oksidasyon prosesi iç ortam hava kalitesi uygulamalarında kullanılmaktadır. Kirleticiler, özellikle uçucu organik bileşikler yüzeylere absorplanmakta ve bir indirgenme reaksiyonu tarafından parçalanmaktadır. Havadaki veya bir odanın yüzeyindeki uçucu organik bileşikler oksidasyon reaksiyonu ile parçalanmakta ve CO_2 ve H_2O buharına dönüşmektedir. Böylelikle basit bir faz değişimi ile kirleticilerin konsantrasyonuna hale getirilmesinden önce fotokatalitik oksidasyon reaksiyonu ile havanın mutlak toksisitesi azaltılmaktadır.

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok kirletici ve toksik maddenin bozunmasında önemli bir

yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. $\text{OH}^\bullet$ radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır.

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Bugüne kadar fotokatalitik bozunma prosesi için TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde fotokatalizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.59. Fotokatalizin genel mekanizması

Bir UV ışığına maruz kalmış yarı iletkende meydana gelen değişimler Şekil 4.59’da verilmiştir. Yarı iletkenlerin molekül orbitalleri band yapısındadır. Elektronlarla dolu olan düşük enerjili bölgelere değerlik bandı, tümüyle boş ya da elektronlarla kısmen dolu olan yüksek enerjili bölgelere ise iletkenlik bandı denir. Bu iki band arasında enerji aralığı adı verilen bir bölge bulunmaktadır. Bir yarı iletken de değerlik bandı küçük bir boş yük bölgesi ile iletkenlik bandından ayrıldığından elektronlar kolayca iletkenlik

bandına uyarılabilir. Elektronların iletkenlik bandına uyarılması için gerekli minimum enerjiye eşik enerjisi denir. Bir yarı iletken eşik enerjisine eşit ya da daha büyük bir enerji ile uyarıldığında elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçerler. Böylece değerlik bandında boşluklar oluşur. Yarı iletkenlerde elektron (e^-) ve boşluk (h^+) çiftleri meydana gelir. Sonuçta iletkenlik her iki bandta da sağlanmış olur. Oluşan e^- - h^+ çiftlerinden bazıları tekrar birleşebilir. Bazıları da yüzeyde H_2O , O_2 ve OH^- gibi maddelerle reaksiyona girerek $OH^\bullet$ radikallerini oluşturur (Turhan 2006).

UV ışınmasına maruz kalmış yarı iletkenlerdeki değerlik bandı boşlukları oksitleyici, iletkenlik bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler. Yarı iletkenlerde $OH^\bullet$ radikali oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Değerlik bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu yoluyla;



2. $O_2^{\bullet-}$ 'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletkenlik bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($O_2^{\bullet-}$) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda $O_2^{\bullet-}$ ile H^+ reaksiyonundan perhidroksil radikali ($HO_2^\bullet$) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H₂O₂'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması sonucu OH[•] meydana gelmektedir. H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH[•] meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır (Arslan 2007).

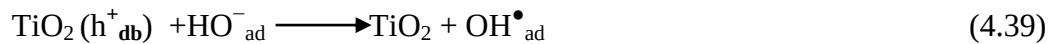
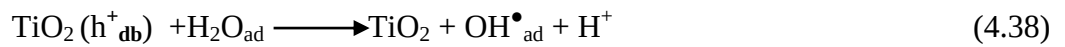


Fotokatalizör olarak TiO₂ uyarılmasıyla OH[•] radikal oluşumunda ilk adım TiO₂ üzerinde, bir ışık kaynağı ($\lambda < 390$ nm) tarafından uyarılmasıyla bir hücre (h⁺)/elektron (e⁻) çiftinin oluşmasıdır (4.37).

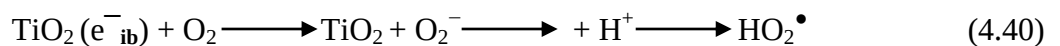


Denklemden h⁺_{db} değerlik bandındaki hücre, e⁻_{ib} ise iletkenlik bandındaki elektrondur.

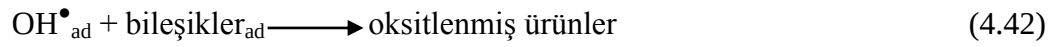
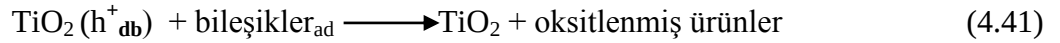
Uyarılan yüzey üzerindeki değerlik bandındaki hücre tarafından adsorplanan suyun (4.38) veya hidroksil iyonlarının (4.39) oksidasyonu hidroksil radikallerini oluşturur.



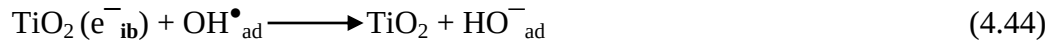
Katalizör yüzeyinde oksijen veya diğer elektron alıcılar (H₂O₂, Na₂S₂O₈ gibi) indirgenir (4.40).



Adsorplanan bileşiklerin parçalanması ya katalitik yüzeyde direkt oksidasyon (4.41) yada hidroksil radikalleri ile oksidasyonla gerçekleşir (4.42).



h^+/e^- çiftinin direkt yeniden birleşmesi (rekombinasyon) (4.43) ve iletkenlik band elektronları tarafında adsorplanan hidroksil radikallerinin indirgenmesi (4.44) bu metodun düşük kuantum verimine sebep olmaktadır.



TiO_2 'e Al, Nb gibi farklı materyallerin eklenmesi uyarılmış fotokatalizör yüzeyi üzerinde daha fazla hücre açılmasını sağlayabilir ve bu da yukarıda bahsi geçen üçüncü problemin çözülmesine yardımcı olabilir (Bauer *et al.* 1999).

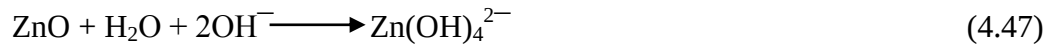
Çevredeki zararlı ve toksik bileşiklerin giderimi için son zamanlarda organik maddelerin fotokatalitik oksidasyonlarında yarı iletken materyallerin organik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan geleneksel metotlarla mukayese edildiğinde başarıyla kullanıldığı ispat edilmiştir. Şu ana kadar TiO_2 , ZnO, CdS, WO_3 gibi pek çok yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmıştır. TiO_2 bunlar arasında yüksek fotokatalitik etkisi, fotokimyasal kararlılığı, toksik olmayan doğası ve düşük maliyeti dolayısıyla en geniş kullanım alanına sahip olandır. TiO_2 ile benzer band hücrelerine sahip bir yarı iletken olan ZnO, TiO_2 'in aksine çok fazla araştırılmamıştır. Öyleki ZnO TiO_2 ile mukayese edildiğinde güneş spektrumunun büyük kısmını ve daha yüksek ışık kuantumunu absorblamaktadır.

ZnO'in fotokatalitik davranışlarında pH önemli bir faktördür. Ancak ne yazık ki yalnızca elektrostatik açıklamalar ZnO'in pH'nın bir fonksiyonu olarak fotokatalitik davranışının net bir şekilde açıklamasını yapamamaktadır. Diğer yardımcı etkiler de dikkate alınmalıdır. Örneğin ZnO kendi kendine oksidasyon ile fotokorozyona

uğrayabilir (4.45). ZnO tozu kısmen pH'daki düşüşle çözünme eğilimi göstermektedir (4.46).



ZnO yüksek alkali ortamlarda aşağıdaki reaksiyon uyarınca bozunur;



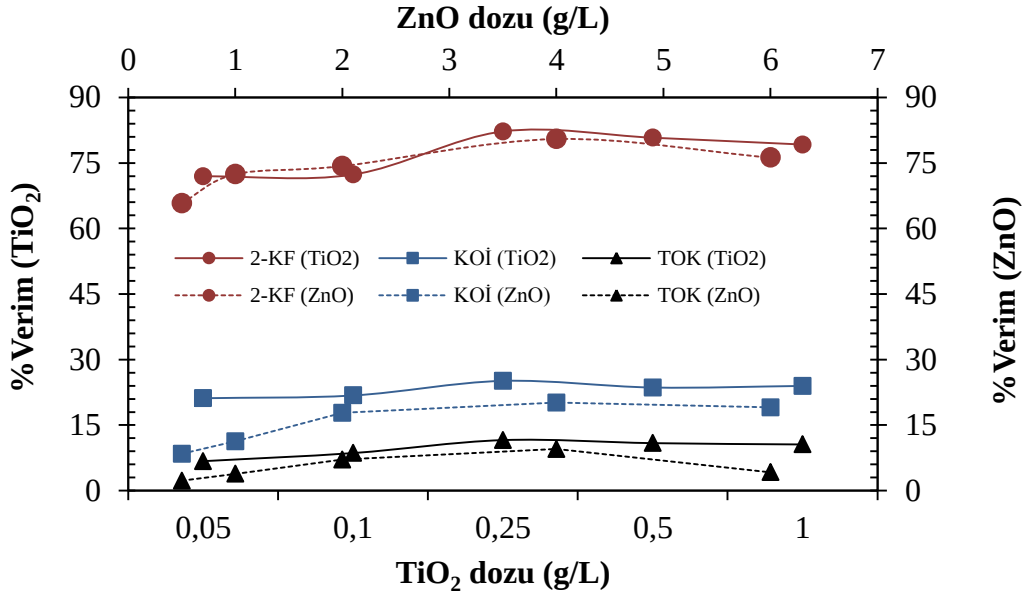
Böylece ZnO'nin fotokatalitik aktivitesi aşırı düşük ve yüksek pH'larda azalmaktadır. Bu durum ya katalizörlerin asidik/fotokimyasal korozyonundan (4.45, 4.46) yada alkali şartlarda meydana gelen bozunmadan (4.47) kaynaklanmaktadır (Daneshvar *et al.* 2007).

Kullanılan değişik yarı iletkenler arasında TiO_2 ve ZnO yüksek fotoelektrik hassasiyetleri, stabiliteleri ve büyük band deliklerinden dolayı çeşitli çevre kirleticilerinin parçalanması için etkili fotokatalizörler olarak bilinmektedir. Bu nedenle fotokatalitik oksidasyon prosesinde geleneksel katalizörlerden literatürde en yüksek verim gösteren bu iki katalizör seçilmiştir. Denemelerde UV oksidasyonunda kullanılan deney düzeneği kullanılmış, öncelikle farklı katalizör dozları denenmiş ve en yüksek verimin elde edildiği katalizör dozuyla denelemelere devam edilmiştir. Ayrıca bu denemenin ardından TiO_2 ve ZnO'e alternatif olarak tetrafenilporfin (TPP) ve metal kompleksleri de aynı proseslerde mukayese edilebilecek şekilde çalışılmıştır.

4.8.1. 2-KF'ün fotokatalitik oksidasyonu

2-KF giderimi üzerine fotokatalitik oksidasyonun etkinliği incelenirken öncelikle TiO_2 ve ZnO için optimum dozlar belirlenmeye çalışılmış bu amaçla 0,05-1 g/L aralığında

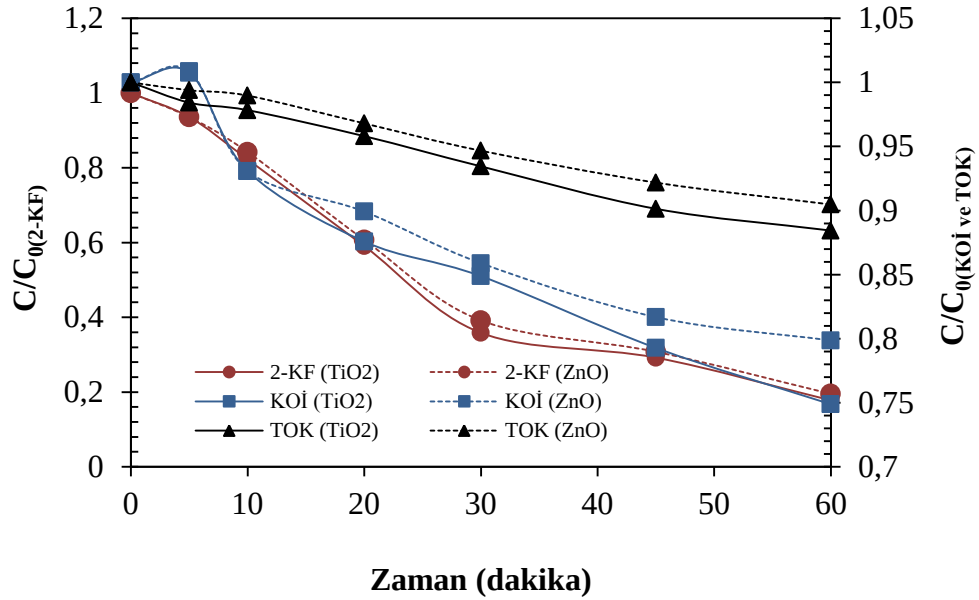
beş farklı TiO_2 , 0,25-4 g/L aralığında beş farklı ZnO denemeleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.60'da verilmiştir.



Şekil 4.60. ZnO ve TiO_2 dozlarının 2-KF, KOİ ve TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $\text{pH}_{0(\text{TiO}_2)}=5,76$, $\text{pH}_{0(\text{ZnO})}=7,70$, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemede 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2-KF gideriminde TiO_2 dozu 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 ve 1 g/L için sırasıyla %71,94, %72,35, %82,22, %80,79 ve %79,22 giderim verimi elde edilmiştir. Aynı TiO_2 dozlamalarında KOİ giderimi için sırasıyla %21,15, %21,78, %25,12, %23,60 ve %23,97 giderim verimi elde edilmiştir. TOK için ise yine sırasıyla %6,74, %8,60, %11,56, %10,87 ve %10,57 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Aynı şartlarda yarı iletken olarak 0,5, 1, 2, 4 ve 6 g/L'lik dozlarda ZnO kullanıldığında ise 2-KF gideriminde bu dozlar için sırasıyla %65,81, %72,42, %74,29, %80,48 ve %76,23'lük giderim verimleri elde edilmiş, KOİ'de de yine sırasıyla %8,44, %11,27, %17,78, %20,14 ve %19,03'lük giderim verimlerine ulaşılmıştır. Aynı dozlamalarda TOK gideriminde ise %2,26, %3,84, %7,08, %9,53 ve %4,22'lik giderim verimleri elde edilmiştir.

En yüksek verimin elde edildiği yarı iletken katalizör dozlarında elde edilen giderme verimlerinin zamana karşı değişimi de Şekil 4.61’de verilmiştir.

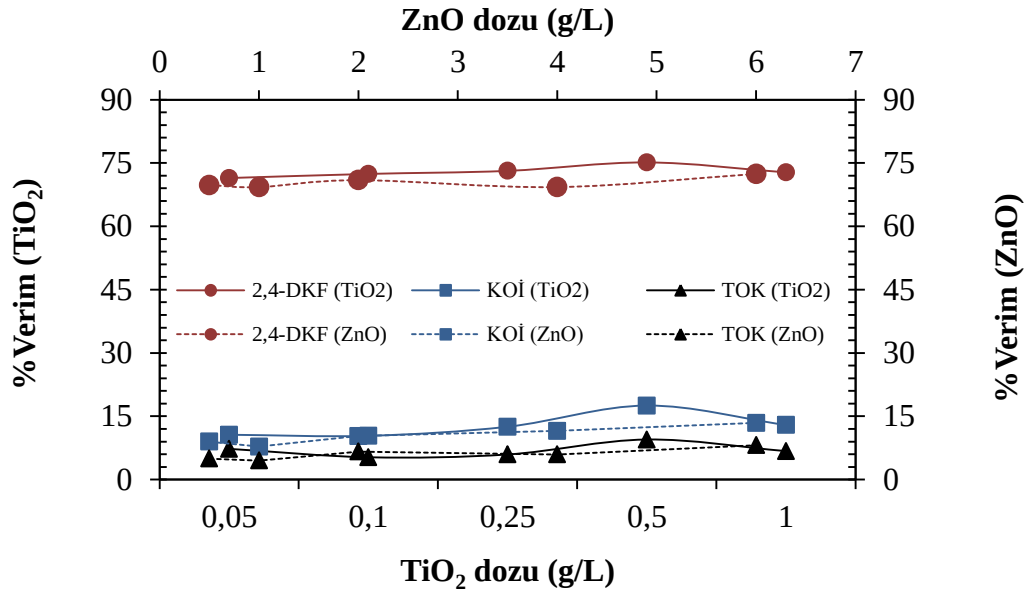


Şekil 4.61. 2-KF'nin fotokatalitik oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,25$ g/L, $m(\text{ZnO})=4$ g/L, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

Denemelerde TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyonda ortam pH'sının 5,76'dan 4,59'a düştüğü görülmüş, bu durumun 2-KF'nin bir kısmının mineral asitlere dönüşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde ZnO ile yapılan denemede ise ortam pH'sı 7,70'ten 1 saatlik reaksiyon sonunda 7,56'ya düşmüştür.

4.8.2. 2,4-DKF'nin fotokatalitik oksidasyonu

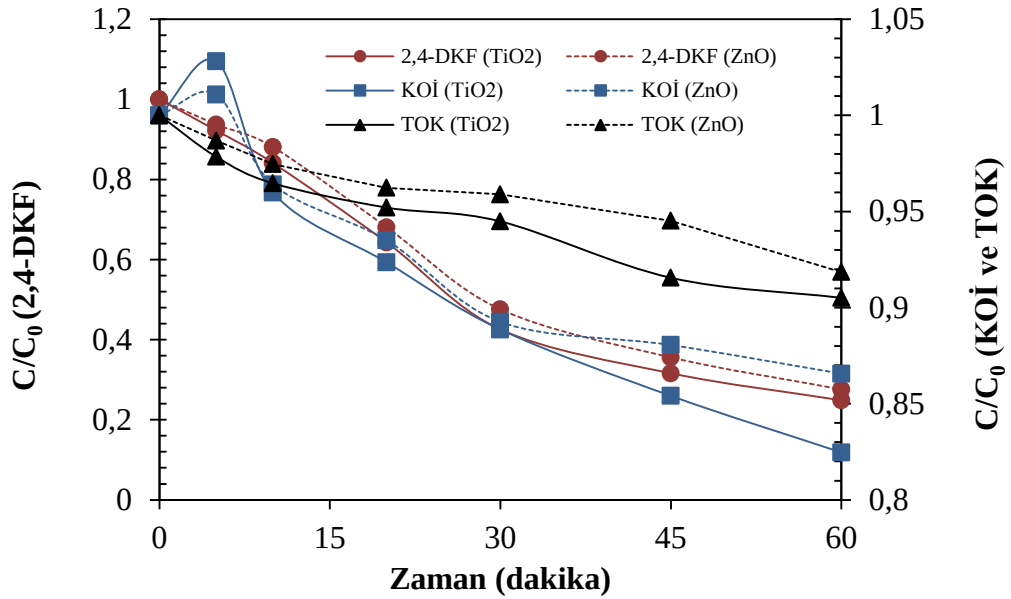
2,4-DKF giderimi üzerine fotokatalitik oksidasyonun etkinliği incelenirken öncelikle TiO_2 ve ZnO için optimum dozlar belirlenmeye çalışılmış bu amaçla 0,05-1 g/L aralığında beş farklı TiO_2 , 0,25-4 g/L aralığında beş farklı ZnO denemeleri yapılmış sonuçlar Şekil 4.62'de verilmiştir.



Şekil 4.62. ZnO ve TiO₂ dozlarının 2,4-DKF, KOİ ve TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $pH_{0(TiO_2)}=4,27$, $pH_{0(ZnO)}=6,40$, $T=20\pm 1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemede 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2,4-DKF gideriminde TiO₂ dozu 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 ve 1 g/L için sırasıyla %71,44, %72,42, %73,14, %75,14 ve %72,79 giderim verimi elde edilmiştir. Aynı TiO₂ dozlamalarında KOİ giderimi için sırasıyla %10,62, %10,37, %12,51, %17,53 ve %12,93 giderim verimi elde edilmiştir. TOK için ise yine sırasıyla %7,28, %5,28, %5,94, %9,49 ve %6,74 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Aynı şartlarda yarı iletken olarak 0,5, 1, 2, 4 ve 6 g/L'lik dozlarda ZnO kullanıldığında ise 2,4-DKF gideriminde bu dozlar için sırasıyla %69,78, %69,29, %70,94, %69,30 ve %72,42'lik giderim verimleri elde edilmiş, KOİ'de de yine sırasıyla %8,97, %7,82, %10,32, %11,51 ve %13,43'lük giderim verimlerine ulaşılmıştır. Aynı dozlamalarda TOK gideriminde ise %4,96, %4,50, %6,63, %5,94 ve %8,15'lik giderim verimleri elde edilmiştir.

En yüksek verimin elde edildiği yarı iletken katalizör dozlarında elde edilen giderme verimlerinin zamana karşı değişimi de Şekil 4.63'te verilmiştir.



Şekil 4.63. 2,4-DKF'nin fotokatalitik oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,5$ g/L, $m(\text{ZnO})=6$ g/L, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

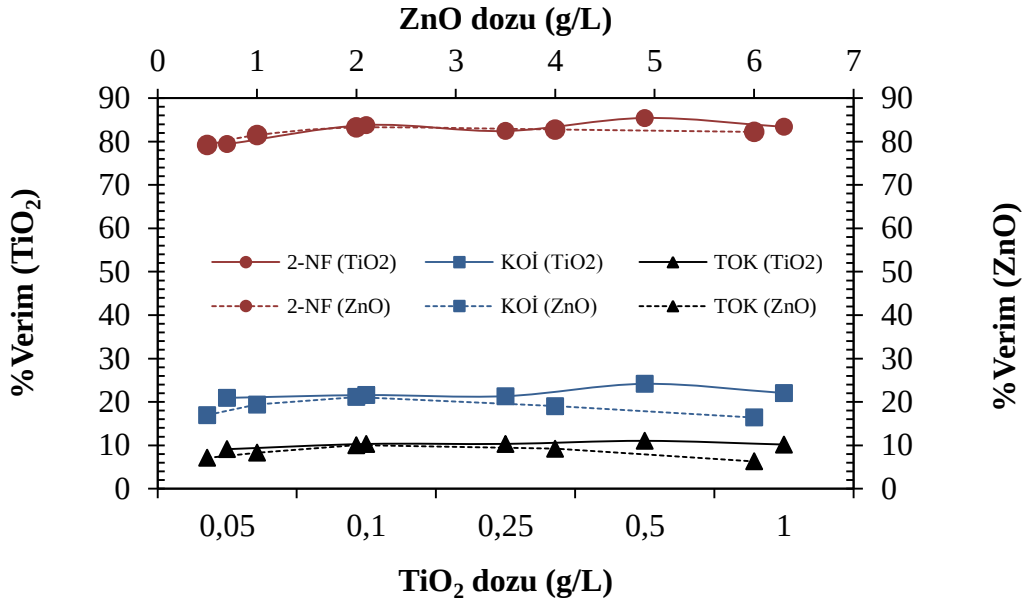
Denemelerde TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyonda ortam pH'sının 4,27'den 3,87'ye düştüğü görülmüş, bu durumun 2,4-DKF'nin bir kısmının mineral asitlere dönüşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde ZnO ile yapılan denemede ise ortam pH'sı 6,40'tan 1 saatlik reaksiyon sonunda 6,21'e düşmüştür.

4.8.3. 2-NF'nin fotokatalitik oksidasyonu

2-NF giderimi üzerine fotokatalitik oksidasyonun etkinliği incelenirken öncelikle TiO_2 ve ZnO için optimum dozlar belirlenmeye çalışılmış bu amaçla 0,05-1 g/L aralığında beş farklı TiO_2 , 0,25-4 g/L aralığında beş farklı ZnO denemeleri yapılmış sonuçlar Şekil 4.64'te verilmiştir.

Yapılan denemede 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2-NF gideriminde TiO_2 dozu 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 ve 1 g/L için sırasıyla %79,42, %83,80, %82,43, %85,43 ve %83,39 giderim verimi elde edilmiştir. Aynı TiO_2 dozlamalarında KOİ giderimi için sırasıyla

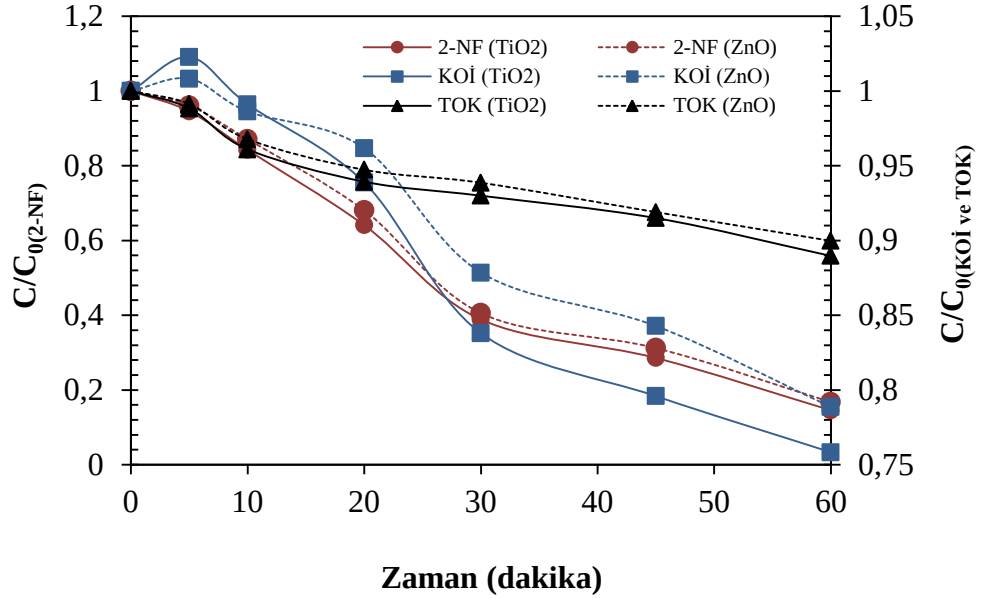
%20,93, %21,57, %21,33, %24,16 ve %22,05 giderim verimi elde edilmiştir. TOK için ise yine sırasıyla %9,11, %10,30, %10,32, %11,03 ve %10,17 giderim verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.64. ZnO ve TiO₂ dozlarının 2-NF, KOİ ve TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $pH_{0(TiO_2)}=5,27$, $pH_{0(ZnO)}=7,10$, $T=20\pm1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

Aynı şartlarda yarı iletken olarak 0,5, 1, 2, 4 ve 6 g/L'lik dozlarda ZnO kullanıldığında ise 2-NF gideriminde bu dozlar için sırasıyla %79,23, %81,47, %83,24, %82,78 ve %82,22'lik giderim verimleri elde edilmiş, KOİ'de de yine sırasıyla %16,96, %19,41, %21,13, %19,02 ve %16,42'lik giderim verimlerine ulaşılmıştır. Aynı dozlamalarda TOK gideriminde ise %7,10, %8,29, %10,02, %9,20 ve %6,29'luk giderim verimleri elde edilmiştir.

En yüksek verimin elde edildiği yarı iletken katalizör dozlarında elde edilen giderme verimlerinin zamana karşı değişimi de Şekil 4.65'te verilmiştir.



Şekil 4.65. 2-NF'ün fotokatalitik oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,5$ g/L, $m(\text{ZnO})=2$ g/L, $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

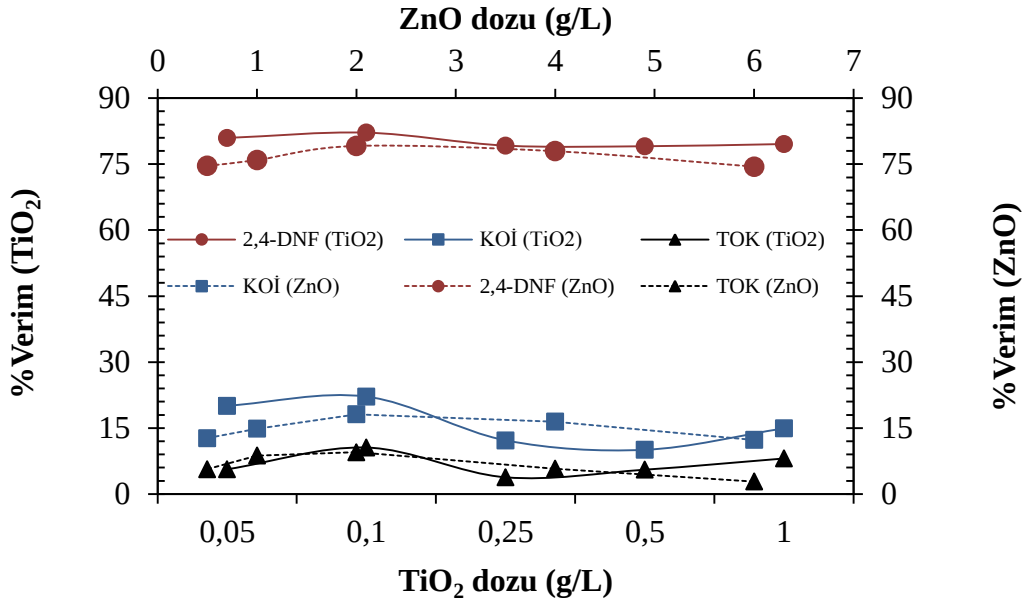
Denemelerde TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyonda ortam pH'sının 5,27'den 5,20'ye düştüğü görülmüş, bu durumun 2-NF'ün bir kısmının mineral asitlere dönüşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde ZnO ile yapılan denemede ise ortam pH'sı 7,10'dan 1 saatlik reaksiyon sonunda 6,52'ye düşmüştür.

4.8.4. 2,4-DNF'ün fotokatalitik oksidasyonu

2,4-DNF giderimi üzerine fotokatalitik oksidasyonun etkinliği incelenirken öncelikle TiO_2 ve ZnO için optimum dozlar belirlenmeye çalışılmış bu amaçla 0,05-1 g/L aralığında beş farklı TiO_2 , 0,25-4 g/L aralığında beş farklı ZnO denemeleri yapılmış sonuçlar Şekil 4.66'da verilmiştir.

Yapılan denemede 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2,4-DNF gideriminde TiO_2 dozu 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 ve 1 g/L için sırasıyla %80,96, %82,16, %79,22, %79,07 ve %79,58 giderim verimi elde edilmiştir. Aynı TiO_2 dozlamalarında KOİ giderimi için sırasıyla

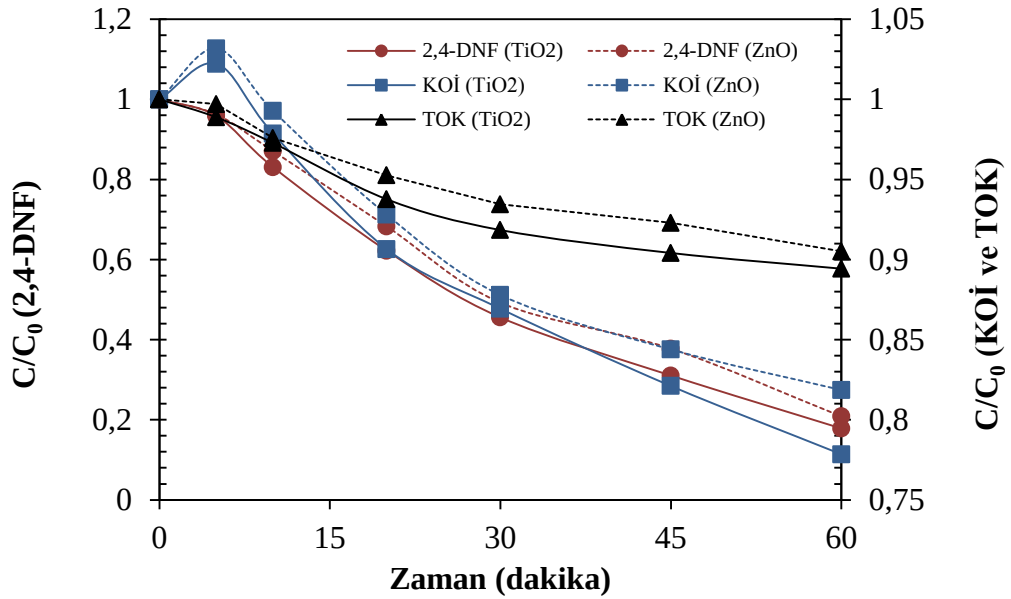
%20,07, %22,15, %12,21, %10,06 ve %14,93 giderim verimi elde edilmiştir. TOK için ise yine sırasıyla %5,63, %10,57, %3,80, %5,53 ve %8,08 giderim verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.66. ZnO ve TiO₂ dozlarının 2,4-DNF, KOİ ve TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $pH_{0(TiO_2)}=5,02$, $pH_{0(ZnO)}=6,12$, $T=20\pm 1^\circ C$, $\lambda=254$ nm)

Aynı şartlarda yarı iletken olarak 0,5, 1, 2, 4 ve 6 g/L'lik dozlarda ZnO kullanıldığında ise 2,4-DNF gideriminde bu dozlar için sırasıyla %74,62, %75,93, %79,15, %77,94 ve %74,43'lük giderim verimleri elde edilmiş, KOİ'de de yine sırasıyla %12,71, %14,84, %18,14, %16,44 ve %12,29'lük giderim verimlerine ulaşılmıştır. Aynı dozlamalarda TOK gideriminde ise %5,65, %8,73, %9,49, %5,75 ve %2,86'luk giderim verimleri elde edilmiştir.

En yüksek verimin elde edildiği yarı iletken katalizör dozlarında elde edilen giderme verimlerinin zamana karşı değişimi de Şekil 4.67'de verilmiştir.



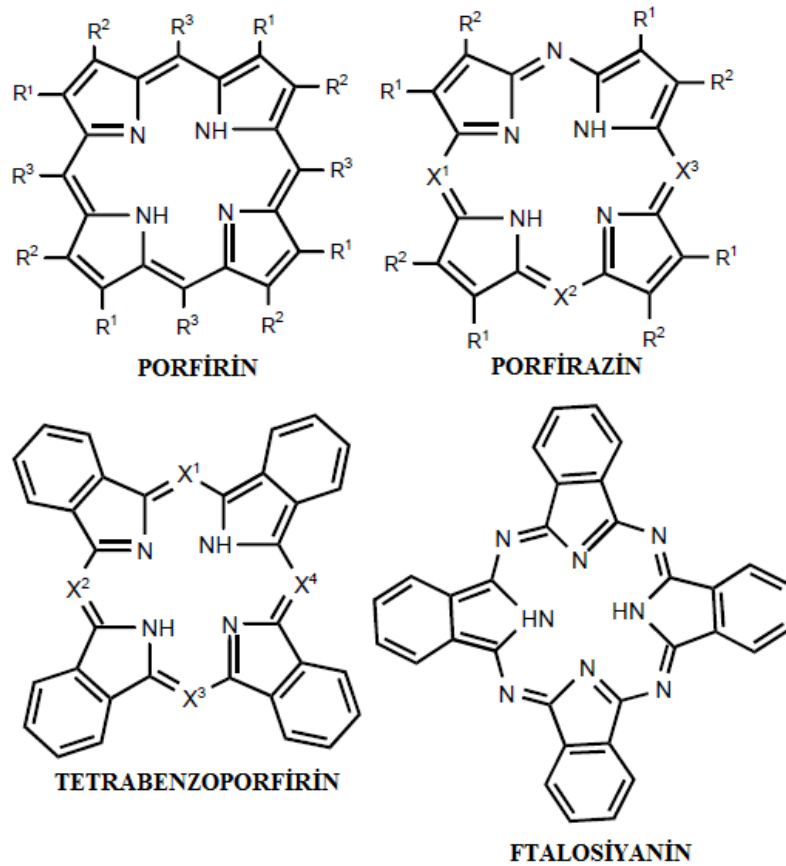
Şekil 4.67. 2,4-DNF'nin fotokatalitik oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,1$ g/L, $m(\text{ZnO})=2$ g/L, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

Denemelerde TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyonda ortam pH'sının 5,02'dan 3,51'e düştüğü görülmüş, bu durumun 2,4-DNF'nin bir kısmının mineral asitlere dönüşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde ZnO ile yapılan denemede ise ortam pH'sı 6,12'den 1 saatlik reaksiyon sonunda 5,20'ye düşmüştür.

Fotokatalitik oksidasyon incelenirken kullanılan iki farklı katalizörde, TiO_2 'nin ZnO'den çok farklı olmamakla beraber daha etkili olduğu görülmektedir. Hem daha düşük miktarda katalizör ihtiyacı olması ve hem de az da olsa yüksek verim elde edilmesi nedeniyle denemelere TiO_2 varlığında devam edilmiştir. Tüm maddelerin oksidasyonunda katalizör dozu arttıkça verim yükselmiş, ancak optimumdan sonra artan katalizör dozu verimi olumsuz etkilemiştir. Bu durumun literatürde, kullanılan yüksek miktarda katalizörün UV ışığını perdelemesi ve ışığın çözelti içerisinde nüfuz etmesini önlemesinden kaynaklandığı bildirilmiştir. Artan katalizör çözelti içerisinde kümelenmekte ve ışığın yayılmasını önlemektedir. Ayrıca TOK giderimleri de literatürle uyum göstermektedir (Catalkaya and Kargi 2008; Saritha *et al.* 2007; Daneshvar *et al.* 2007; Lathasree *et al.* 2004).

4.9. Alternatif Katalizörlerle Fotokatalitik Oksidasyon

Özellikle redoks-aktif metalleri ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalleri enzimlerle çok sık karşılaşılır. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalleri ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilgi görmektedir. Katı halde bulunan metal ftalosiyanimlerdeki heterojen metodlara, katalizin iyileştirilmesi ve yeniden devrinin çok kolay olmasından dolayı büyük ilgi duyulmaktadır. Ftalosiyanimler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalleri ftalosiyanimlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktivliği oldukça artar. Tetrapirrol türevi makro halkalı bileşiklerin moleküler yapısı Şekil 4.68’de verilmiştir.



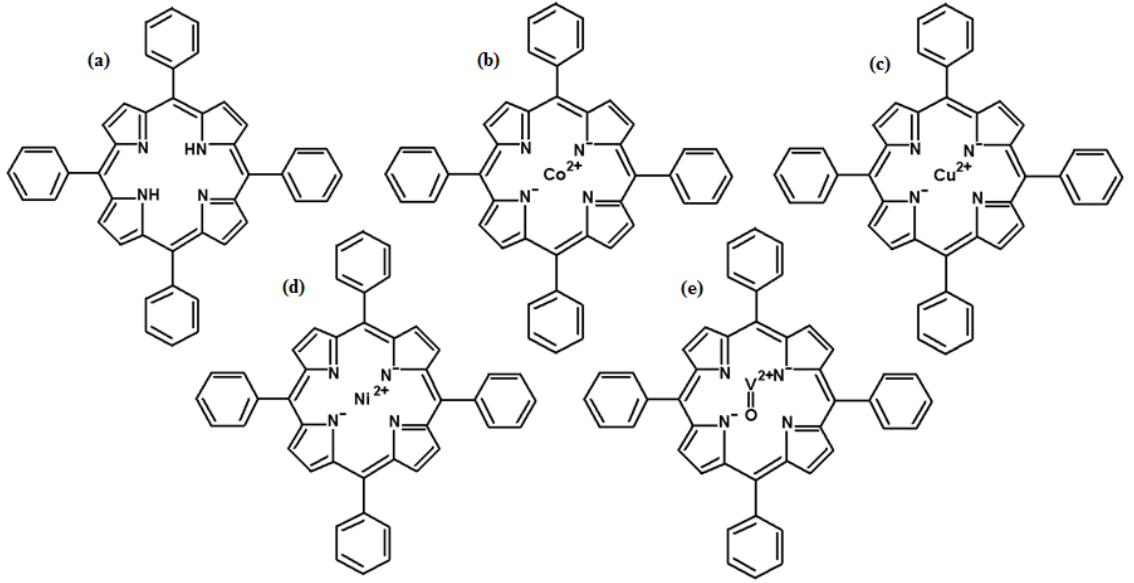
Şekil 4.68. Tetrapirrol türevi makro halkalı bileşiklerin moleküler yapısı

Bu grupta yer alan bileşiklerin katalizörlüğünde literatüre geçen çok sayıda yayın vardır ve bu yayınlara her geçen gün yenileri eklenmektedir. Bu bileşiklerin sahip olduğu düzlemsel geometri, gösterdiği yüksek simetri ve halka üzerinde elektronların delokalizasyonu bunun en önemli nedeni olmuştur. Tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir ve bu açıdan ftalosiyanınler teknik uygulama alanına girmiştir. Atık sulardaki merkaptan ve fenol bileşiklerinin oksidasyonu, petrolde kükürt giderme ve benzinin oktan sayısının artırılması gibi alanlarda kullanılmaktadır. Fotokatalitik etki ile suyun O_2 ve H_2 'e ayrıştırılması, CO_2 'in metanol ve bazı diğer organik bileşiklere indirgenmesi gibi temiz enerji elde edilmesinde en kritik noktalarda ftalosiyanınler başarıyla kullanılmaktadırlar (Akçay 2007).

Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle sentezlenebilen metal ftalosiyanınlerde, metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrohalkanın yükseltgenme-indirgenme veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır (Akçay 2007).

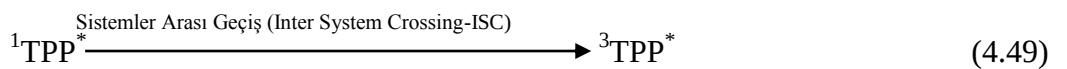
Buna benzer olarak literatürde henüz hiç denenmemiş tetrafenil porfin ve metal kompleksleri fotokatalitik oksidasyonda denenmiştir. Kullanılan katalizörlerin moleküler yapısı Şekil 4.69'da verilmiştir. Denemede tüm katalizör türevleri için %0,5-%2 aralığında katalizör dozları denenmiş, %0,5'lik dozun fotokimyasal oksidasyonda yüksek bir fark oluşturmadığı anlaşılmış, %1'in üzerindeki dozlarda da sonuçlar birbirine çok yakın çıkmıştır.

TiO_2 ve ZnO 'in yüksek dozlarında gözlenen UV ışınının perdelenmesi etkisi, kullanılan partikül miktarı çok düşük olduğundan gözlenmemiştir. Bu sebeple denemelere %1'lik dozla devam edilmiştir.



Şekil 4.69. (a) Meso-Tetrafenilporfin (TPP) (b) Kobalt-Tetrafenilporfin (CoTPP) (c) Bakır-Tetrafenilporfin (CuTPP) (d) Nikel-Tetrafenilporfin (NiTPP) (e) Vanadyum-Tetrafenilporfin (VTPP)

Bu alternatif katalizörlerin özellikle fotokimyasal proseslerde çok daha etkili olacağı singlet oksijen eldesinden dolayı (Eşitlik 4.48-4.50) öngörülmüştür. Singlet oksijen reaktif oksijendir ve kimyasal ve fotouyarma yöntemleri ile elde edilir. Eğer, singlet oksijen bir kimyasal reaksiyonda reaktant olarak kullanılacaksa, singlet oksijenin yaşam süresinin çok kısa olmasından dolayı, reaksiyon ortamında oluşturulması gerekir. Singlet oksijenin ışınlama ile doğrudan uyarılması zor bir işlemdir. Bu nedenle uyarılmanın yapılabilmesi için bazı aktifleştiricilere (sensitizer) ihtiyaç vardır. Bu aktifleştiriciler, genellikle triplet enerjileri 30 ile 70 kcal/mol arasında olan bileşiklerdir. Tetrafenilporfirin, benzofenon, eosin, metilen mavisi, rose bengal bu aktifleştiricilerden (uyarıcılardan) bazılarıdır. Oksijen gazı aktifleştiricinin bulunduğu bir ortamdan geçirilirken, reaksiyon düzeneği içeriden veya dışarıdan ışınladınılır. Uyarıcıyı aktif duruma getirmek için ışık kaynağından çıkan enerjinin yeterli olması gerekir (Balcı 2009).

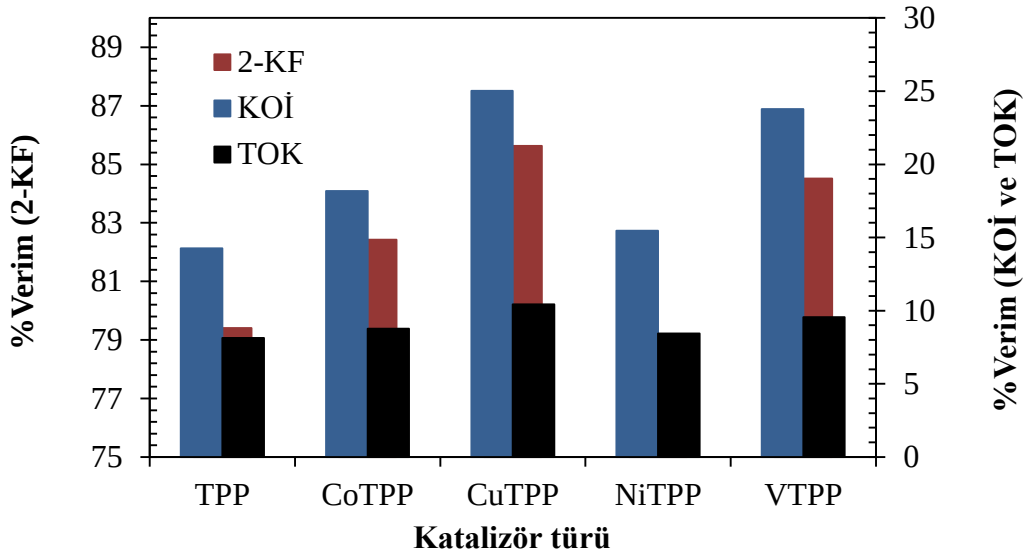




Yukarıda açıklanan mekanizma gereği tetrafenilporfin bulunan fotokimyasal proseslerde, tetrafenilporfinin hem proste katalitik etki göstereceği, hem de çözeltide bulunan triplet oksijeni singlete çevirerek verimin yükselmesini sağlayacağı düşünülmüştür.

4.9.1. 2-KF'ün alternatif katalizörlerle fotokatalitik oksidasyonu

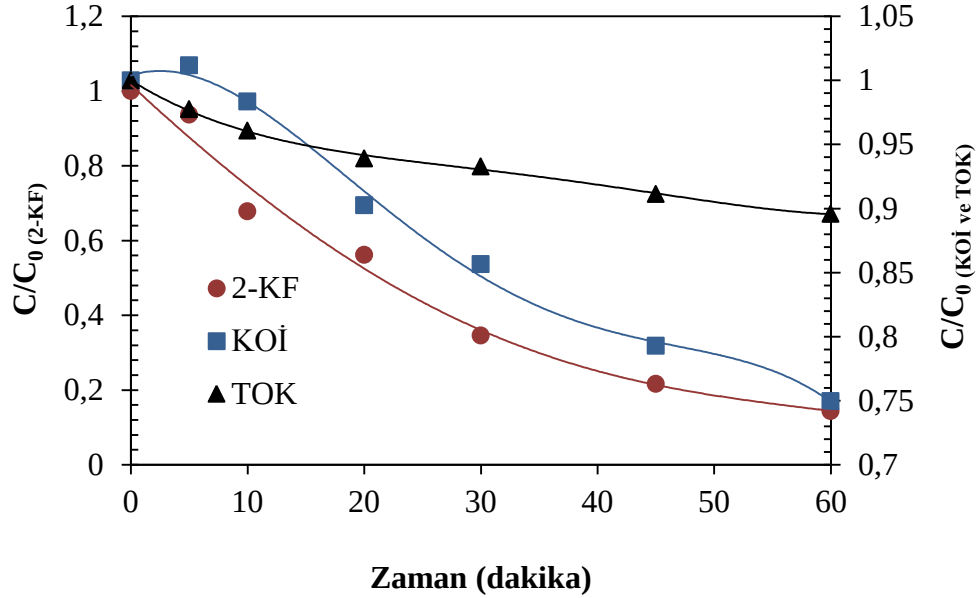
En uygun katalizör tipinin belirlenmesi amacıyla TPP ve metal türevleri %1'lik dozlamayla (1 mg/100 ml) 200 mg/L 2-KF içerikli çözeltiye uygulanmış 60 dakikalık reaksiyonun ardından elde edilen 2-KF, KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.70'de verilmiştir.



Şekil 4.70. Katalizör türünün 2-KF, KOİ ve TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m=1$ (1 mg/100 ml), $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemenin sonunda 2-KF'ün TPP ve metal türevleriyle fotokatalitik oksidasyonu için en uygun metal türevin CuTPP olduğu anlaşılmıştır. %1'lik CuTPP

dozlamasıyla elde edilen 2-KF'ün fotooksidasyonuna ait zamana bağlı sonuçlar Şekil 4.71'de verilmiştir.



Şekil 4.71. 2-KF'ün CuTPP katalizörlüğünde fotokatalitik oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m=1$ (1 mg/100 ml), $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

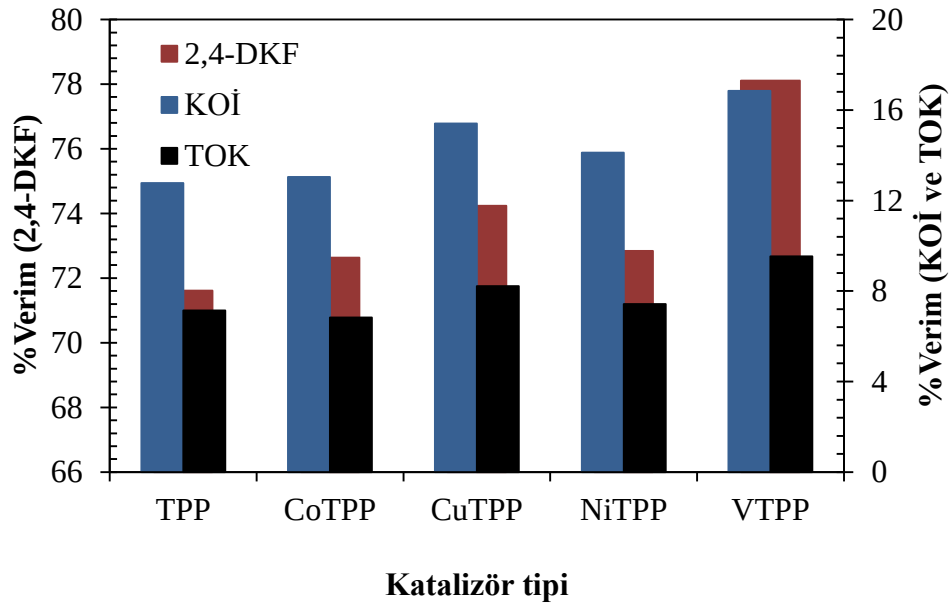
Şekilden de görüleceği üzere 30 dakikalık denemenin ardından 2-KF gideriminde %65,43, KOİ gideriminde %14,34 ve TOK gideriminde %6,73'lük giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise giderim verimleri sırasıyla %85,63, %25,03 ve %10,43'e ulaşmıştır. Denemelerde herhangi bir toksisite giderimi elde edilememiştir.

TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon sonucu 2-KF yarılanma ömrü 24,07 dakika iken, CuTPP katalizörlüğünde bu değer 20,94'e düşmüştür. 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0288 dak⁻¹'den 0,0331 dak⁻¹'e yükselmiştir. KOİ gideriminde ise iki proses te aynı etkiyi göstermiştir. KOİ konsantrasyonu yarılanma ömrü 82,37 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti 0,0006 mM⁻¹.dak⁻¹'dir. TOK gideriminde ise TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon daha etkili bulunmuştur. TOK yarılanma ömrü TiO₂ katalizörlüğünde 189,39 dakika iken, CuTPP

katalizörlüğünde bu değer 284,09'e yükselmiş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür.

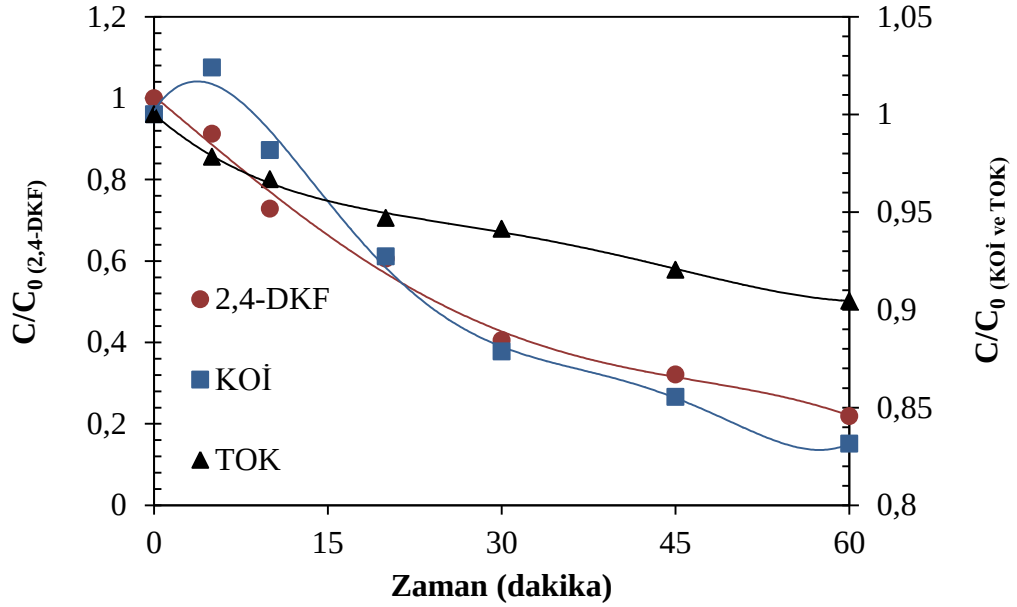
4.9.2. 2,4-DKF'ün alternatif katalizörlerle fotokatalitik oksidasyonu

En uygun katalizör tipinin belirlenmesi amacıyla TPP ve metal türevleri %1'lik dozlamayla (1 mg/100 ml) 200 mg/L 2,4-DKF içerikli çözeltiye uygulanmış 60 dakikalık reaksiyonun ardından elde edilen 2,4-DKF, KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.72'de verilmiştir.



Şekil 4.72. Katalizör türünün 2,4-DKF, KOİ ve TOK giderimine etkisi ($C_0=200 \text{ mg/L}$, pH=doğal pH, $m=\%1$ (1 mg/100 ml), $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254 \text{ nm}$)

Yapılan denemenin sonunda 2,4-DKF'ün TPP ve metal türevleriyle fotokatalitik oksidasyonu için en uygun metal türevin VTPP olduğu anlaşılmıştır. %1'lik VTPP dozlamasıyla elde edilen 2,4-DKF'ün fotooksidasyonuna ait zamana bağlı sonuçlar Şekil 4.73'te verilmiştir.



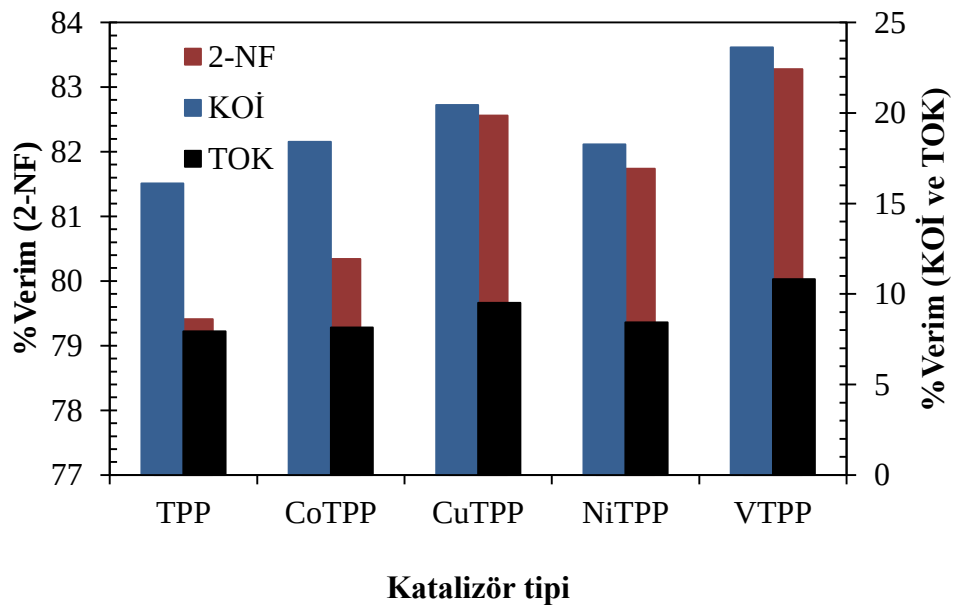
Şekil 4.73. 2,4-DKF'ün VTPP katalizörlüğünde fotokatalitik oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m=1$ (1 mg/100 ml), $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

Şekilden de görüleceği üzere 30 dakikalık denemenin ardından 2,4-DKF gideriminde %59,47, KOİ gideriminde %12,14 ve TOK gideriminde %5,85'lik giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise giderim verimleri sırasıyla %78,11, %16,85 ve %9,54'e ulaşmıştır. Denemelerde herhangi bir toksisite giderimi elde edilememiştir.

TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon sonucu 2,4-DKF yarılanma ömrü 28,41 dakika iken, VTPP katalizörlüğünde bu değer 26,66'ya düşmüştür. 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0244 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,026 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ gideriminde ise iki proses te aynı etkiyi göstermiştir. KOİ konsantrasyonu yarılanma ömrü 135,84 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,0005 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'dir. TOK gideriminde de tıpkı KOİ'de olduğu gibi aynı kinetik sonuçlar elde edilmiş, TOK yarılanma ömrü 231,75 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ bulunmuştur.

4.9.3. 2-NF'ün alternatif katalizörlerle fotokatalitik oksidasyonu

En uygun katalizör tipinin belirlenmesi amacıyla TPP ve metal türevleri %1'lik dozlamayla (1 mg/100 ml) 200 mg/L 2-NF içerikli çözeltiye uygulanmış 60 dakikalık reaksiyonun ardından elde edilen 2-NF, KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.74'te verilmiştir.

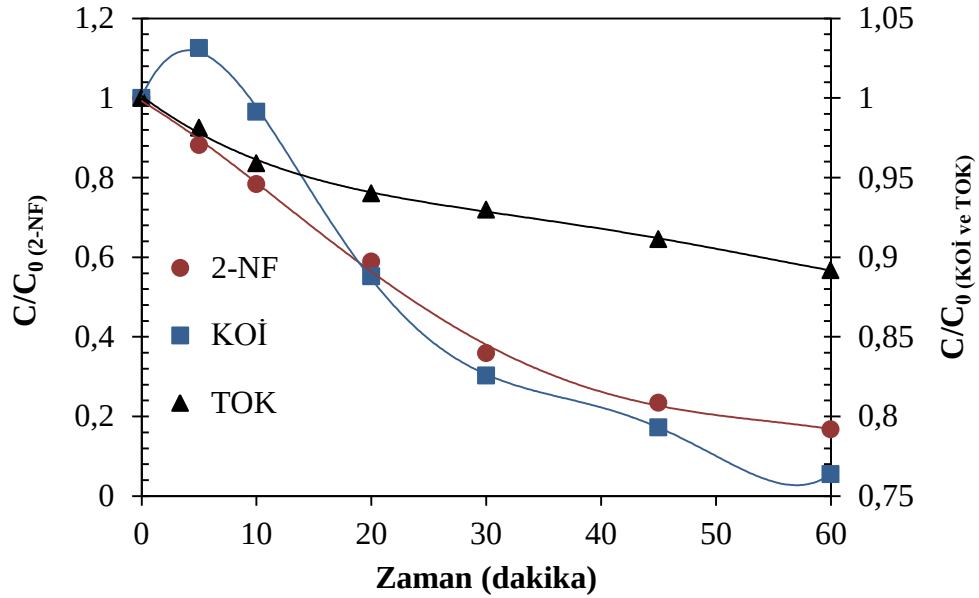


Şekil 4.74. Katalizör türünün 2-NF, KOİ ve TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m=1$ (1 mg/100 ml), $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemenin sonunda 2-NF'ün TPP ve metal türevleriyle fotokatalitik oksidasyonu için en uygun metal türevin VTPP olduğu anlaşılmıştır. %1'lik VTPP dozlamasıyla elde edilen 2-NF'ün fotooksidasyonuna ait zamana bağlı sonuçlar Şekil 4.75'te verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere 30 dakikalık denemenin ardından 2-NF gideriminde %64,14, KOİ gideriminde %17,43 ve TOK gideriminde %7,02'lik giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise giderim verimleri sırasıyla %83,28,

%23,62 ve %10,82'ye ulaşmıştır. Denemelerde herhangi bir toksisite giderimi elde edilememiştir.

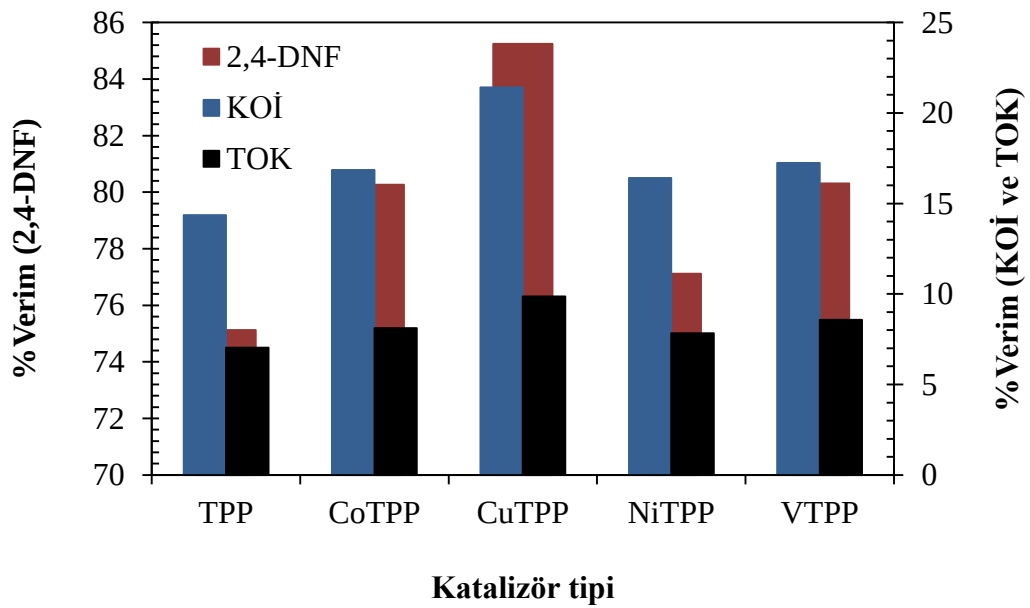


Şekil 4.75. 2-NF'ün VTPP katalizörlüğünde fotokatalitik oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m=1\%$ (1 mg/100 ml), $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon sonucu 2-NF yarılanma ömrü 23,10 dakika iken, VTPP katalizörlüğünde bu değer 22,50'ye düşmüştür. 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,03 dak⁻¹'den 0,0308 dak⁻¹'e yükselmiştir. KOİ gideriminde de VTPP katalizörlüğü daha etkin bulunmuştur. KOİ konsantrasyonu yarılanma ömrü TiO₂ katalizörlüğünde 99,28 dakika, VTPP katalizörlüğünde ise 86,87 dakikadır. 2. derece reaksiyon hız sabiti ise 0,0007 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0008 mM⁻¹.dak⁻¹'e yükselmiştir. TOK gideriminde ise iki katalizörün de etkinliği aynı bulunmuş, yarılanma ömrü 199,30 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0003 mM⁻¹.dak⁻¹ olarak bulunmuştur.

4.9.4. 2,4-DNF'ün alternatif katalizörlerle fotokatalitik oksidasyonu

En uygun katalizör tipinin belirlenmesi amacıyla TPP ve metal türevleri %1'lik dozlamayla (1 mg/100 ml) 200 mg/L 2,4-DNF içerikli çözeltiye uygulanmış 60 dakikalık reaksiyonun ardından elde edilen 2,4-DNF, KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.76'da verilmiştir.

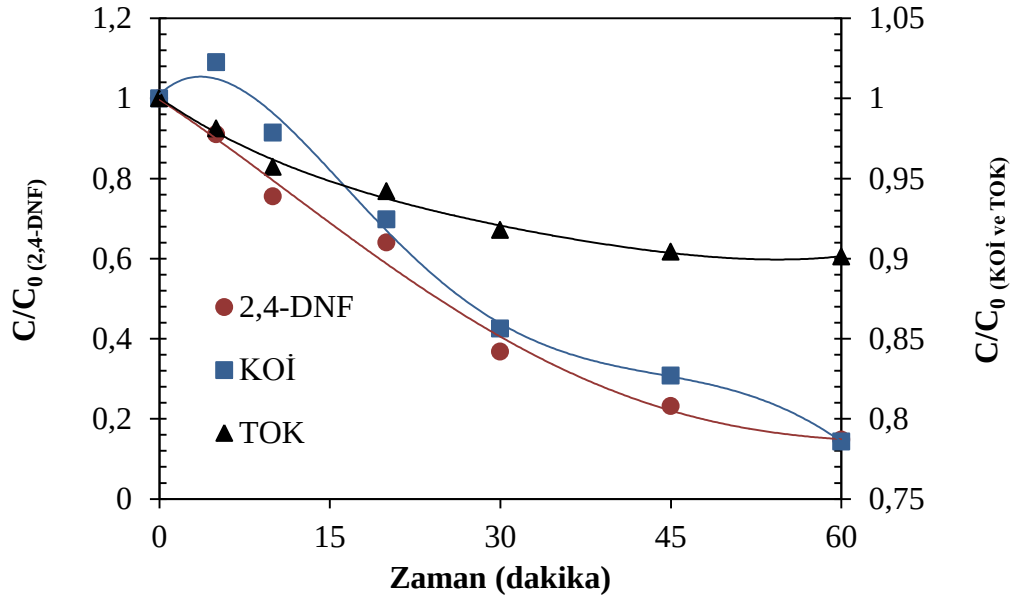


Şekil 4.76. Katalizör türünün 2,4-DNF, KOİ ve TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m=1$ (1 mg/100 ml), $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

Yapılan denemenin sonunda 2,4-DNF'ün TPP ve metal türevleriyle fotokatalitik oksidasyonu için en uygun metal türevin CuTPP olduğu anlaşılmıştır. %1'lik CuTPP dozlamasıyla elde edilen 2,4-DNF'ün fotooksidasyonuna ait zamana bağlı sonuçlar Şekil 4.77'de verilmiştir.

Şekilden de görüleceği üzere 30 dakikalık denemenin ardından 2,4-DNF gideriminde %63,24, KOİ gideriminde %14,36 ve TOK gideriminde %8,22'lik giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise giderim verimleri sırasıyla %85,24,

%21,42 ve %9,86'ya ulaşmıştır. Denemelerde herhangi bir toksisite giderimi elde edilememiştir.



Şekil 4.77. 2,4-DNF'nin CuTPP katalizörlüğünde fotokatalitik oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m=1$ (1 mg/100 ml), $T=20\pm1^\circ\text{C}$, $\lambda=254$ nm)

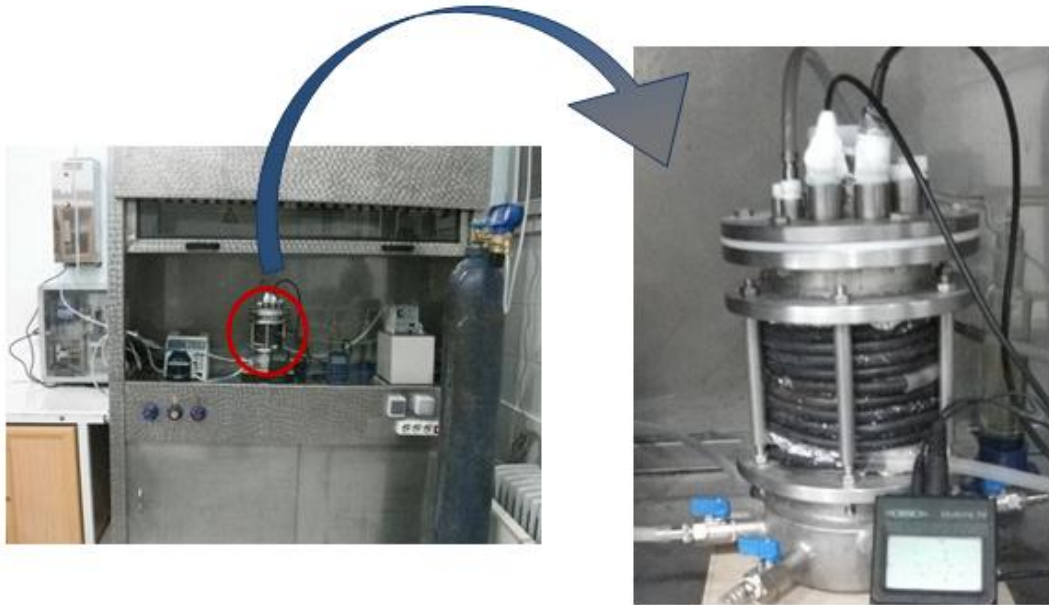
TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon sonucu 2,4-DNF yarılanma ömrü 25,58 dakikadan CuTPP katalizörlüğünde 21,94'e düşmüştür. 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0271 dak⁻¹'den 0,0316 dak⁻¹'e yükselmiştir. KOİ gideriminde her iki katalizör de aynı etkiyi göstermiş, yarılanma ömrü 104,55 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0011 mM⁻¹.dak⁻¹ bulunmuştur. TOK gideriminde de aynı sonuç gözlenmiş, yarılanma ömrü 235,29 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0005 mM⁻¹.dak⁻¹ olarak bulunmuştur.

Denemelerde kullanılan TPP ve metalli komplekslerinin geleneksel bir katalizör olan TiO₂ ile çok yakın sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Yalnızca bu durum bile alternatif bir katalizör olarak TPP'lerin önerilebileceğini göstermektedir. Ayrıca farklı metal kompleksler model kirleticilere göre farklı sonuçlar vermiştir. 2-KF ve 2,4-DNF'de en yüksek verim CuTPP'de gözlenirken, VTPP en iyi 2,4-DKF ve 2-NF'de sonuç

vermiştir. Genel haliyle de kullanılan metal komplekslerde bakır ve vanadyum komplekslerinin nikel ve kobalt'a göre daha etkili olduğu görülmüştür. Bu durum merkezde bulunan metal türünün oksidasyonu etkilediğini göstermektedir.

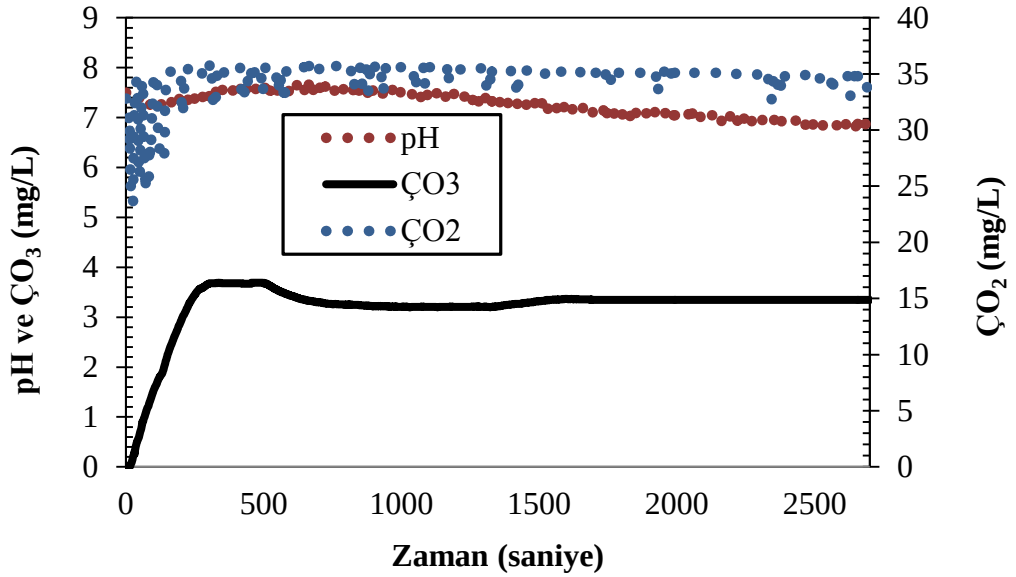
4.10. Ozon Oksidasyonu

Ozonlama reaksiyonlarına başlanmadan önce laboratuvar şartlarında ozonun suya doygunluk denemeleri yapılmıştır. Ozon cihazı kalibre bir cihaz olduğundan en yüksek ozon konsantrasyonunun (10 g/saat) elde edildiği 2,5 L/dak gaz akış hızında 1,2 bar basınçlı saf oksijen jeneratöre gönderilmiş ve oluşan ozon cam hazneye bağlı seramik difüzörle deneme hacmi olan 2000 ml saf suya verilmiştir. Denemelerde kullanılan reaktör ve deney düzeneği Şekil 4.78'de sunulmuştur.



Şekil 4.78. Ozonlama deneylerinde kullanılan deney düzeneği ve reaktör

Reaktördeki çözünmüş ozon; ozon probuyla sürekli takip edilmiş, deneme şartlarındaki pH, çözünmüş oksijen ve çözünmüş ozon değerleri Şekil 4.79'da gösterilmiştir.

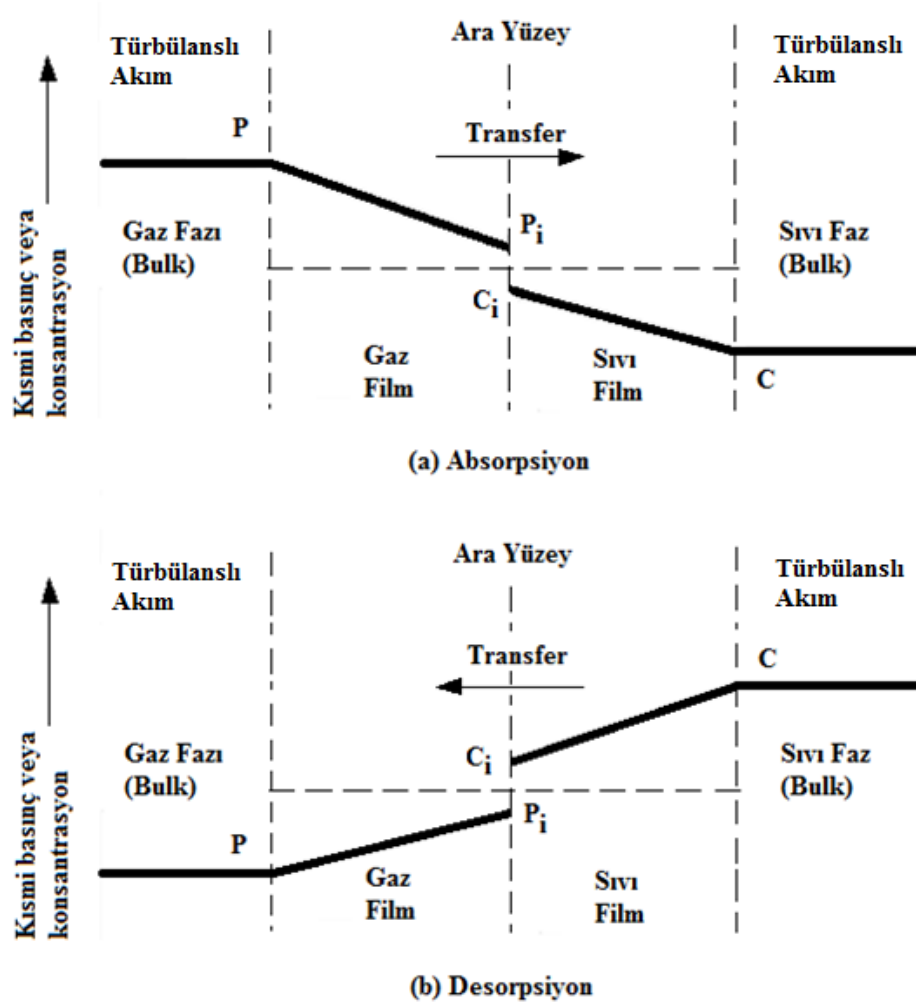


Şekil 4.79. Ozonlama şartlarındaki pH, çözünmüş oksijen ve çözünmüş ozon değerlerinin zamanla değişimi ($T=20\pm1^{\circ}\text{C}$)

Gaz-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen kütle transferi mekanizmasını açıklayabilmek için birçok kütle transfer teorisi ortaya atılmıştır. Bunların en basiti ve yaygın olarak kullanılanı iki film teorisidir. 1924’de Lewis ve Whitman tarafından geliştirilmiş olan (Metcalf and Eddy 2003) bu teori; Şekil 4.80’de görülen gaz-sıvı arayüzeyinde bulunan iki filmdeki fiziksel bir modele dayanmaktadır. Şekilde iki şart görülmektedir. Bunlardan ilki “absorpsiyon” diğeri de “desorpsiyon”dur. Adsorpsiyonda bir gaz, gaz fazından sıvı faza transfer olmakta, desorpsiyonda ise sıvı fazdan gaz fazına transfer olmaktadır. Biri sıvı diğeri gaz olmak üzere iki film, gaz moleküllerinin bulk-sıvı ve bulk-gaz fazları arasında taşınımına karşı bir direnç meydana getirmektedir. İki film teorisinde bulk-sıvı ve bulk-gaz fazlardaki konsantrasyon ve kısmi basıncın üniform olduğu kabul edilmektedir.

Kararlı hal şartlarında bir gazın gaz filme kütle transfer hızı sıvı filme transfer hızıyla eşittir. Fick’in birinci kanunu kullanılarak, her bir fazdaki absorpsiyon (gaz katılma) olayına ait kütle akışı Eşitlik 4.51’de verilmiştir.

$$r = k_G (P_G - P_i) = k_L (C_i - C_L) \quad (4.51)$$



Şekil 4.80. Gaz transferi için iki-film teorisi akım şeması

Denklemden;

- r : birim zamanda birim alana kütle transfer hızı ($ML^{-2}T^{-1}$)
- k_G : gaz filmi kütle transfer katsayısı
- P_G : bulk-gaz fazdaki A bileşeninin kısmi basıncı
- P_i : ara-yüzeydeki A bileşeninin kısmi basıncı (sıvı filmdeki A bileşeninin C_L konsantrasyonu ile dengede)
- k_L : sıvı film kütle transfer katsayısı

- C_i : ara-yüzeydeki A bileşeninin konsantrasyonu (gaz filmindeki A bileşeninin P_i kısmi basıncıyla dengede) (ML^{-3})
- C_L : bulk-sıvı fazdaki A bileşeninin konsantrasyonu (ML^{-3})

Gaz ve sıvı film kütle transfer katsayıları, arayüzeydeki şartlara bağlıdır. ($P_G - P_i$) ve ($C_i - C_L$) terimleri sırasıyla gaz ve sıvı filmdeki transferi sağlayan çekme kuvvetlerini temsil eder. Bu terimler δ_G ve δ_L şeklinde ifade edilen kendi film kalınlıklarına bölündüğünde elde edilen ifadeler birim film kalınlıkları için çekme kuvvetlerini verir. Bu durumda film kalınlıkları azaltılarak kütle geçişi arttırılabilir.

Arayüzeydeki k_G ve k_L değerlerinin ölçüm zorluğundan dolayı, toplam kütle transfer katsayıları olan K_G ve K_L (bu değerler kütle transferine olan direncin gaz tarafından mı yoksa sıvı tarafından mı meydana getirildiğine bağlıdır) değerleri kullanılmaktadır. Kütle geçişine gösterilen direncin tamamının sıvı fazdan kaynaklandığı varsayıldığında, kütle transfer hızı toplam sıvı kütle transfer katsayısı cinsinden aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$r = K_L (C_S - C_L) \quad (4.52)$$

Burada K_L toplam sıvı kütle transfer katsayısını (LT^{-1}), C_S ise A bileşeninin doyumluk konsantrasyonunu (ML^{-3}) ifade etmektedir. Birim zamanda birim hacme kütle transfer hızı (r_V) toplam kütle transfer eşitliğinin, alanın hacme oranına çarpılmasıyla elde edilir.

$$r_V = K_L \frac{A}{V} (C_S - C_L) = K_L a (C_S - C_L) \quad (4.53)$$

Burada;

- r_V : birim zamanda birim hacme kütle transfer hızı ($\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$)
- $K_L a$: hacimsel kütle transfer katsayısı (T^{-1})

- A : transfer edilen maddenin geçtiği alan (L^2)
 V : bileşen konsantrasyonunun arttığı hacim (L^3)
 a : birim hacim başına kütle transferi için arayüzey alanı (A/V , L^{-1})

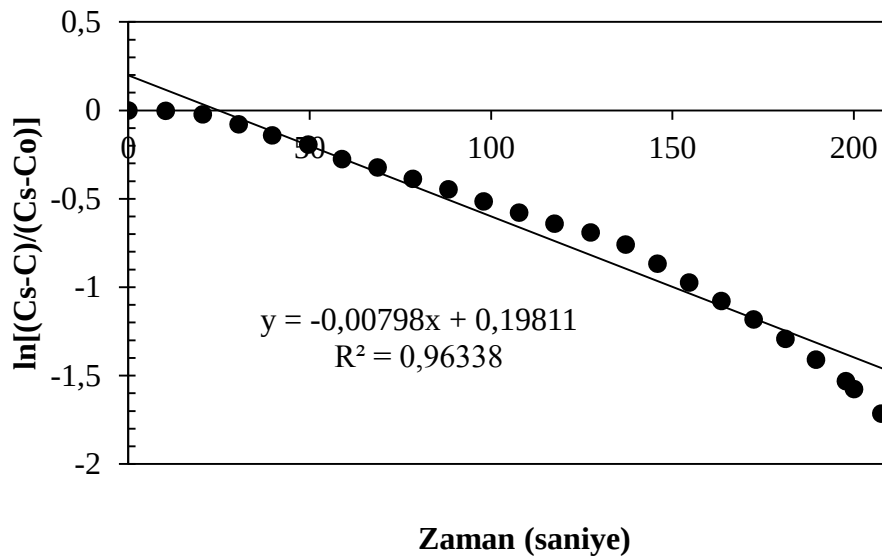
Desorpsiyon olayında;

$$\frac{dC}{dt} = -K_L a (C_t - C_s) \longrightarrow \int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{C - C_s} = -K_L a \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_t - C_s}{C_0 - C_s} = -K_L a t \text{ veya} \quad (4.54)$$

$$\frac{C_t - C_s}{C_0 - C_s} = e^{-K_L a t} \quad (4.55)$$

Burada $\ln \frac{C_t - C_s}{C_0 - C_s}$ ifadesi t 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi $K_L a$ değerini verir (Metcalf and Eddy 2003). Bu amaçla saf su ozonlanmasından elde edilen sonuçlara göre hacimsel kütle transfer katsayısının belirlenmesi amacıyla oluşturulan grafik Şekil 4.81'de verilmiştir.



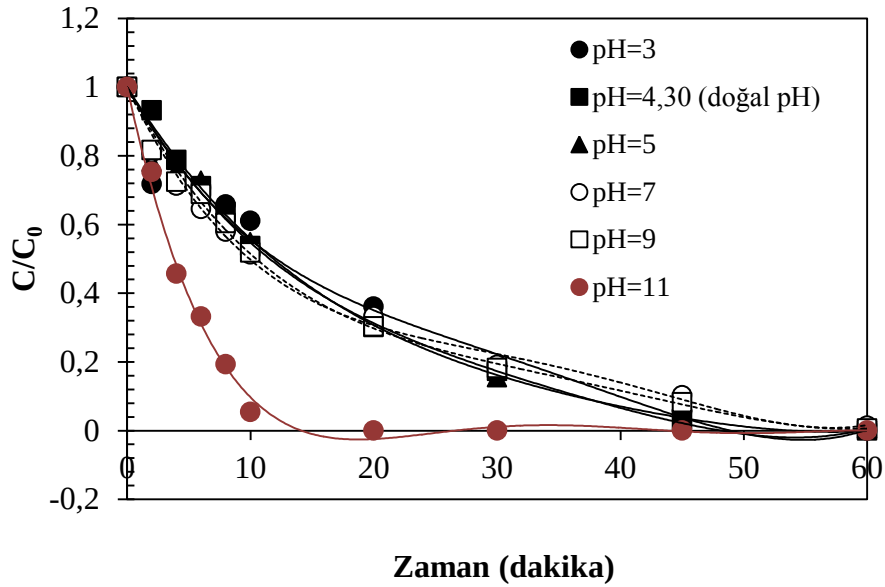
Şekil 4.81. Hacimsel kütle transfer katsayısının belirlenmesi

Yapılan denemenin ardından çalışmada kullanılacak ozon jeneratörüne ve reaktöre ait $K_L a$ değeri $0,479 \text{ dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

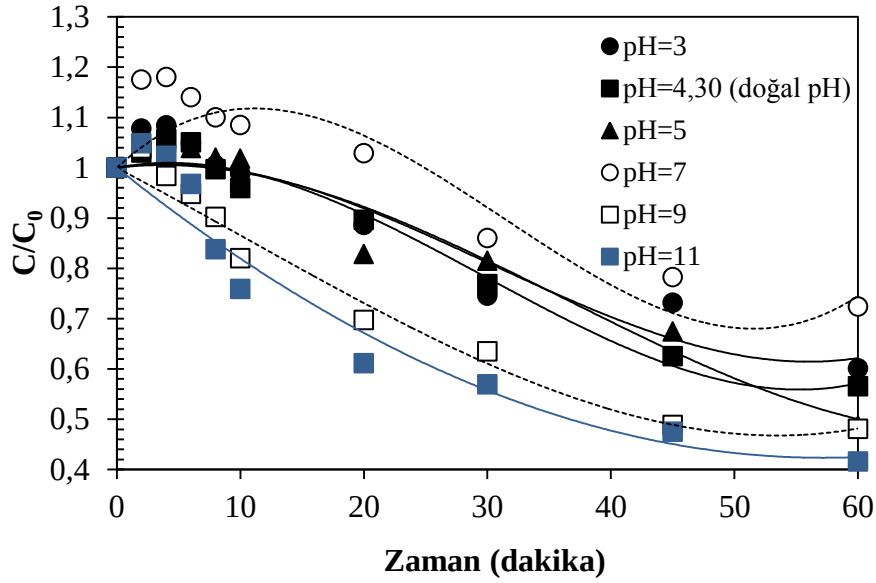
4.10.1. 2-KF'ün ozon oksidasyonu

Ozon oksidasyonu denemelerine ozonlama reaksiyonlarında en etkili faktör olan pH ile başlanmış, çözeltiler biri kendi doğal pH'ları olmak üzere 3 asidik (pH 3, 4,30 ve 5), nötral (pH 7) ve 2 bazik (pH 9 ve 11) başlangıç pH'sında ozonlanmış ve 2-KF, KOİ ve TOK giderimine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 4.82, Şekil 4.83 ve Şekil 4.84'te verilmiştir.

30 dakikalık denemede 2-KF gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %81,55, %82,69, %84,51, %80,87, %81,82 ve %100 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise pH 5, pH 7 ve pH 9'da sırasıyla %99,52, %98,61 ve %99,47 giderim verimi elde edilmiş, tüm diğer pH'lar için 2-KF'ün tamamı giderilmiştir.

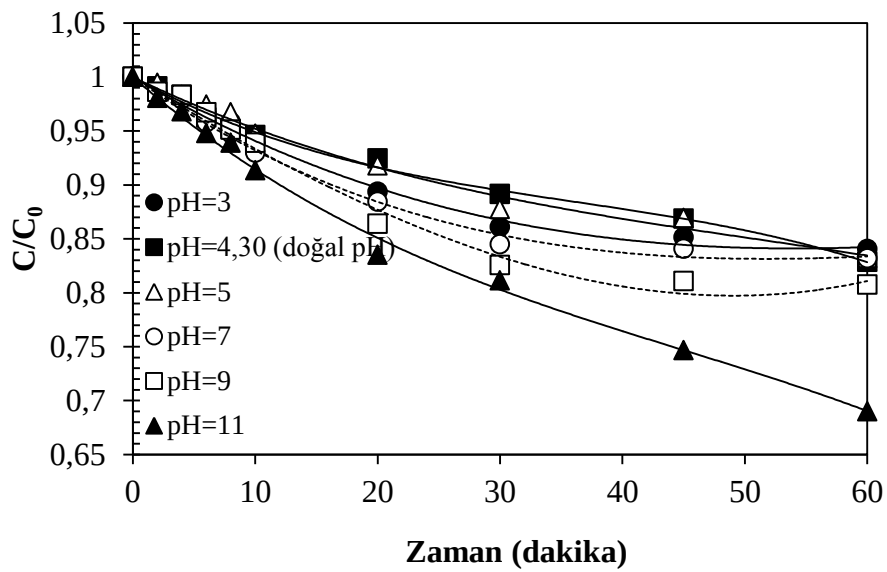


Şekil 4.82. 2-KF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin 2-KF giderimine etkisi ($C_0=200 \text{ mg/L}$, $Q(O_3)=10 \text{ g/saat}$, $q(O_3)=2,5 \text{ L/dak}$, $P(O_2)=1,2 \text{ bar}$, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.83. 2-KF'nin ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ C$)

30 dakikalık denemede KOİ gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %25,47, %23,17, %18,52, %13,96, %36,52 ve %43,08 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise yine sırasıyla %39,89, %43,45, %51,28, %27,61, %51,96 ve %58,45 verim elde edilmiştir.

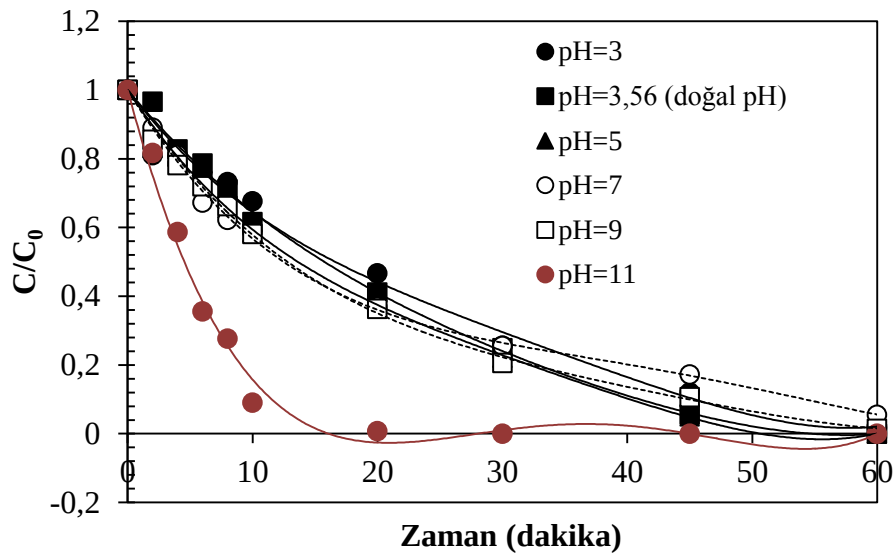


Şekil 4.84. 2-KF'nin ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ C$)

30 dakikalık denemede TOK gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %13,90, %10,86, %12,26, %15,51, %17,45 ve %18,88 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise yine sırasıyla %15,96, %17,15, %16,81, %16,84, %19,26 ve %31 verim elde edilmiştir.

4.10.2. 2,4-DKF'ün ozon oksidasyonu

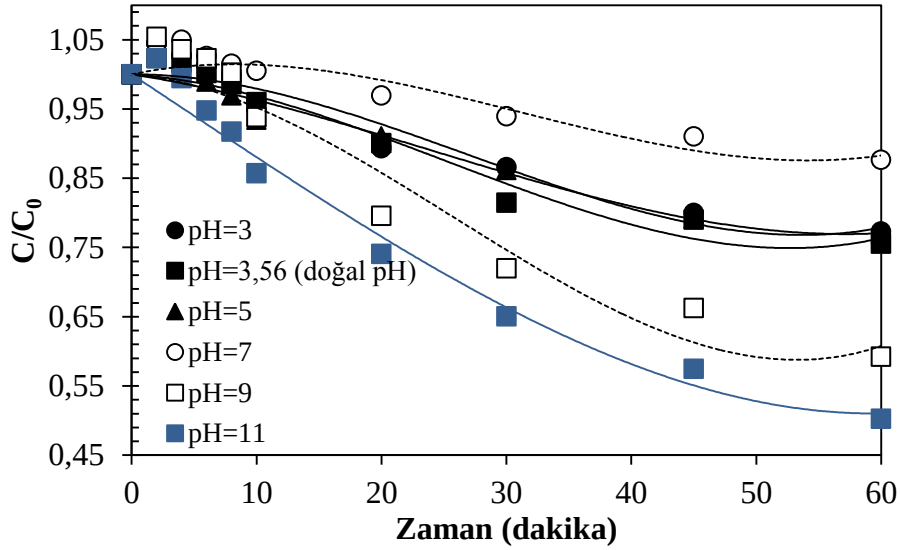
2,4-DKF'ün ozon oksidasyonu üzerine pH'nın etkisi incelenirken de öncelikle çözeltiler biri kendi doğal pH'ları olmak üzere 3 asidik (pH 3, 3,56 ve 5), nötral (pH 7) ve 2 bazik (pH 9 ve 11) başlangıç pH'sında ozonlanmış ve 2,4-DKF, KOİ ve TOK giderimine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 4.85, Şekil 4.86 ve Şekil 4.87'de verilmiştir.



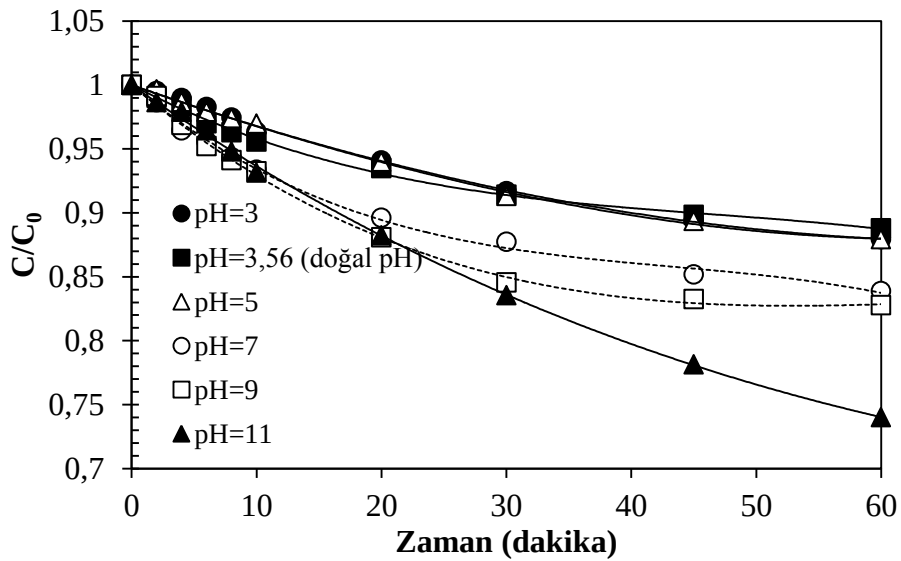
Şekil 4.85. 2,4-DKF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin 2,4-DKF giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede 2,4-DKF gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %74,40, %75,15, %77,90, %74,50, %79,38 ve %100 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise pH 3, pH 7 ve pH 9'da sırasıyla %98,23, %94,49 ve %98,58 giderim verimi elde edilmiş, tüm diğer pH'lar için 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiştir. 30 dakikalık denemede KOİ gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için

sırasıyla %13,40, %18,52, %13,83, %6,04, %28 ve %34,96 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise yine sırasıyla %22,70, %24,44, %22,99, %12,34, %40,77 ve %49,72 verim elde edilmiştir.



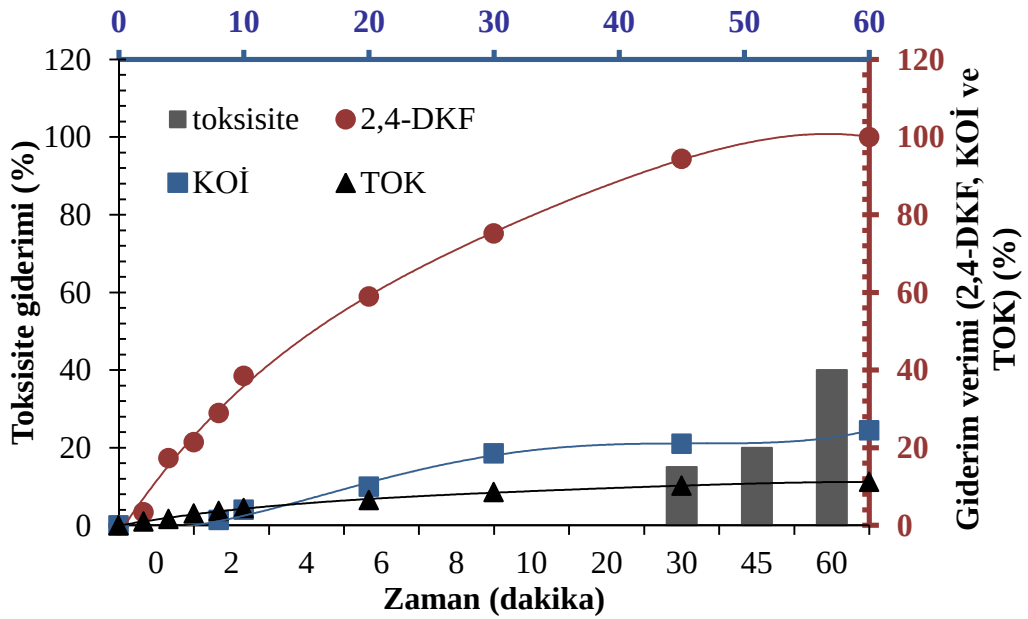
Şekil 4.86. 2,4-DKF'nin ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.87. 2,4-DKF'nin ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede TOK gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %8,30, %8,59, %8,68, %12,27, %15,43 ve %16,44 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise yine sırasıyla %12,06, %11,21, %12,07, %16,13, %17,23 ve %26 verim elde edilmiştir.

Denemelerde kombine prosesler için pH ayarı yapılmamıştır. Çünkü amaç ozonun $\text{OH}^\bullet$ radikallerine dönüşümü değil, diğer prosesler kullanılarak farklı reaksiyon mekanizmaları üzerinden $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşumunu sağlamaktır. Bu nedenle çözeltilerin doğal pH'sında elde edilen 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.88'de verilmiştir.



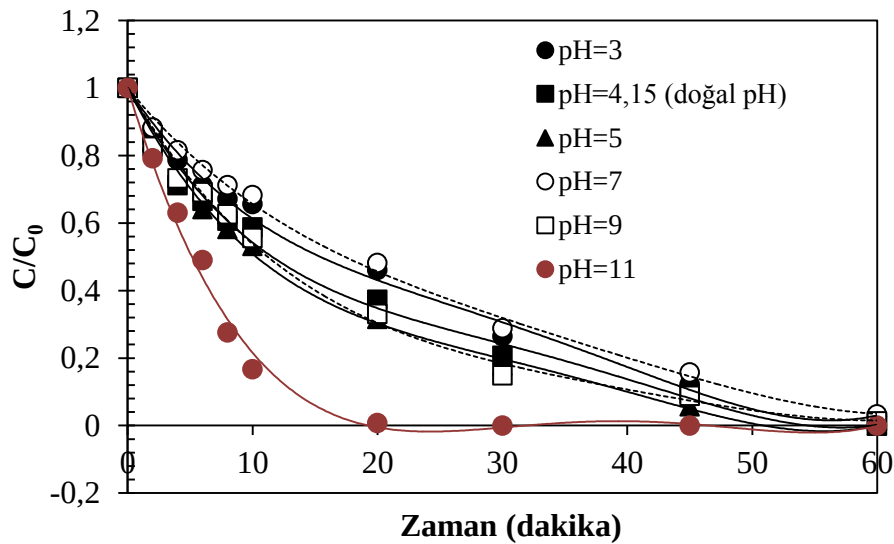
Şekil 4.88. 2,4-DKF'nin ozon ile oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF'nin %75,15'i parçalanmış, KOİ için %18,52, TOK için ise %8,59'luk giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %15 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'nin tamamı giderilmiş, KOİ'de

%24,44, TOK'da %11,21 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %40'a yükselmiştir.

4.10.3. 2-NF'ün ozon oksidasyonu

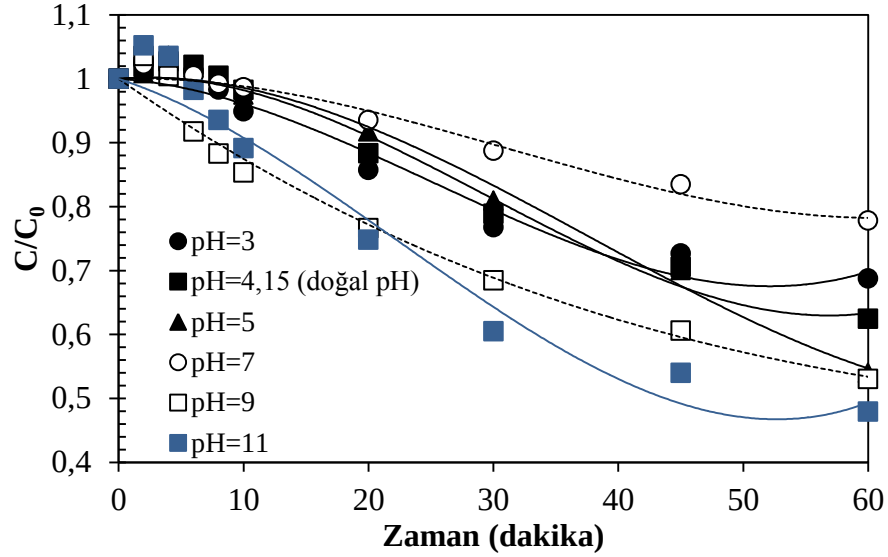
2-NF'ün ozon oksidasyonu üzerine pH'nın etkisi incelenirken de öncelikle çözeltiler biri kendi doğal pH'ları olmak üzere 3 asidik (pH 3, 4,15 ve 5), nötral (pH 7) ve 2 bazik (pH 9 ve 11) başlangıç pH'sında ozonlanmış ve 2-NF, KOİ ve TOK giderimine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 4.89, Şekil 4.90 ve Şekil 4.91'de verilmiştir.



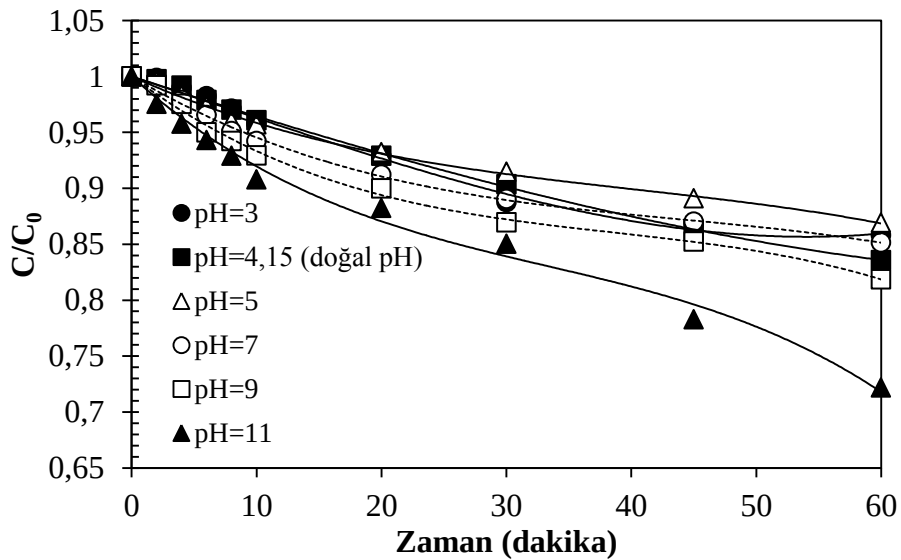
Şekil 4.89. 2-NF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin 2-NF giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede 2-NF gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %73,55, %79,33, %82,21, %71,14, %85,14 ve %100 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise pH 3, pH 7 ve pH 9'da sırasıyla %97,23, %96,73 ve %98,74 giderim verimi elde edilmiş, tüm diğer pH'lar için 2-NF'ün tamamı giderilmiştir. 30 dakikalık denemede KOİ gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %23,23, %21,11, %19,09, %11,24, %31,55 ve %39,53 verim elde edilmiştir. 60.

dakikada ise yine sırasıyla %31,24, %37,55, %46, %22,20, %46,96 ve %52,08 verim elde edilmiştir.



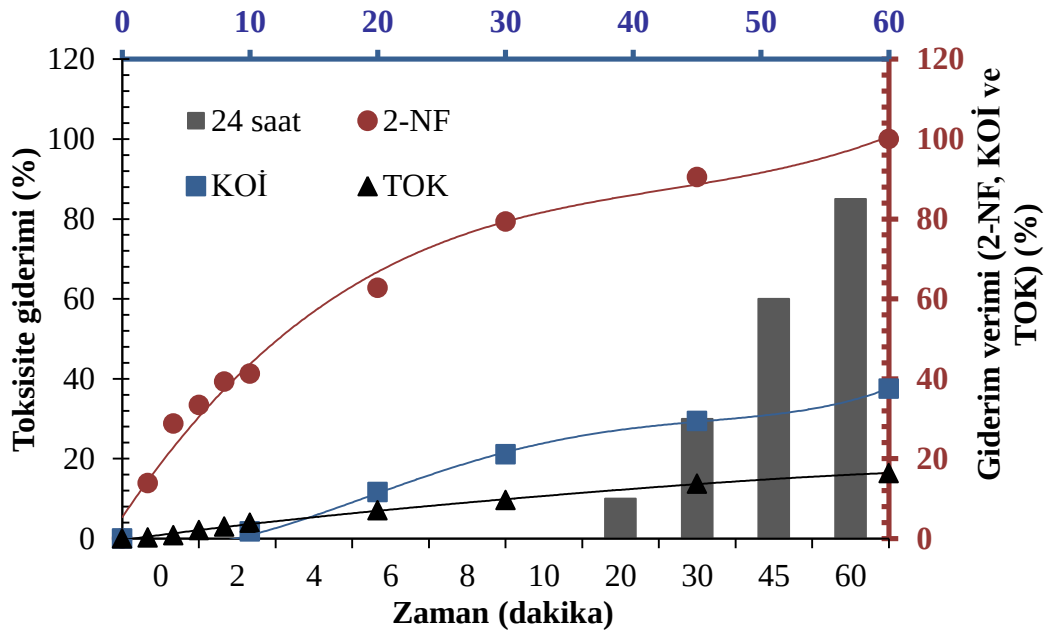
Şekil 4.90. 2-NF'nün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ C$)



Şekil 4.91. 2-NF'nün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ C$)

30 dakikalık denemede TOK gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %11,24, %9,63, %8,51, %10,96, %13,04 ve %14,97 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise yine sırasıyla %14,19, %16,41, %13,08, %14,85, %18,15 ve %27,81 verim elde edilmiştir.

Denemelerde kombine prosesler için pH ayarı yapılmamıştır. Çünkü amaç ozonun $\text{OH}^\bullet$ radikallerine dönüşümü değil, diğer prosesler kullanılarak farklı reaksiyon mekanizmaları üzerinden $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşumunu sağlamaktır. Bu nedenle çözeltilerin doğal pH'sında elde edilen 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.92'de verilmiştir.



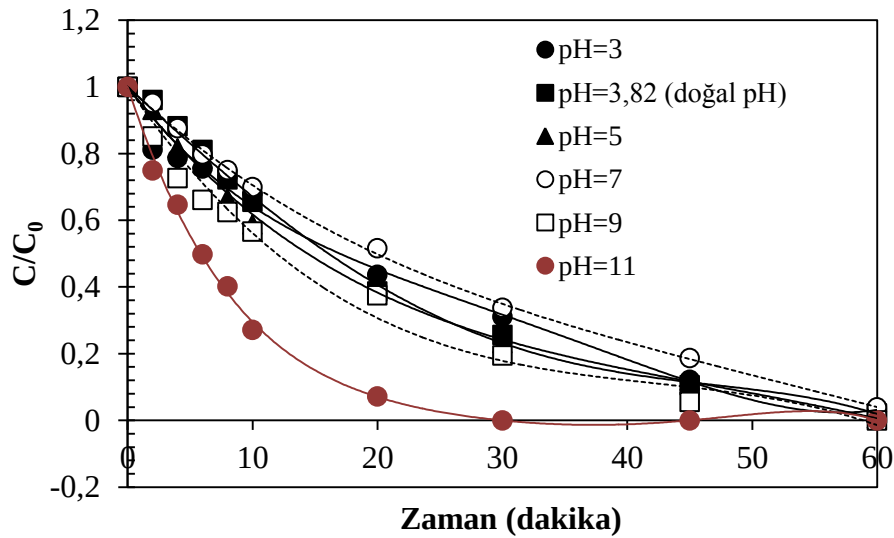
Şekil 4.92. 2-NF'nin ozon ile oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF'nin %79,33'ü parçalanmış, KOİ için %21,11, TOK için ise %9,63'lük giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %30 giderim verimi elde edilmiş,

reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %37,55, TOK'da %16,41 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %85'e yükselmiştir.

4.10.4. 2,4-DNF'ün ozon oksidasyonu

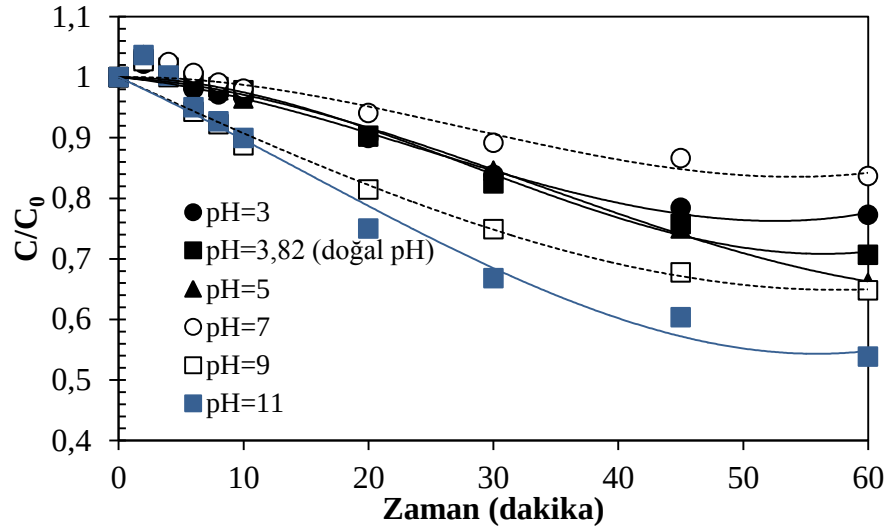
2,4-DNF'ün ozon oksidasyonu üzerine pH'nın etkisi incelenirken de öncelikle çözeltiler biri kendi doğal pH'ları olmak üzere 3 asidik (pH 3, 3,82 ve 5), nötral (pH 7) ve 2 bazik (pH 9 ve 11) başlangıç pH'sında ozonlanmış ve 2,4-DNF, KOİ ve TOK giderimine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 4.93, Şekil 4.94 ve Şekil 4.95'te verilmiştir.



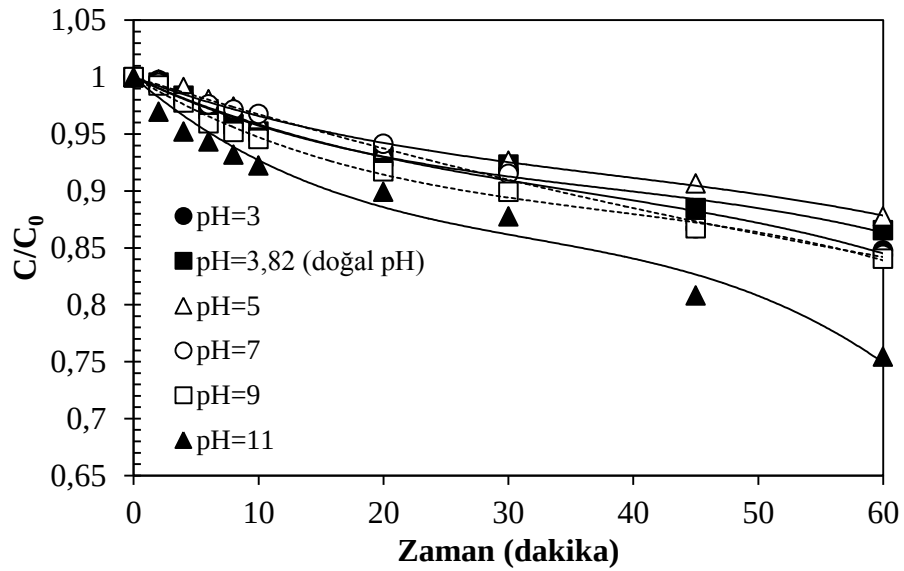
Şekil 4.93. 2,4-DNF'ün ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin 2,4-DNF giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede 2,4-DNF gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %69,94, %74,41, %76,92, %66,29, %80,55 ve %100 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise pH 3, doğal pH, pH 5 ve pH 7'de sırasıyla %96,94, %97,94, %99,45 ve %96,08 giderim verimi elde edilmiş, pH 9 ve 11'de 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmıştır. 30 dakikalık denemede KOİ gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %16,14, %17,54, %15,44, %10,83, %25,12 ve %33,24

verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise yine sırasıyla %22,72, %29,34, %34,03, %16,32, %35,23 ve %46,17 verim elde edilmiştir.



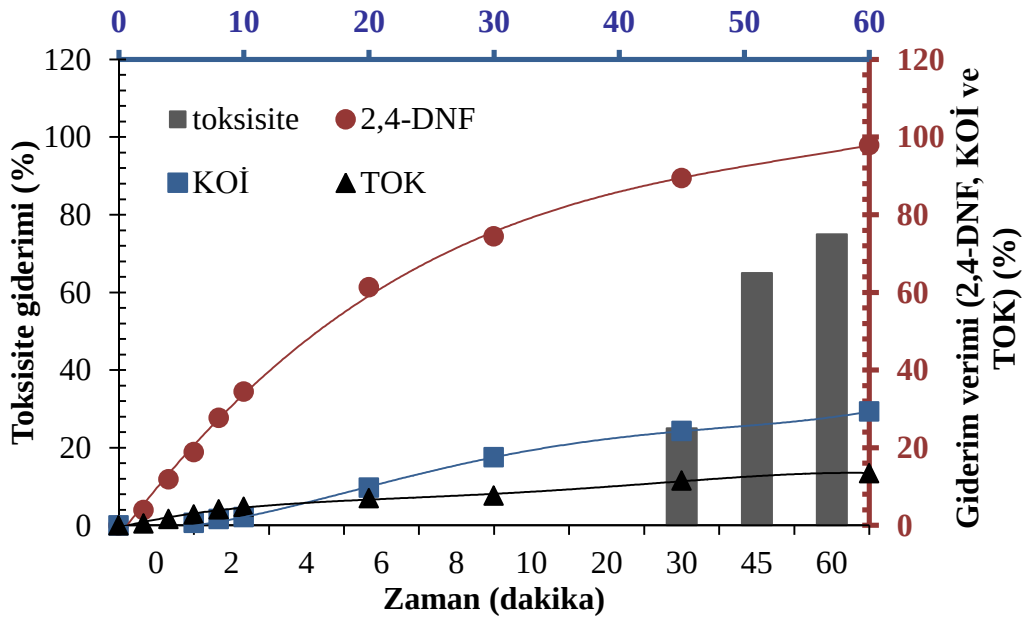
Şekil 4.94. 2,4-DNF'nin ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.95. 2,4-DNF'nin ozon ile oksidasyonunda pH değişiminin TOK giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede TOK gideriminde pH 3, doğal pH, pH 5, pH 7, pH 9 ve pH 11 için sırasıyla %8,18, %7,69, %7,35, %8,49, %10,08 ve %12,25 verim elde edilmiştir. 60. dakikada ise yine sırasıyla %15,24, %13,45, %12,24, %15,63, %15,96 ve %24,55 verim elde edilmiştir.

Denemelerde kombine prosesler için pH ayarı yapılmamıştır. Çünkü amaç ozonun $\text{OH}^\bullet$ radikallerine dönüşümü değil, diğer prosesler kullanılarak farklı reaksiyon mekanizmaları üzerinden $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşumunu sağlamaktır. Bu nedenle çözeltilerin doğal pH'sında elde edilen 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.96'da verilmiştir.



Şekil 4.96. 2,4-DNF'nin ozon ile oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF'nin %74,41'i parçalanmış, KOİ için %17,54, TOK için ise %7,69'luk giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %25 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'nin %97,94'ü giderilmiş, KOİ'de %29,34, TOK'da %13,45 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %75'e

yükselmiştir. Benitez *et al.* (2000) tarafından farklı klorofenollerin ozon oksidasyonunda asidik şartlarda parçalanmanın çok düşük olduğu, bu durumun $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşumunun OH^- iyonlarının oluşumu sebebiyle sınırlandırılmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Artan pH'da ve özellikle $\text{pH} \geq 9$ 'da parçalanma hızının önemli ölçüde arttığı, bu durumun hem $\text{OH}^\bullet$ radikal oluşumun artışı ve hem de bazik pH'larda fenolün fenolat anyonu oluşturarak çözünmesinin artışı ve bu iyonun ozon ile hızlı reaksiyonundan kaynaklandığı bildirilmiştir.

4.10.5. Ozonlama prosesinin kinetiği

2-KF, 2,4-DKF, 2-NF ve 2,4-DNF'nin ozon ile oksidasyonunda farklı pH'larda elde edilen kinetik sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.29, 4.30, 4.31 ve 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.29. 2-KF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k^*	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
2-KF	3	0,0601	11,53	0,98	1.derece
	4,30	0,0687	10,09	0,97	
	5	0,0704	9,85	0,97	
	7	0,0535	12,96	0,98	
	9	0,057	12,16	0,99	
	11	0,2389	2,90	0,91	
KOİ	3	0,0663	76,30	0,94	0.derece
	4,30	0,0748	67,63	0,96	
	5	0,0795	63,63	0,96	
	7	0,0473	106,94	0,99	
	9	0,1051	48,13	0,91	
	11	0,1183	42,76	0,81	
TOK	3	0,0006	94,70	0,99	2.derece
	4,30	0,0004	142,05	0,96	
	5	0,0004	142,05	0,95	
	7	0,0007	81,17	0,99	
	9	0,0008	71,02	0,99	
	11	0,0009	63,13	0,99	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak^{-1}), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak^{-1}), 2.derece hız sabiti birimi ($\text{mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$)

Çizelge 30. 2,4-DKF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k*	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DKF	3	0,0564	12,29	0,94	1.derece
	3,56	0,0562	12,33	0,96	
	5	0,0595	11,65	0,97	
	7	0,0431	16,08	0,96	
	9	0,051	13,59	0,99	
	11	0,1956	3,54	0,90	
KOİ	3	0,0306	120,29	0,97	0.derece
	3,56	0,0334	110,21	0,94	
	5	0,0311	118,36	0,97	
	7	0,0147	250,40	0,99	
	9	0,0553	66,56	0,94	
	11	0,0691	53,27	0,94	
TOK	3	0,0004	173,81	0,96	2.derece
	3,56	0,0003	231,75	0,86	
	5	0,0004	173,81	0,96	
	7	0,0005	139,05	0,84	
	9	0,0009	77,25	0,98	
	11	0,0009	77,25	0,99	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak⁻¹), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak⁻¹), 2.derece hız sabiti birimi (mM⁻¹.dak⁻¹)

Çizelge 4.31. 2-NF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k*	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2-NF	3	0,0454	15,27	0,99	1.derece
	4,15	0,0526	13,18	0,99	
	5	0,059	11,75	0,99	
	7	0,0408	16,99	0,99	
	9	0,061	11,36	0,99	
	11	0,158	4,39	0,94	
KOİ	3	0,0514	69,98	0,94	0.derece
	4,15	0,0457	78,71	0,98	
	5	0,0495	72,67	0,94	
	7	0,026	138,35	0,98	
	9	0,0636	56,56	0,91	
	11	0,0892	40,33	0,96	
TOK	3	0,0004	149,48	0,94	2.derece
	4,15	0,0004	149,48	0,99	
	5	0,0003	199,30	0,94	
	7	0,0004	149,48	0,89	
	9	0,0005	119,58	0,90	
	11	0,0008	74,74	0,97	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak⁻¹), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak⁻¹), 2.derece hız sabiti birimi (mM⁻¹.dak⁻¹)

Çizelge 4.32. 2,4-DNF için farklı pH'larda elde edilen reaksiyon hız sabitleri

Kirletici	pH	k*	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
2,4-DNF	3	0,0511	13,56	0,96	1.derece
	3,82	0,0451	15,37	0,99	
	5	0,048	14,44	0,99	
	7	0,0453	15,30	0,94	
	9	0,0541	12,81	0,98	
	11	0,122	5,68	0,98	
KOİ	3	0,0213	102,06	0,98	0.derece
	3,82	0,022	98,81	0,97	
	5	0,0237	91,73	0,98	
	7	0,0126	172,53	0,97	
	9	0,0344	63,19	0,96	
	11	0,0489	44,46	0,98	
TOK	3	0,0007	168,07	0,97	2.derece
	3,82	0,0007	168,07	0,93	
	5	0,0006	196,08	0,96	
	7	0,0008	147,06	0,99	
	9	0,0008	147,06	0,93	
	11	0,0013	90,50	0,95	

* 0.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (M.dak⁻¹), 1.derece reaksiyon için hız sabiti birimi (dak⁻¹), 2.derece hız sabiti birimi (mM⁻¹.dak⁻¹)

4.11. Katalitik Ozonlama

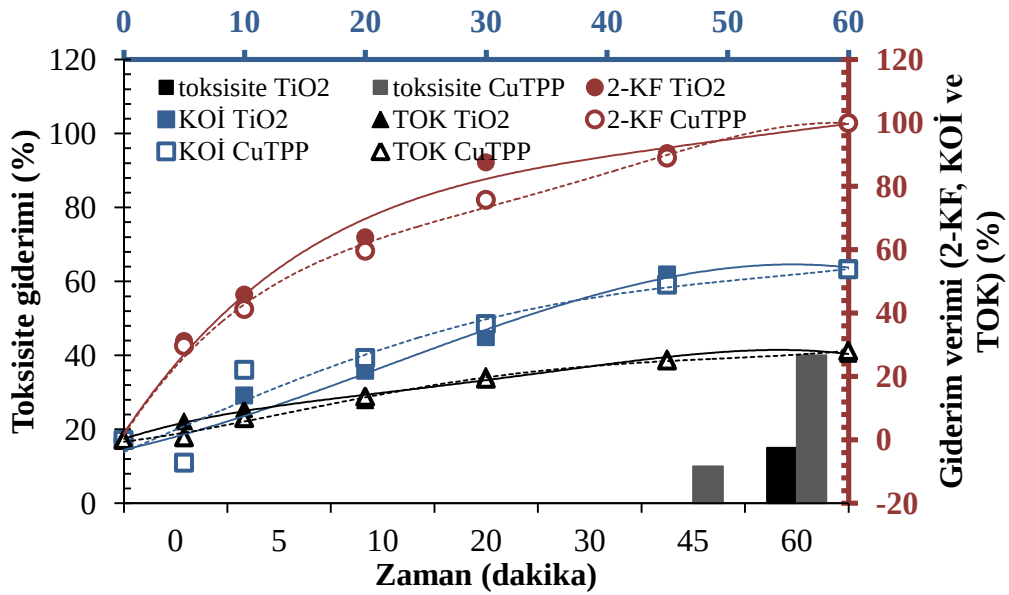
Ozonlama reaksiyonlarının hızlandırılması amacıyla kullanılan bir diğer yöntem de proseste heterojen veya homojen katalizörlerin kullanımıdır. Literatürde (Fe₂O₃, Al₂O₃-Me, MnO₂, Ru/CeO₂, TiO₂-Me, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ v.b.) gibi pek çok metal oksit ve metal iyonu ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmış ve reaksiyon mekanizması açıkça ortaya konulmasa da reaksiyon hızını arttırdığı belirlenmiştir.

Munter (2001) yaptığı araştırmada Cortes *et al.* (2000)'in ozonlama prosesine ilave olarak demir ve mangan iyonları katalizörlüğünde gerçekleşen heterojen katalitik ozonlamada yüksek pH'da ozonlamadan bile daha yüksek KOİ ve TOK verimi elde ettiklerini bildirmiştir. Ayrıca Karpel Vel Leitner *et al.* (1998) tarafından da Al₂O₃ ve TiO₂'nin katalizör olarak kullanıldığı ozonlama reaksiyonunda tam bir mineralizasyonun gözlemlendiğini bildirmiştir. Ancak en çarpıcı sonuçların GAK (granüler aktif karbon) ile birleştirilmiş ozonlama prosesinde gözlemlendiğini ve ozonlamanın

GAK'un yatak ömrünün uzamasını sağladığı ve 1992'den beri 1 kg KOİ giderimi için 1,7 kg ozon tüketimi ile ticari olarak ta kullanıldığını bildirmiştir.

4.11.1. 2-KF'ün katalitik ozonlanması

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden CuTPP katalitik ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.97'de mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 4.97. 2-KF'ün katalitik ozonlama ile oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,25$ g/L, $m(\text{CuTPP})=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2-KF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %87,51, %32,39 ve %20,22 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında herhangi bir giderim gözlenmemiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün

tamamı parçalanmış, KOİ'de %54,20, TOK'da %27,15 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %15'e yükselmiştir.

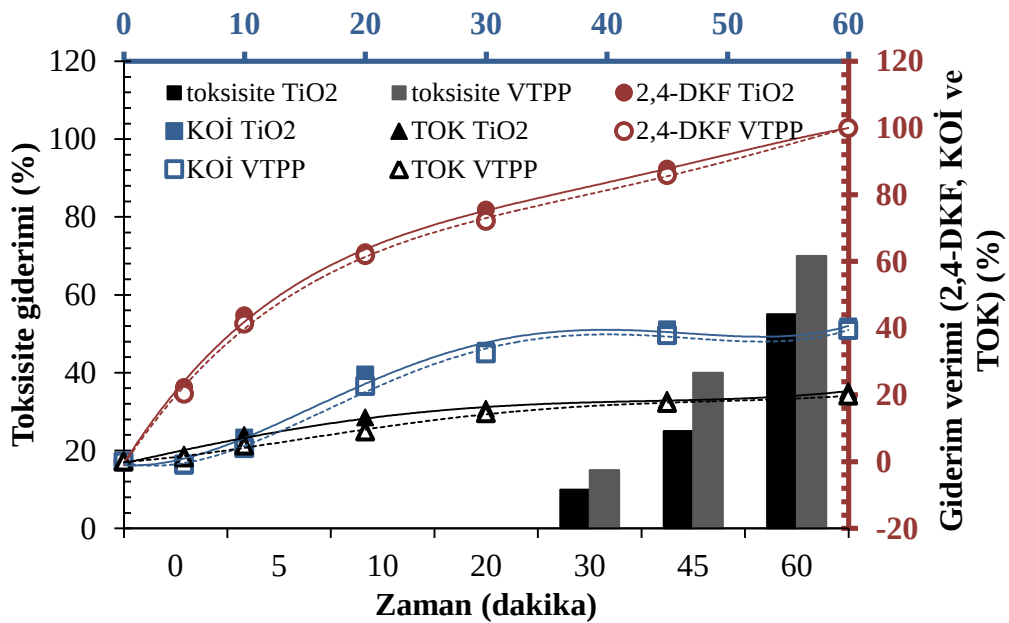
30 dakikalık denemede CuTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2-KF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %75,77, %36,52 ve %19,25 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında herhangi bir giderim gözlenmemiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %53,78, TOK'da %28,12 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %40'a yükselmiştir.

TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde CuTPP katalizörlüğünde elde edilen 2-KF gideriminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yarılanma ömrü 10,88 dakikadan 14,29 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,0637 dak⁻¹'den 0,0485 dak⁻¹'e düşmüştür. Ancak KOİ gideriminde benzer sonuçlar elde edilmiş, yarılanma ömrü 24,71 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti 0,002 mM⁻¹.dak⁻¹ olarak bulunmuştur. TOK gideriminde de TiO₂ katalizörlüğü daha etkindir. TiO₂ katalizörlüğünde 63,13 dakika olan TOK yarılanma ömrü CuTPP katalizörlüğünde 71,02'ye yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0009 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0008 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür.

Ozonlama prosesine katalizörün etkisi ise özellikle KOİ ve TOK gideriminde çarpıcı bir şekilde görülmektedir. Ozonlama prosesinde 2-KF yarılanma ömrü 10,09 dakika iken TiO₂ katalizörlüğünde bu değer çok küçük bir artışla 10,88 dakika olmuş, 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0687 dak⁻¹'den 0,0637 dak⁻¹'e düşmüştür. KOİ'de ise yarılanma ömrü 67,63 dakikadan çok büyük bir farkla 24,71 dakikaya gerilemiştir. TOK gideriminde de 142,05 dakika olan yarılanma ömrü TiO₂ katalizörlüğünde 63,13 dakikaya düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0004 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0009 mM⁻¹.dak⁻¹'e yükselmiştir.

4.11.2. 2,4-DKF'nin katalitik ozonlanması

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden VTPP katalitik ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.98'de mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 4.98. 2,4-DKF'nin katalitik ozonlama ile oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,5$ g/L, $m(\text{VTPP})=1$ (1 mg/100 ml), $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2,4-DKF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %75,55, %33,23 ve %15,86 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %10'luk bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'nin tamamı parçalanmış, KOİ'de %40,55, TOK'da %21,14 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %55'e yükselmiştir. 30 dakikalık denemede VTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2,4-DKF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %72,13, %32,45 ve %14,53 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla

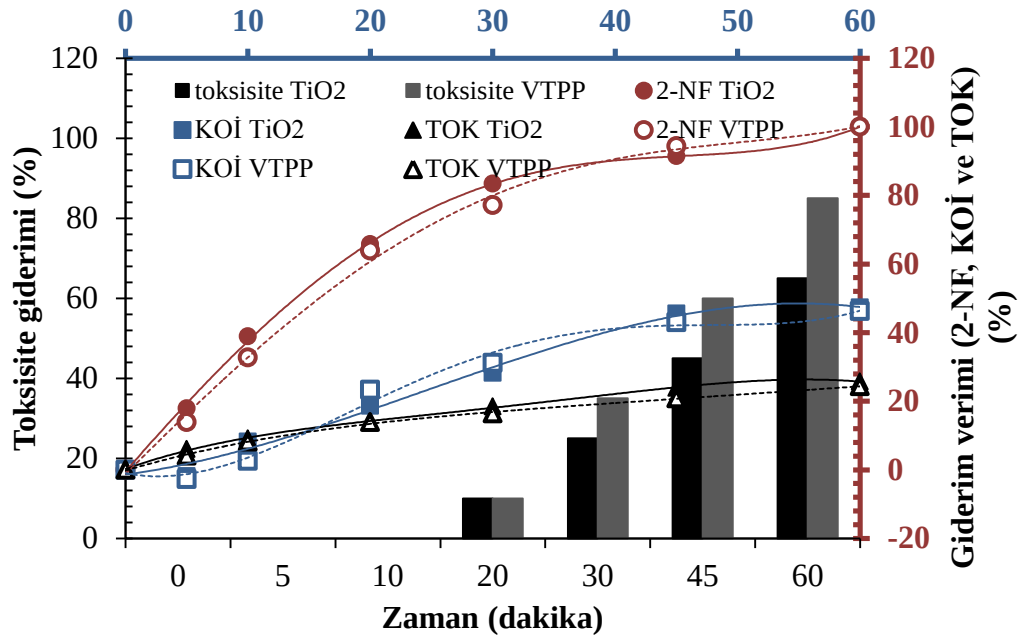
gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %15'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'nin tamamı parçalanmış, KOİ'de %39,41, TOK'da %19,77 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %70'e yükselmiştir.

TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde VTPP katalizörlüğünde elde edilen 2,4-DKF gideriminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yarılanma ömrü 14,29 dakikadan 15,72 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,0485 dak⁻¹'den 0,0441 dak⁻¹'e düşmüştür. KOİ gideriminde de benzer sonuçlar elde edilmiş, yarılanma ömrü 32,34 dakikadan 35,75 dakikaya yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0021 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0019 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK gideriminde ise TiO₂ katalizörlüğünde 86,91 dakika olan TOK yarılanma ömrü VTPP katalizörlüğünde 115,87'ye yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0008 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0006 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür.

Ozonlama prosesine katalizörün etkisi ise özellikle KOİ ve TOK gideriminde çarpıcı bir şekilde görülmektedir. Ozonlama prosesinde 2,4-DKF yarılanma ömrü 12,33 dakika iken TiO₂ katalizörlüğünde bu değer çok küçük bir artışla 14,29 dakika olmuş, 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0562 dak⁻¹'den 0,0485 dak⁻¹'e düşmüştür. KOİ'de ise yarılanma ömrü 110,21 dakikadan çok büyük bir farkla 32,34 dakikaya gerilemiştir. TOK gideriminde de 231,75 dakika olan yarılanma ömrü TiO₂ katalizörlüğünde 86,91 dakikaya düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0003 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0008 mM⁻¹.dak⁻¹'e yükselmiştir.

4.11.3. 2-NF'nin katalitik ozonlanması

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO₂ ve alternatif katalizörlerden VTPP katalitik ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.99'da mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 4.99. 2-NF'ün katalitik ozonlama ile oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,5$ g/L, $m(\text{VTPP})=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %83,41, %28,27 ve %18,48 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %25'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %47,33, TOK'da %25,72 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %65'e yükselmiştir.

30 dakikalık denemede VTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %77,14, %31,22 ve %16,43 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %35'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %46,26, TOK'da %24,33 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %85'e yükselmiştir.

TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde VTPP katalizörlüğünde elde edilen 2-NF gideriminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yarılanma ömrü 12,16 dakikadan 12,01 dakikaya düşmüş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,057 dak⁻¹'den 0,0577 dak⁻¹'e yükselmiştir. KOİ gideriminde ise benzer sonuçlar elde edilmiş, yarılanma ömrü 31,59 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0022 mM⁻¹.dak⁻¹ olarak bulunmuştur. TOK gideriminde ise TiO₂ katalizörlüğünde 66,43 dakika olan TOK yarılanma ömrü VTPP katalizörlüğünde 85,42'ye yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0009 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0007 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür.

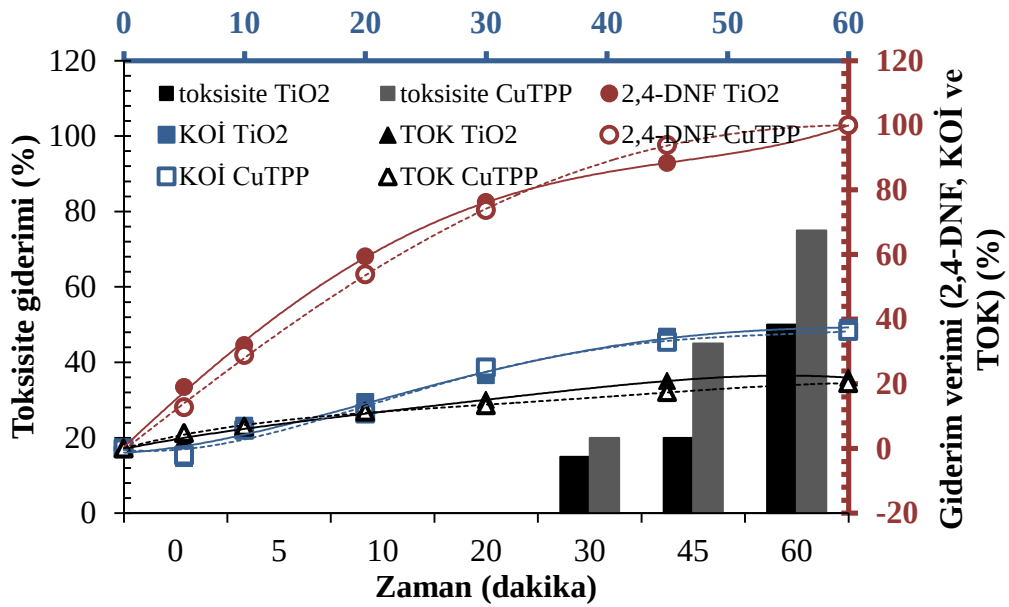
Ozonlama prosesine katalizörün etkisi ise özellikle KOİ ve TOK gideriminde çarpıcı bir şekilde görülmektedir. Ozonlama prosesinde 2-NF yarılanma ömrü 13,18 dakika iken VTPP katalizörlüğünde bu değer 12,01 dakikaya düşmüş, 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0526 dak⁻¹'den 0,0577 dak⁻¹'e yükselmiştir. KOİ'de ise yarılanma ömrü 78,71 dakikadan çok büyük bir farkla 31,59 dakikaya gerilemiştir. TOK gideriminde de 149,48 dakika olan yarılanma ömrü TiO₂ katalizörlüğünde 66,43 dakikaya düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0004 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0009 mM⁻¹.dak⁻¹'e yükselmiştir.

4.11.4. 2,4-DNF'ün katalitik ozonlanması

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO₂ ve alternatif katalizörlerden CuTPP katalitik ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.100'de mukayeseli olarak verilmiştir.

30 dakikalık denemede TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2,4-DNF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %76,21, %22,65 ve %15,06 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %15'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %37,35, TOK'da %21,90 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %50'ye yükselmiştir. 30 dakikalık denemede CuTPP katalizörlüğünde

gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2,4-DNF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %73,72, %25,01 ve %13,39 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %20'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %36,31, TOK'da %20,22 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %75'e yükselmiştir.



Şekil 4.100. 2,4-DNF'ün katalitik ozonlama ile oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,1$ g/L, $m(\text{CuTPP})=1$ (1 mg/100 ml), $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)

TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde CuTPP katalizörlüğünde elde edilen 2,4-DNF gideriminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yarılanma ömrü 14,97 dakikadan 12,91 dakikaya düşmüş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,0463 dak⁻¹'den 0,0537 dak⁻¹'e yükselmiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 46,00 dakikadan 47,92 dakika yükselmiş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0025 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0024 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK gideriminde ise TiO₂ katalizörlüğünde 84,03 dakika olan TOK yarılanma ömrü CuTPP katalizörlüğünde

106,95'e yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0014 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0011 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür.

Katalitik ozonlama reaksiyonlarında dikkat çeken özellikle Me-TPP'lerin TiO_2 'ten daha yüksek toksisite giderimine sahip olmasıdır. Bu durum literatürde TiO_2 'in muhtemelen toksik araürün oluşumuna neden olduğu şeklinde açıklanmaktadır (Catalkaya and Kargi 2008).

Ozonlama prosesine katalizörün etkisi ise özellikle KOİ ve TOK gideriminde çarpıcı bir şekilde görülmektedir. Ozonlama prosesinde 2,4-DNF yarılanma ömrü 15,37 dakika iken CuTPP katalizörlüğünde bu değer 12,91 dakikaya düşmüş, 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0451 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0537 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ'de ise yarılanma ömrü 98,81 dakikadan çok büyük bir farkla 46,00 dakikaya gerilemiştir. TOK gideriminde de 168,07 dakika olan yarılanma ömrü TiO_2 katalizörlüğünde 84,03 dakikaya düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0007 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0014 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

4.12. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ Oksidasyonu

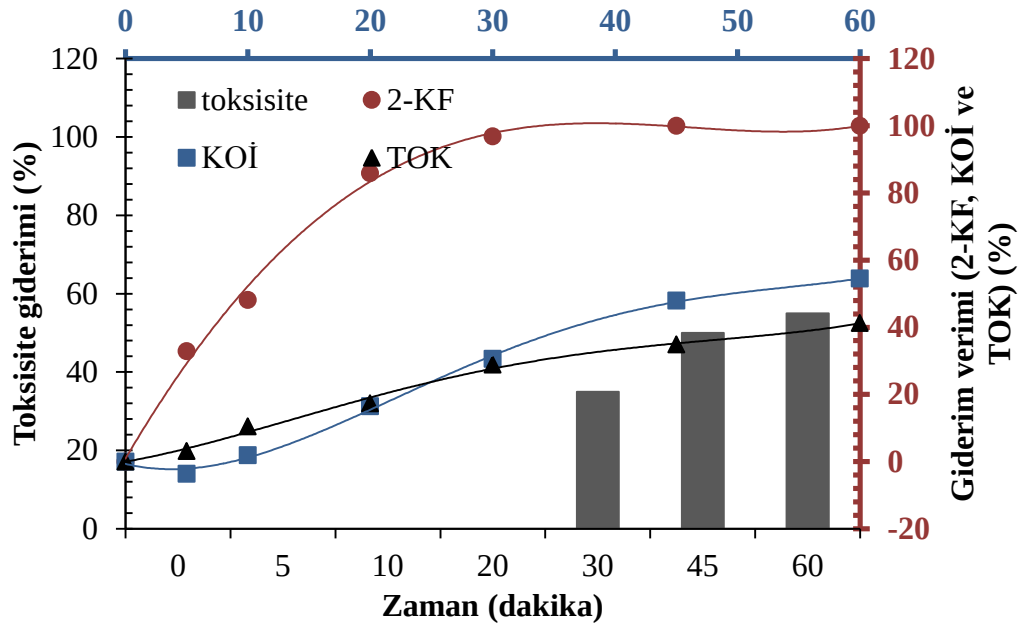
Perokson prosesi ozon ve H_2O_2 'i içeren bir ileri oksidasyon prosesidir. Proses iki adımda oluşur. Birinci adım ozonun çözünmesi ve ikinci adım da H_2O_2 ilavesidir. H_2O_2 ozonun aşağıdaki reaksiyona göre daha aktif olan $\text{OH}^\bullet$ radikallerine parçalanmasını hızlandırmak amacıyla ilave edilir (Metcalf and Eddy 2003).



Yukarıda verilen reaksiyon uyarınca model kirleticilerin perokson prosesiyle parçalanması incelenmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.12.1. 2-KF'nin H_2O_2/O_3 oksidasyonu

Denemelerde H_2O_2 dozu olarak Fenton prosesinde kullanılan doz olan 700 mg/L kullanılmış, bu dozda ozonlanan çözültiden elde edilen 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.101'de verilmiştir.



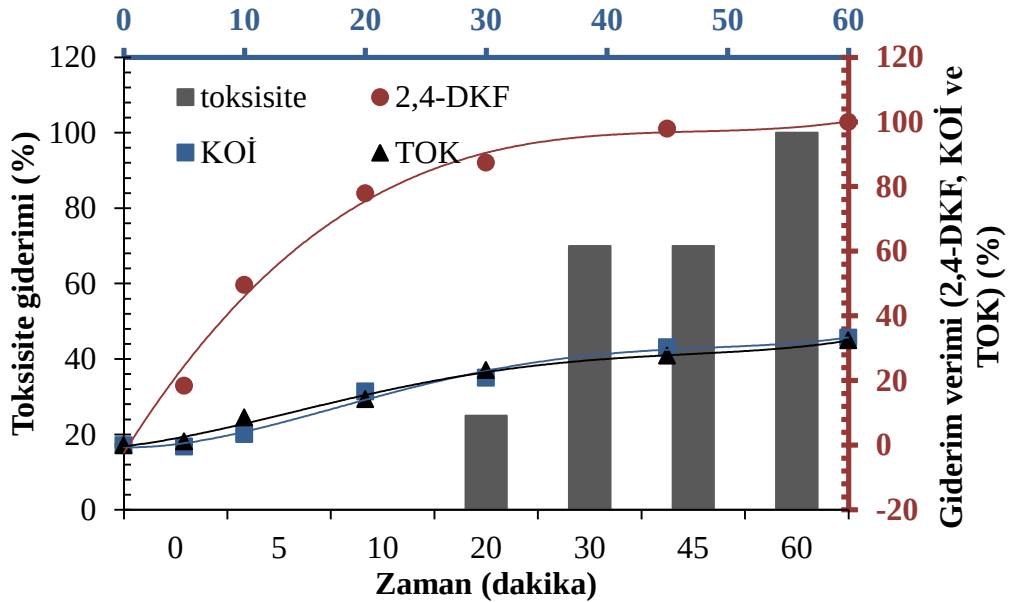
Şekil 4.101. 2-KF'nin H_2O_2/O_3 oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, pH=doğal pH, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ C$)

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-KF'nin %96,79'u parçalanmış, KOİ için %30,55, TOK için ise %28,87'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %35 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'nin tamamı giderilmiş, KOİ'de %54,45, TOK'da %41,24 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %55'e yükselmiştir. 2-KF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak H_2O_2 kullanımı özellikle KOİ ve TOK gideriminde oldukça başarılı olmuştur. Ozonlama ve O_3/H_2O_2 ile 2-KF yarılanma ömrü birbirlerine çok yakın olarak 10,09 ve 11,11 dakika bulunmuştur. Ancak KOİ gideriminde H_2O_2 ilavesinin oldukça etkili olduğu gözlenmektedir. Ozonlama ile 67,63

dakika olan KOİ yarılanma ömrü H_2O_2 ilavesi ile 50,08'e düşmüş ve 0. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0748 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,101 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK'da da benzer şekilde yarılanma ömrü 142,05 dakikadan 40,58'e düşmüş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0004 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0014 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

4.12.2. 2,4-DKF'ün H_2O_2/O_3 oksidasyonu

Denemelerde H_2O_2 dozu olarak Fenton prosesinde kullanılan doz olan 350 mg/L kullanılmış, bu dozda ozonlanan çözeltiden elde edilen 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.102'de verilmiştir. Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF'ün %87,42'si parçalanmış, KOİ için %20,86, TOK için ise %23,28'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %70 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %33,23, TOK'da %32,42 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

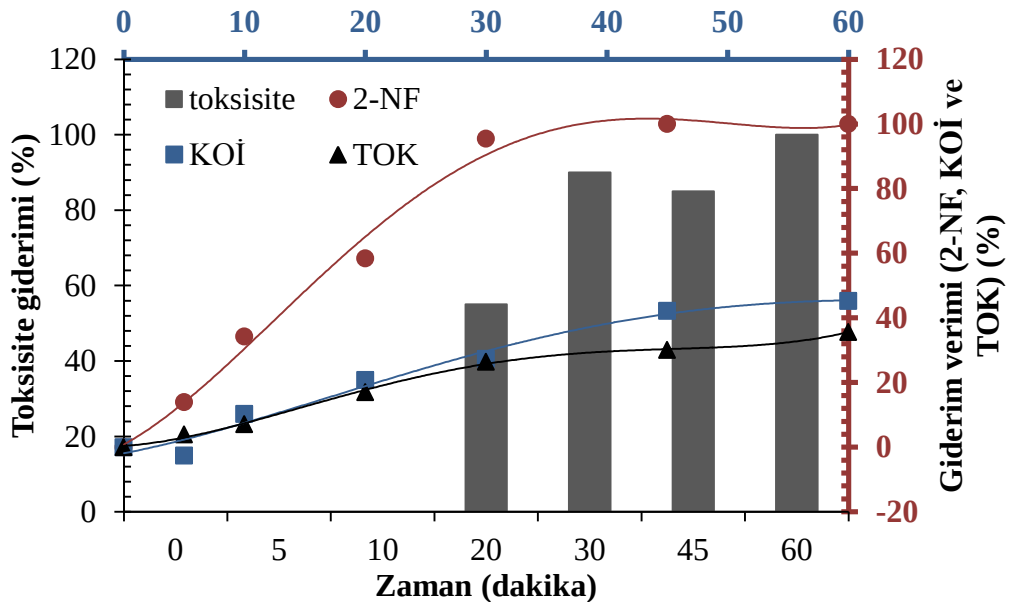


Şekil 4.102. 2,4-DKF'ün H_2O_2/O_3 oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]=350 \text{ mg/L}$, $pH=\text{doğal } pH$, $Q(O_3)=10 \text{ g/saat}$, $q(O_3)=2,5 \text{ L/dak}$, $P(O_2)=1,2 \text{ bar}$, $T=20\pm 1^\circ C$)

2,4-DKF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak H_2O_2 kullanımı özellikle KOİ ve TOK gideriminde oldukça başarılı olmuştur. Ozonlama ve O_3/H_2O_2 ile 2,4-DKF yarılanma ömrü birbirlerine çok yakın olarak 12,33 ve 12,22 dakika bulunmuştur. Ancak KOİ gideriminde H_2O_2 ilavesinin oldukça etkili olduğu gözlenmektedir. Ozonlama ile 110,21 dakika olan KOİ yarılanma ömrü H_2O_2 ilavesi ile 72,75'e düşmüş ve 0. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0334 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,0506 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK'da da benzer şekilde yarılanma ömrü 231,75 dakikadan 57,94'e düşmüş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0012 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

4.12.3. 2-NF'ün H_2O_2/O_3 oksidasyonu

Denemelerde H_2O_2 dozu olarak Fenton prosesinde kullanılan doz olan 500 mg/L kullanılmış, bu dozda ozonlanan çözeltilerden elde edilen 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.103'te verilmiştir.



Şekil 4.103. 2-NF'ün H_2O_2/O_3 oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]=500 \text{ mg/L}$, $pH=\text{doğal } pH$, $Q(O_3)=10 \text{ g/saat}$, $q(O_3)=2,5 \text{ L/dak}$, $P(O_2)=1,2 \text{ bar}$, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

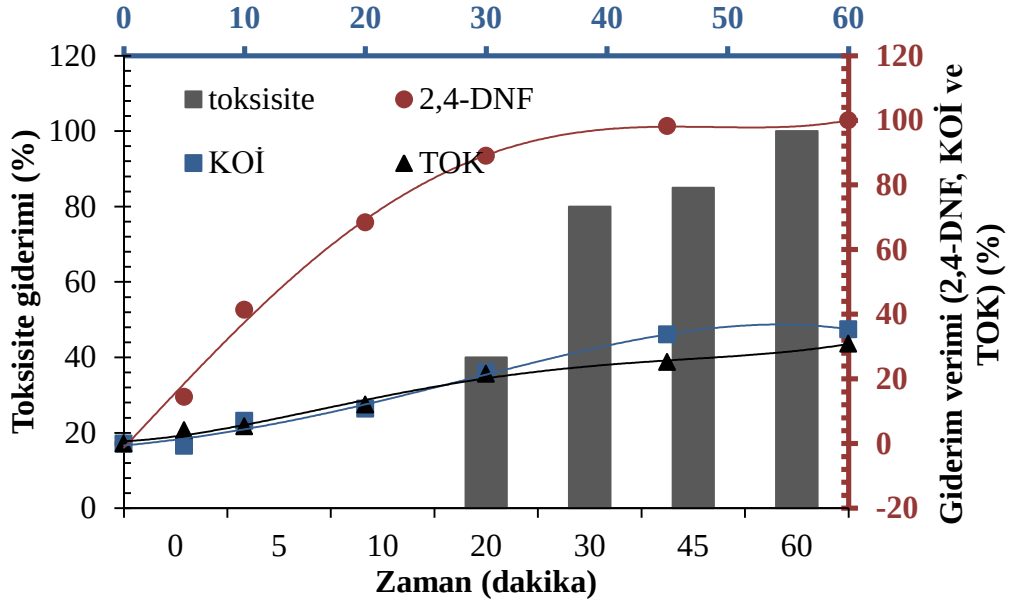
Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF'ün %95,45'i parçalanmış, KOİ için %27,36, TOK için ise %26,45'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %90 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %45,27, TOK'da %35,66 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

2-NF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak H_2O_2 kullanımı özellikle KOİ ve TOK gideriminde oldukça başarılı olmuştur. Ozonlama ve O_3/H_2O_2 ile 2-NF yarılanma ömrü sırasıyla 13,18 ve 16,60 dakika bulunmuştur. Ancak KOİ gideriminde H_2O_2 ilavesinin oldukça etkili olduğu gözlenmektedir. Ozonlama ile 78,71 dakika olan KOİ yarılanma ömrü H_2O_2 ilavesi ile 52,90'a düşmüş ve 0. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0457 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,068 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK'da da benzer şekilde yarılanma ömrü 149,48 dakikadan 49,83'e düşmüş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0004 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0012 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

4.12.4. 2,4-DNF'ün H_2O_2/O_3 oksidasyonu

Denemelerde H_2O_2 dozu olarak Fenton prosesinde kullanılan doz olan 200 mg/L kullanılmış, bu dozda ozonlanan çözeltilerden elde edilen 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.104'de verilmiştir.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF'ün %89,03'ü parçalanmış, KOİ için %21,92, TOK için ise %21,55'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %80 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %35,35, TOK'da %30,92 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.



Şekil 4.104. 2,4-DNF'nin H_2O_2/O_3 oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, pH=doğal pH, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ C$)

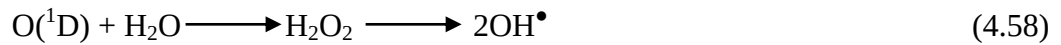
2,4-DNF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak H_2O_2 kullanımı özellikle KOİ ve TOK gideriminde oldukça başarılı olmuştur. Ozonlama ve O_3/H_2O_2 ile 2-NF yarılanma ömrü birbirlerine çok yakın olarak 15,37 ve 15,74 dakika bulunmuştur. Ancak KOİ gideriminde H_2O_2 ilavesinin oldukça etkili olduğu gözlenmektedir. Ozonlama ile 98,81 dakika olan KOİ yarılanma ömrü H_2O_2 ilavesi ile 69,68'e düşmüş ve 0. derece reaksiyon hız sabiti de $0,022 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,0312 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK'da da benzer şekilde yarılanma ömrü 168,07 dakikadan 65,36'ya düşmüş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0007 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0018 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

Esplugas *et al.* (2002) tarafından fenol molekülünün farklı ileri oksidasyonlarla gideriminin incelendiği bir çalışmada ozonlama prosesi için en etkili pH'nın radikalik reaksiyonların artışından dolayı bazik olduğu sonucuna varılmıştır. O_3/UV prosesinde prosesin ilk dakikalarında büyük değişimler gözlenmemiştir. O_3/H_2O_2 prosesinde ise nötral pH ve düşük H_2O_2 konsantrasyonunda prosesin ozonlama verimini hafifçe arttırdığı, ancak H_2O_2 dozu artışıyla inhibisyon etkisi gözlemlendiği bildirilmiştir. Benzer

etki $O_3/UV/H_2O_2$ 'te de gözlenmiştir. Bu nedenle H_2O_2 dozu oldukça düşük (0,07 mM) seçilmiştir. Çalışmada doğal pH'da (5-3,4) H_2O_2 dozu 6,8 mM'dan 534 mM'a yükseltildiğinde 80 dakikalık reaksiyon sonunda fenol giderimi %80,6'dan %58,3'e düşmüştür. pH 6,8'e tamponlandığında ise en yüksek verim düşük bir H_2O_2 konsantrasyonu olan 6,2 mM'da %93,4 olarak gözlenmiştir. Yalancı birinci mertebe kinetik için reaksiyon hız sabiti 2,13 saat⁻¹ olarak bulunmuş ve yarılanma ömrü de 0,325 saat olarak belirlenmiştir.

4.13. UV/ O_3 Oksidasyonu

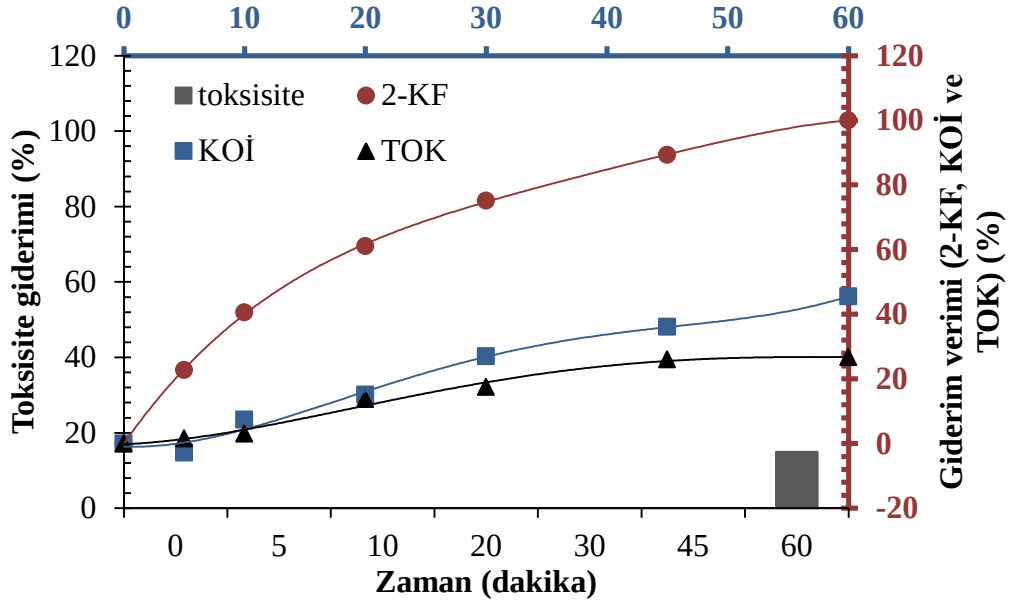
Ozon 254 nm dalga boyundaki UV ışınmasını çok hızlı bir şekilde absorblamakta (parçalanma katsayısı $\epsilon_{254\text{ nm}} = 3300\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ve Eşitlik 4.57 ve 4.58'de gösterilen bir dizi reaksiyonla $OH^\bullet$ radikallerine bozunan H_2O_2 oluşturmaktadır.



UV/ O_3 metodu H_2O_2 'in $OH^\bullet$ radikallerine parçalanmasında pahalı bir metod gibi görünse de özellikle H_2O_2 'in 254 nm'de düşük moleküler absorptiviteye ($\epsilon_{254\text{ nm}} = 18,6\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) sahip olması nedeniyle H_2O_2/UV prosesinden daha etkilidir. Dolayısıyla UV/ O_3 prosesinde daha yüksek miktarda $OH^\bullet$ radikali oluşmaktadır (Munter 2001).

4.13.1. 2-KF'ün UV/ O_3 oksidasyonu

Denemelerde ortam pH'sında UV ışınması altında ozonlanan çözeltilerden elde edilen 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.105'te verilmiştir.



Şekil 4.105. 2-KF'nin UV/O₃ oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

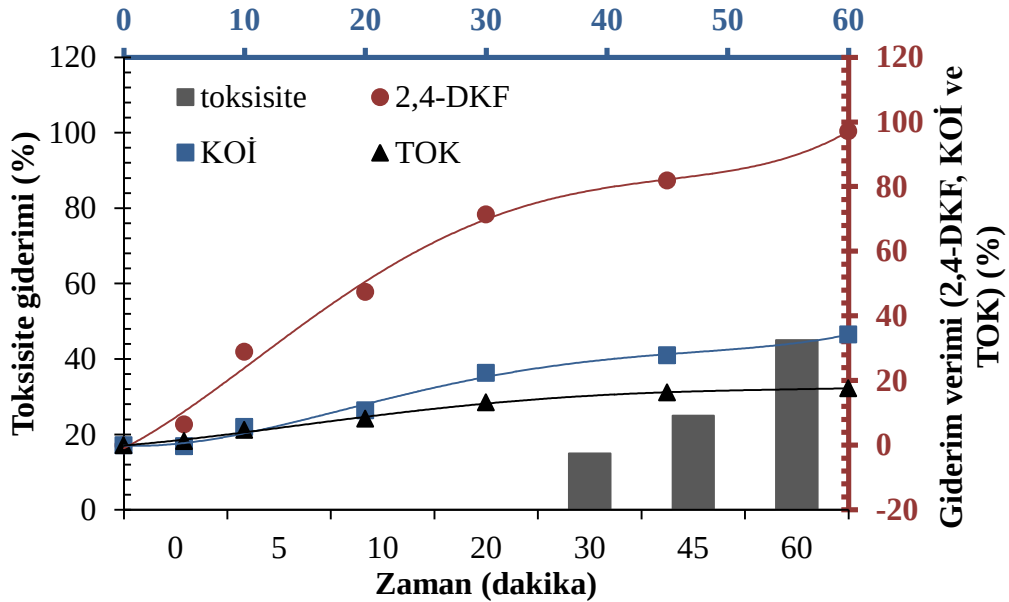
Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-KF'nin %75,18'i parçalanmış, KOİ için %26,99, TOK için ise %17,49'luk giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında herhangi bir toksisite giderimi elde edilememiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'nin tamamı giderilmiş, KOİ'de %45,55, TOK'da %26,72 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitede %15'lik giderim gözlenmiştir.

2-KF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak UV kullanımı prosesin verimini çok fazla etkilememiştir. Ozonlama ve O₃/UV ile 2-KF yarılanma ömrü sırasıyla 10,09 ve 14,69 dakika olarak bulunmuştur. 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0687 dak⁻¹'den 0,0472 dak⁻¹'e düşmüştür. KOİ gideriminde de UV ilavesi sistem performansını arttırmamış, ozonlama ile 67,63 dakika olan KOİ yarılanma ömrü UV ilavesi ile 69,31'e yükselmiştir. Yalnızca TOK'da UV'nin prosesi olumlu etkilediği gözlenmiş, yarılanma ömrü 142,05 dakikadan 105,02'ye düşmüştür.

4.13.2. 2,4-DKF'ün UV/O₃ oksidasyonu

Denemelerde ortam pH'sında UV ışması altında ozonlanan çözeltiden elde edilen 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.106'da verilmiştir. Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DKF'ün %71,41'i parçalanmış, KOİ için %22,33, TOK için ise %13,23'lük giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %15'lik verim elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'ün %97,13'ü giderilmiş, KOİ'de %34,23, TOK'da %17,62 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %45'e yükselmiştir.

2,4-DKF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak UV kullanımı prosesin verimini çok fazla etkilememiştir. Ozonlama ve O₃/UV ile 2,4-DKF yarılanma ömrü sırasıyla 12,33 ve 18,24 dakika olarak bulunmuştur. 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0562 dak⁻¹'den 0,038 dak⁻¹'e düşmüştür.

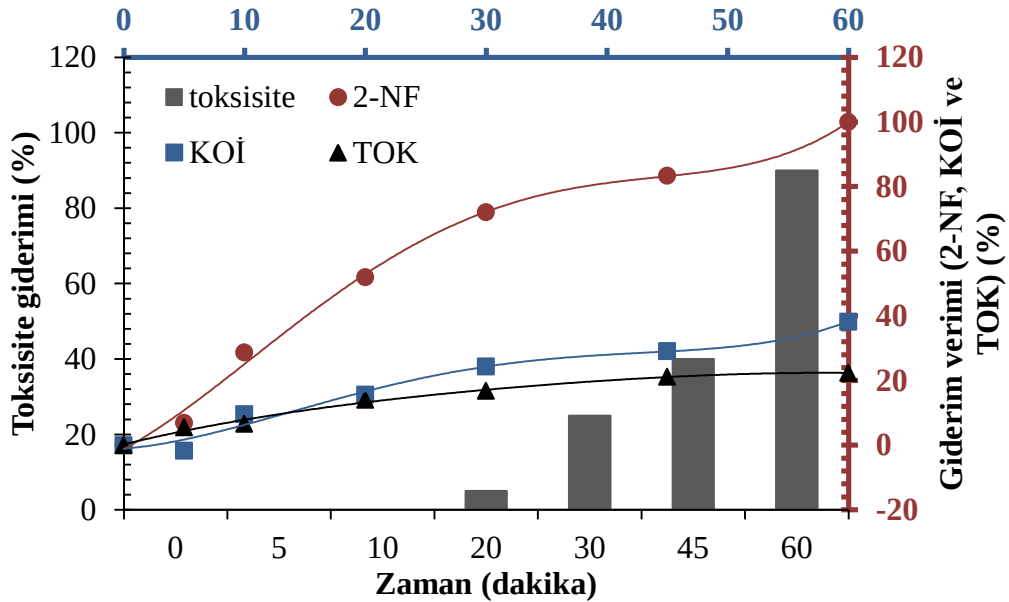


Şekil 4.106. 2,4-DKF'ün UV/O₃ oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

KOİ gideriminde UV ilavesi sistem performansını bir miktar arttırmış, ozonlama ile 110,21 dakika olan KOİ yarılanma ömrü UV ilavesi ile 96,27'ye düşmüştür. TOK'da da benzer olarak UV'nin prosesi olumlu etkilediği gözlenmiş, yarılanma ömrü 231,75 dakikadan 165,04'e düşmüştür.

4.13.3. 2-NF'ün UV/O₃ oksidasyonu

Denemelerde ortam pH'sında UV ışınması altında ozonlanan çözeltilerden elde edilen 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.107'de verilmiştir. Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2-NF'ün %72,12'si parçalanmış, KOİ için %24,33, TOK için ise %16,77'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %25'lik bir giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %38,23, TOK'da %22,33 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %90'a yükselmiştir.



Şekil 4.107. 2-NF'ün UV/O₃ oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

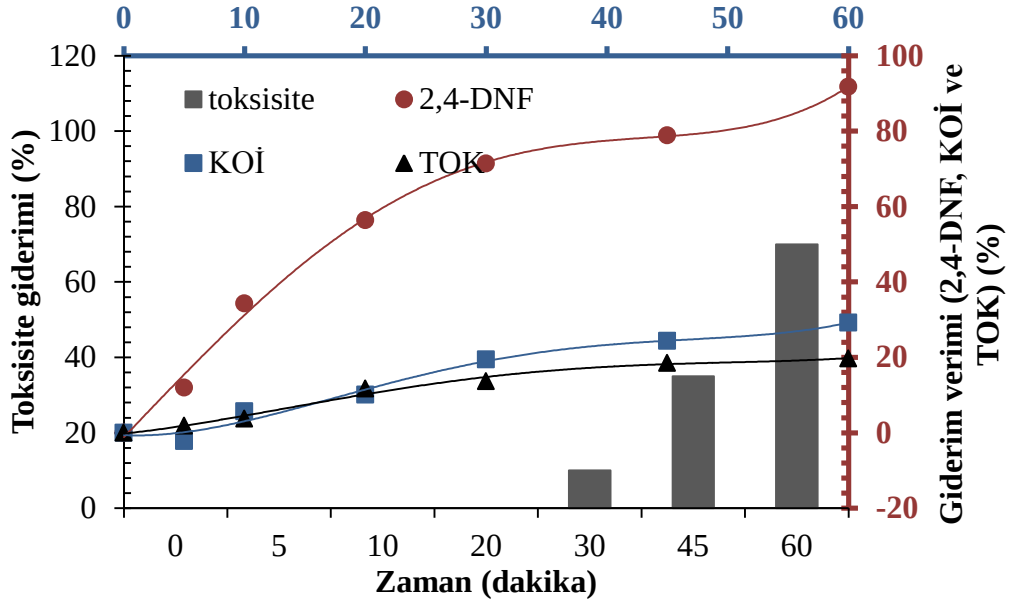
2-NF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak UV kullanımı prosesin verimini çok fazla etkilememiştir. Ozonlama ve O_3/UV ile 2-NF yarılanma ömrü sırasıyla 13,18 ve 19,75 dakika olarak bulunmuştur. 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0526 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0351 \text{ dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ gideriminde de UV ilavesi sistem performansını arttırmamış, ozonlama ile 78,71 dakika olan KOİ yarılanma ömrü UV ilavesi ile 83,51'e yükselmiştir. Yalnızca TOK'da UV'nin prosesi olumlu etkilediği gözlenmiş, yarılanma ömrü 149,48 dakikadan 138,63'e düşmüştür.

4.13.4. 2,4-DNF'ün UV/O_3 oksidasyonu

Denemelerde ortam pH'sında UV ışınması altında ozonlanan çözültiden elde edilen 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.108'de verilmiştir.

Yapılan denemede 30 dakikanın sonunda 2,4-DNF'ün %71,40'ı parçalanmış, KOİ için %19,49, TOK için ise %13,67'lik giderim verimi elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %10'luk giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün %91,77'si giderilmiş, KOİ'de %29,23, TOK'da %19,75 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %70'e yükselmiştir.

2,4-DNF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak UV kullanımı prosesin verimini çok fazla etkilememiştir. Ozonlama ve O_3/UV ile 2,4-DNF yarılanma ömrü sırasıyla 15,37 ve 16,74 dakika olarak bulunmuştur. 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0451 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0414 \text{ dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ gideriminde de UV ilavesi sistem performansını arttırmamış, ozonlama ile 98,81 dakika olan KOİ yarılanma ömrü UV ilavesi ile 113,63'e yükselmiştir. Yalnızca TOK'da UV'nin prosesi olumlu etkilediği gözlenmiş, yarılanma ömrü 168,07 dakikadan 144,41'e düşmüştür.



Şekil 4.108. 2,4-DNF'nin UV/O₃ oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

Ku *et al.* (1996) tarafından farklı biyolojik olarak parçalanmaya dirençli fenollerle, ozonlama ve UV/O₃ oksidasyonu, farklı çözelti pH'ları, O₃ gazı kütle akış hızı ve UV ışık şiddeti faktörlerinde, reaktantların ve organik ara ürünlerin giderimi üzerinden incelenmiştir. Çalışma sonunda fenollerin giderim verimlerinin UV/O₃ prosesinde ozon dozu, ışık şiddeti ve çözelti pH'sı artırıldığında yükseldiği gözlenmiştir. Uygun reaksiyon şartlarında üç saatlik reaksiyon süresince fenollerin mineralizasyonunun %98'in üzerinde gerçekleştiği belirlenmiş, ancak alkali çözeltilerde fenollerin mineralizasyonunun CO₂'in çözünmesinden dolayı gecikebileceği sonucuna varılmıştır. Ozon dozundaki artışın organik ara ürünlerin mineralizasyonu üzerinde çok az etkisi olduğu belirlenmiş ve parçalanma hızlarının düşük ve nötral pH değerlerinde 2,4-diklorofenol>2-klorofenol>2-nitrofenol şeklinde değiştiği, alkali pH'larda ise neredeyse aynı olduğu gözlenmiştir.

Esplugas *et al.* (2002) tarafından fenolün farklı ileri oksidasyon prosesleriyle oksidasyonunun incelendiği bir başka çalışmada ise O₃ ve O₃/UV prosesinde sistem değişkeni olarak yalnızca pH uygulanmış, alkali şartlarda radikalik reaksiyonlardan

dolayı giderim verimlerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. O_3/UV prosesinde prosesin ilk dakikalarında büyük değişimler gözlenmemiştir. O_3/H_2O_2 prosesinde ise nötral pH ve düşük H_2O_2 konsantrasyonunda prosesin ozonlama verimini hafifçe arttırdığı, ancak H_2O_2 dozu artışıyla inhibisyon etkisi gözlemlendiği bildirilmiştir. Benzer etki $O_3/UV/H_2O_2$ 'te de gözlenmiştir. Bu nedenle H_2O_2 dozu oldukça düşük (0,07 mM) seçilmiştir. Çalışmada doğal pH'da (5,2-3,2) 80 dakikalık reaksiyon sonunda fenol giderimi %80,9 iken pH 6,9'a ve 9,4'e tamponlandığında giderim verimi sırasıyla %92,6 ve %91,9'a yükselmiştir. Yalancı birinci mertebe kinetik için reaksiyon hız sabiti $3,14 \text{ saat}^{-1}$ olarak bulunmuş ve yarılanma ömrü de 0,221 saat olarak belirlenmiştir. Prosesin O_3/H_2O_2 prosesinden daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

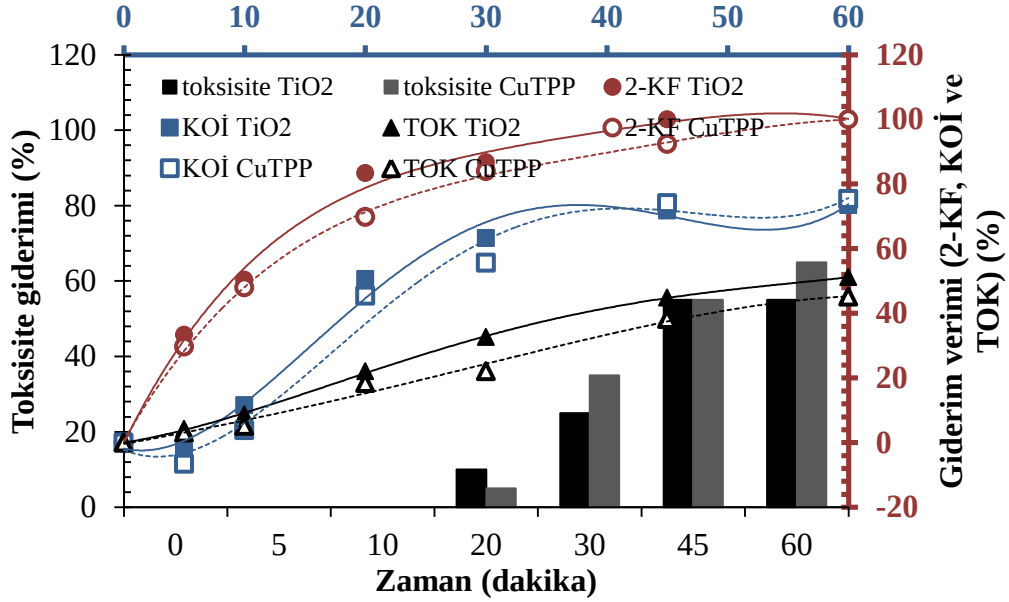
4.14. H_2O_2/O_3 /Katalizör Oksidasyonu

4.14.1. 2-KF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden CuTPP, H_2O_2 varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.109'da mukayeseli olarak verilmiştir.

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen H_2O_2/O_3 prosesinde 2-KF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %86,78, %63,23 ve %32,62 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %25'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %73,49, TOK'da %51,16 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %55'e yükselmiştir. 30 dakikalık denemede CuTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen H_2O_2/O_3 prosesinde 2-KF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %84,01, %55,61 ve %22,05 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %35'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika

sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %75,35, TOK'da %45,14 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %65'e yükselmiştir.



Şekil 4.109. 2-KF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, pH=doğal pH, $m(TiO_2)=0,25$ g/L, $m(CuTPP)=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ C$)

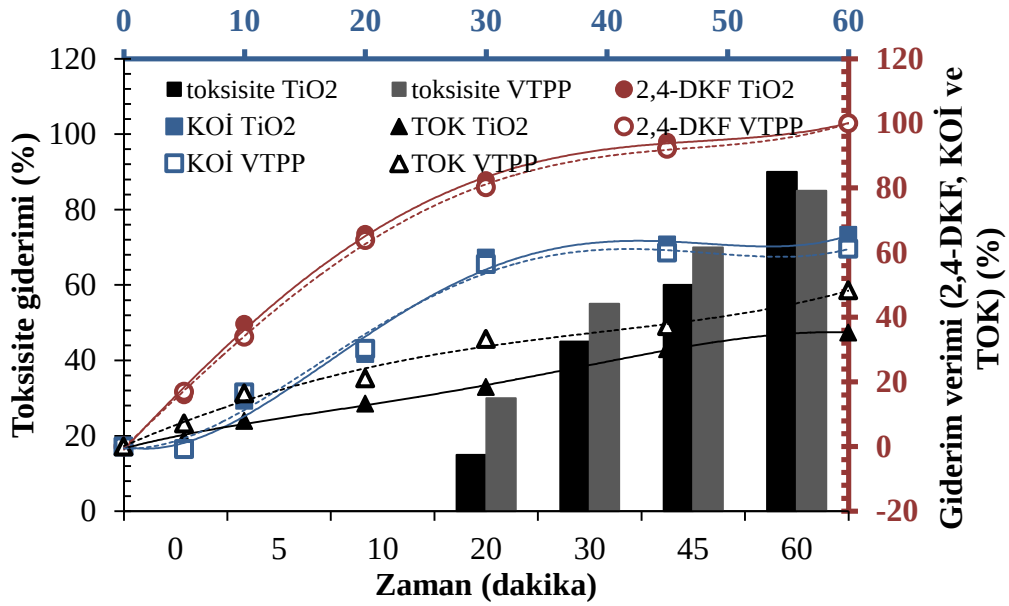
2-KF oksidasyonunda O_3/H_2O_2 ile $O_3/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/H_2O_2/CuTPP$ prosesleri için 2-KF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 11,11, 9,35 ve 11,33 dakikadır. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 50,08, 21,39 ve 24,32 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 40,58, 55,90 ve 70,01 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini olumsuz etkilemiştir.

4.14.2. 2,4-DKF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden VTPP, H_2O_2 varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak

kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.110'da mukayeseli olarak verilmiştir.

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ prosesinde 2,4-DKF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %82,42, %58,45 ve %18,38 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %45'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %65,45, TOK'da %35,24 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %90'a yükselmiştir.



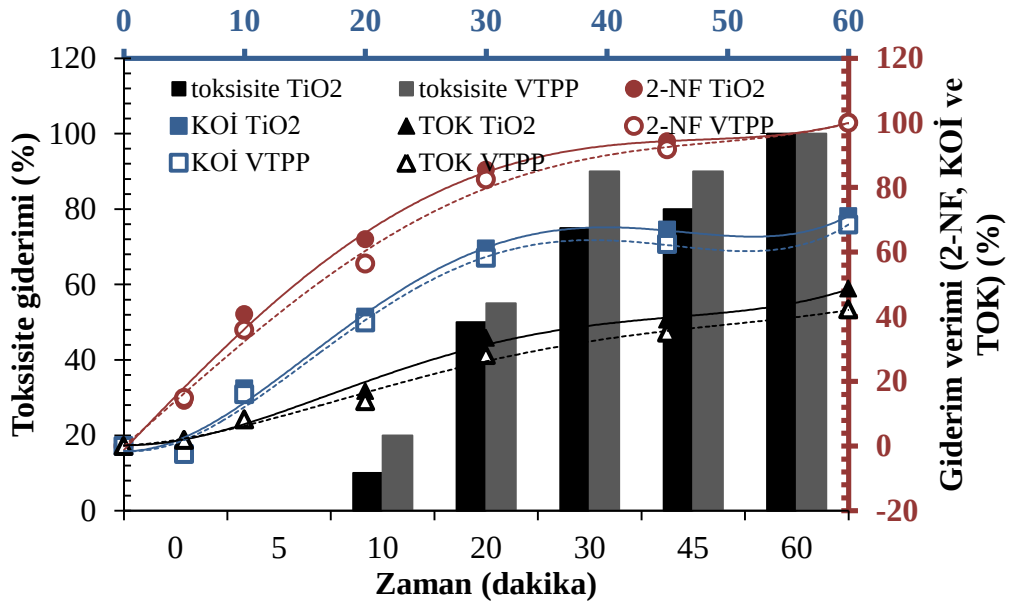
Şekil 4.110. 2,4-DKF'ün $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ /katalizör oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,5$ g/L, $m(\text{VTPP})=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede VTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ prosesinde 2,4-DKF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %80,18, %56,45 ve %33,23 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %55'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %61,23, TOK'da %48,34 giderim verimi elde edilmiş ve

toksisite giderimi %85'e yükselmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda O_3/H_2O_2 ile $O_3/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/H_2O_2/VTPP$ prosesleri için 2,4-DKF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 12,22, 12,47 ve 13,36 dakikadır. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 72,75, 28,06 ve 28,52 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 57,94, 93,67 ve 61,34 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini olumsuz etkilemiştir.

4.14.3. 2-NF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden VTPP, H_2O_2 varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.111'de mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 4.111. 2-NF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, pH=doğal pH, $m(TiO_2)=0,5$ g/L, $m(VTPP)=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ C$)

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ prosesinde 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %85,45, %61,12 ve %33,42 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %75'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %71,13, TOK'da %48,69 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

30 dakikalık denemede VTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ prosesinde 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %82,43, %58,23 ve %28,12 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %90'lık bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %68,48, TOK'da %42,22 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

2-NF oksidasyonunda $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ile $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{VTPP}$ prosesleri için 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 16,60, 11,73 ve 13,33 dakikadır. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 52,90, 23,98 ve 25,86 dakikadır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 49,83, 61,89 ve 73,74 dakikadır. Katalizör kullanımı yalnızca TOK verimlerini olumsuz etkilemiştir.

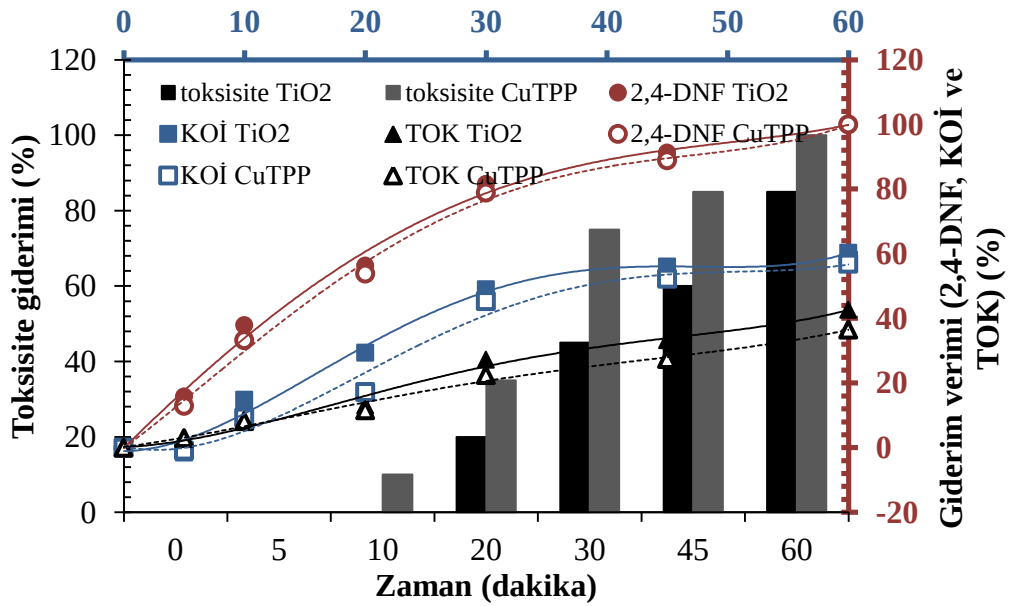
4.14.4. 2,4-DNF'ün $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ /katalizör oksidasyonu

Bir önceki proseste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden CuTPP, H_2O_2 varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.112'de mukayeseli olarak verilmiştir.

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ prosesinde 2,4-DNF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %81,62, %48,96 ve %27,24 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında

%45'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %60,25, TOK'da %42,69 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %85'e yükselmiştir.

30 dakikalık denemede CuTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen H_2O_2/O_3 prosesinde 2,4-DNF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %78,87, %45,34 ve %22,47 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %75'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %56,91, TOK'da %36,57 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.



Şekil 4.112. 2,4-DNF'ün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(TiO_2)=0,1$ g/L, $m(CuTPP)=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ C$)

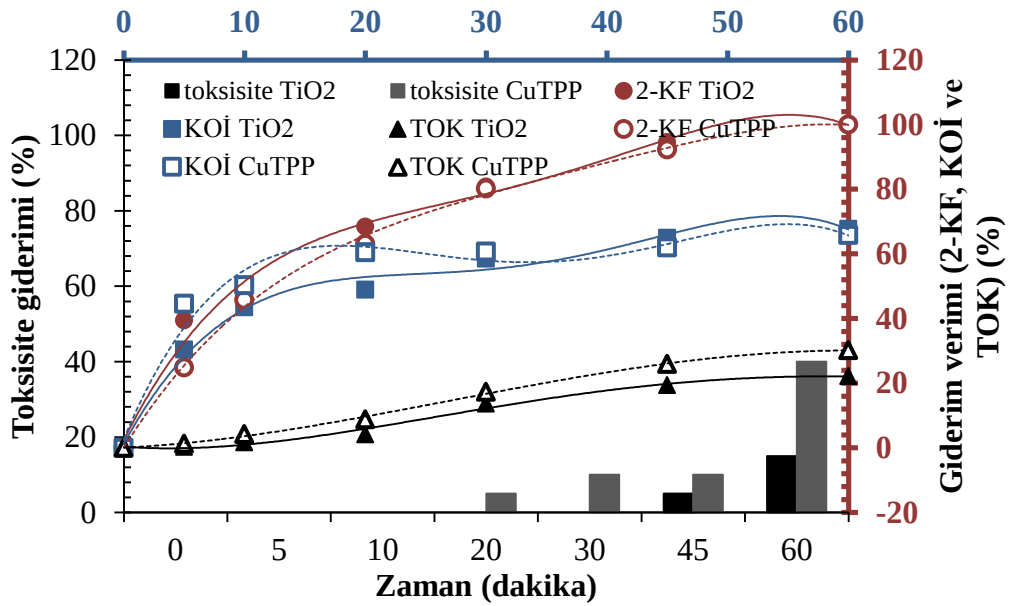
2,4-DNF oksidasyonunda O_3/H_2O_2 ile $O_3/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/H_2O_2/CuTPP$ prosesleri için 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 15,74, 13,54 ve 14,78 dakikadır. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 69,68, 33,81 ve 42,52 dakikadır. TOK

gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 65,36, 75,34 ve 92,42 dakikadır. Katalizör kullanımı yalnızca TOK verimlerini olumsuz etkilemiştir.

4.15. UV/O₃/Katalizör Oksidasyonu

4.15.1. 2-KF'ün UV/O₃/katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO₂ ve alternatif katalizörlerden CuTPP, UV ışınması varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.113'te mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 4.113. 2-KF'ün UV/O₃/katalizör oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,25$ g/L, $m(\text{CuTPP})=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen UV/O₃ prosesinde 2-KF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %80,78, %58,54 ve %13,60 verim elde edilmiştir.

20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında herhangi bir giderim gözlenmemiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %67,72, TOK'da %22,20 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitede %15'lik giderim verimi gözlenmiştir.

30 dakikalık denemede CuTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen UV/O₃ prosesinde 2-KF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %80,19, %60,73 ve %17,36 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %10'luk bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %65,87, TOK'da %30,15 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitede %40'lık bir giderim verimi gözlenmiştir.

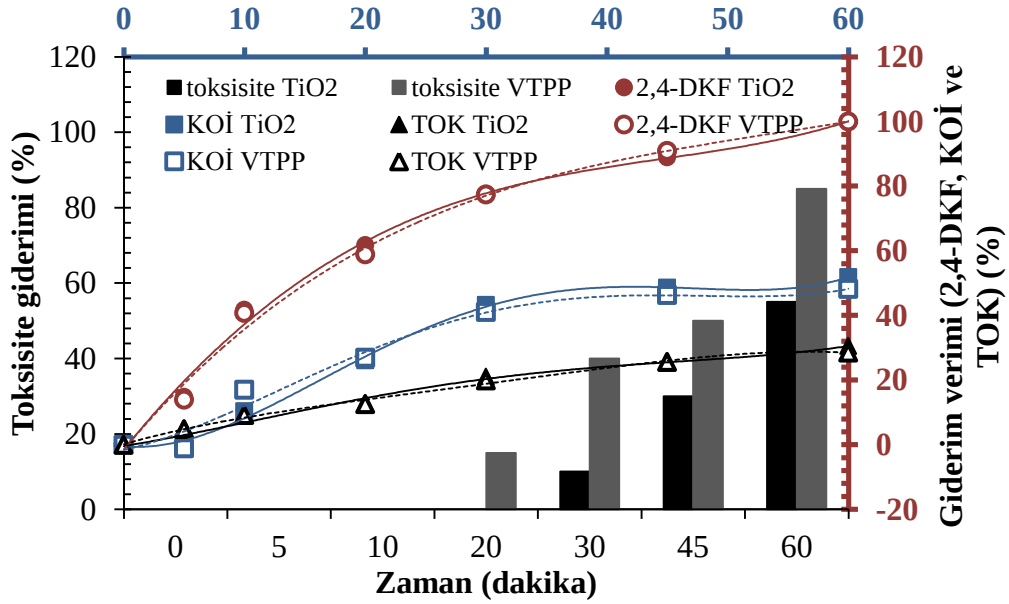
2-KF oksidasyonunda O₃/UV ile O₃/UV/TiO₂ ve O₃/UV/CuTPP prosesleri için 2-KF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 14,69, 11,27 ve 13,00 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla 0,0472 dak⁻¹, 0,0615 dak⁻¹ ve 0,0533 dak⁻¹'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 69,31, 9,88 ve 5,88 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok büyük farkla arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 105,02, 129,79 ve 94,83 dakikadır. Alternatif olarak kullanılan CuTPP katalizörü TOK verimini arttırmıştır.

4.15.2. 2,4-DKF'ün UV/O₃/katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO₂ ve alternatif katalizörlerden VTPP, UV ışıması varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.114'te mukayeseli olarak verilmiştir.

30 dakikalık denemede TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen UV/O₃ prosesinde 2,4-DKF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %77,61, %43,24 ve %21,05 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında

%10'luk bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'nin tamamı parçalanmış, KOİ'de %51,85, TOK'da %30,54 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderme verimi %55'e yükselmiştir.



Şekil 4.114. 2,4-DKF'nin UV/O₃/katalizör oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,5$ g/L, $m(\text{VTPP})=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)

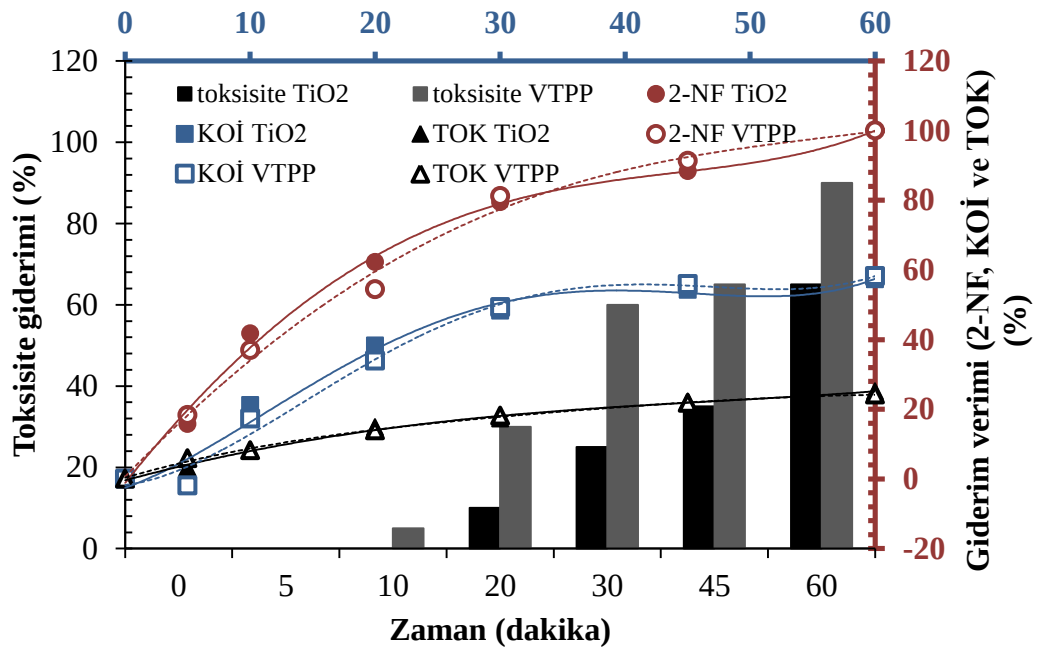
30 dakikalık denemede VTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen UV/O₃ prosesinde 2,4-DKF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %77,47, %41,12 ve %19,88 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %40'luk bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'nin tamamı parçalanmış, KOİ'de %48,18, TOK'da %28,48 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %85'e yükselmiştir.

2,4-DKF oksidasyonunda O₃/UV ile O₃/UV/TiO₂ ve O₃/UV/VTPP prosesleri için 2,4-DKF konsantrasyonunun yarılanma ömürleri sırasıyla 18,24, 14,03 ve 14,41 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla 0,038 dak⁻¹, 0,0494 dak⁻¹ ve 0,0481 dak⁻¹'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 96,27, 22,64 ve 23,42 dakikadır.

Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde büyük oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 165,04, 89,01 ve 91,97 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir.

4.15.3. 2-NF'ün UV/O₃/katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO₂ ve alternatif katalizörlerden VTPP, UV ışınması varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.115'te mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 4.115. 2-NF'ün UV/O₃/katalizör oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,5$ g/L, $m(\text{VTPP})=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1$ °C)

30 dakikalık denemede TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen UV/O₃ prosesinde 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %79,42, %48,26 ve %17,31 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %25'lik bir

giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %57,33, TOK'da %25,11 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %65'e yükselmiştir.

30 dakikalık denemede VTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen UV/O₃ prosesinde 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %81,21, %49,34 ve %18,17 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %60'lık bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %58,18, TOK'da %24,18 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %90'a yükselmiştir.

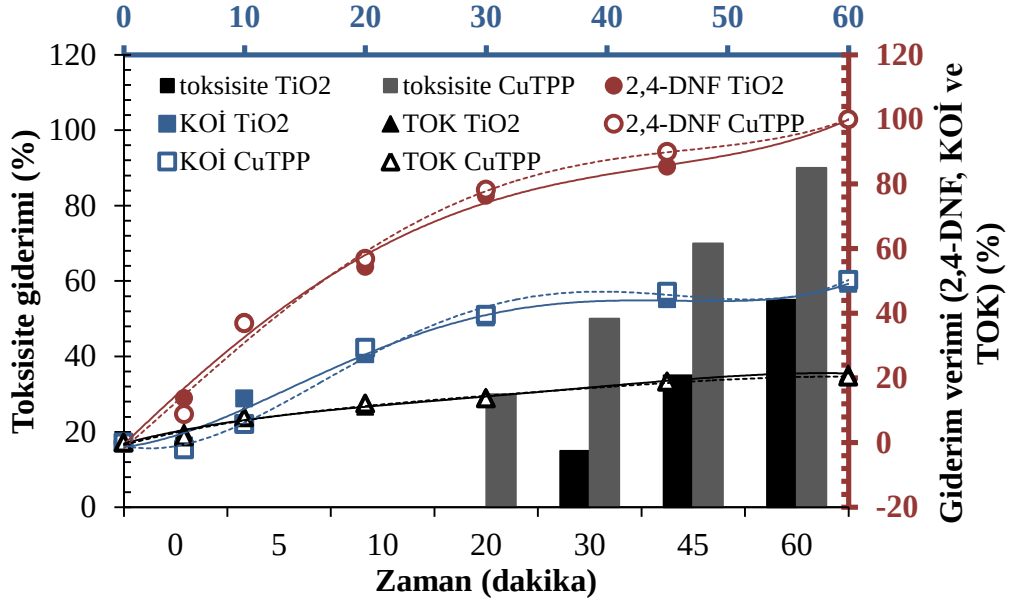
2-NF oksidasyonunda O₃/UV ile O₃/UV/TiO₂ ve O₃/UV/VTPP prosesleri için 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 19,75, 13,49 ve 13,81 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla 0,0351 dak⁻¹, 0,0514 dak⁻¹ ve 0,0502 dak⁻¹'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 83,51, 16,16 ve 16,95 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok ciddi bir oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 138,63, 103,24 ve 104,29 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir.

4.15.4. 2,4-DNF'ün UV/O₃/katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO₂ ve alternatif katalizörlerden CuTPP, UV ışıması varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.116'da mukayeseli olarak verilmiştir.

30 dakikalık denemede TiO₂ katalizörlüğünde gerçekleştirilen UV/O₃ prosesinde 2,4-DNF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %76,32, %38,66 ve %14,14 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %15'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün

tamamı parçalanmış, KOİ'de %49,08, TOK'da %21,39 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %55'e yükselmiştir.



Şekil 4.116. 2,4-DNF'nin UV/O₃/katalizör oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(\text{TiO}_2)=0,1$ g/L, $m(\text{CuTPP})=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(\text{O}_3)=10$ g/saat, $q(\text{O}_3)=2,5$ L/dak, $P(\text{O}_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

30 dakikalık denemede CuTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen UV/O₃ prosesinde 2,4-DNF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %78,24, %39,53 ve %13,61 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %50'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'nin tamamı parçalanmış, KOİ'de %50,24, TOK'da %20,35 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %90'a yükselmiştir.

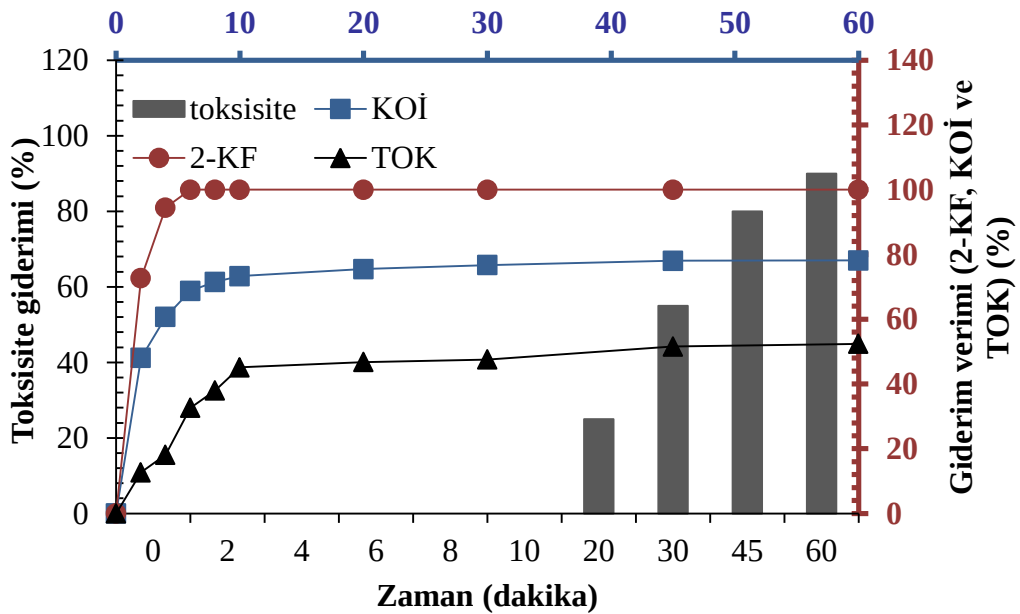
2,4-DNF oksidasyonunda O₃/UV ile O₃/UV/TiO₂ ve O₃/UV/CuTPP prosesleri için 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 16,74, 15,37 ve 14,59 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla 0,0414 dak⁻¹, 0,0451 dak⁻¹ ve 0,0475 dak⁻¹'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 113,63, 25,00 ve 24,47 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok büyük bir

oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 144,41, 122,13 ve 125,74 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir.

4.16. O₃/Fenton Oksidasyonu

4.16.1. 2-KF'ün O₃/Fenton oksidasyonu

O₃/Fenton oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.117'de verilmiştir.



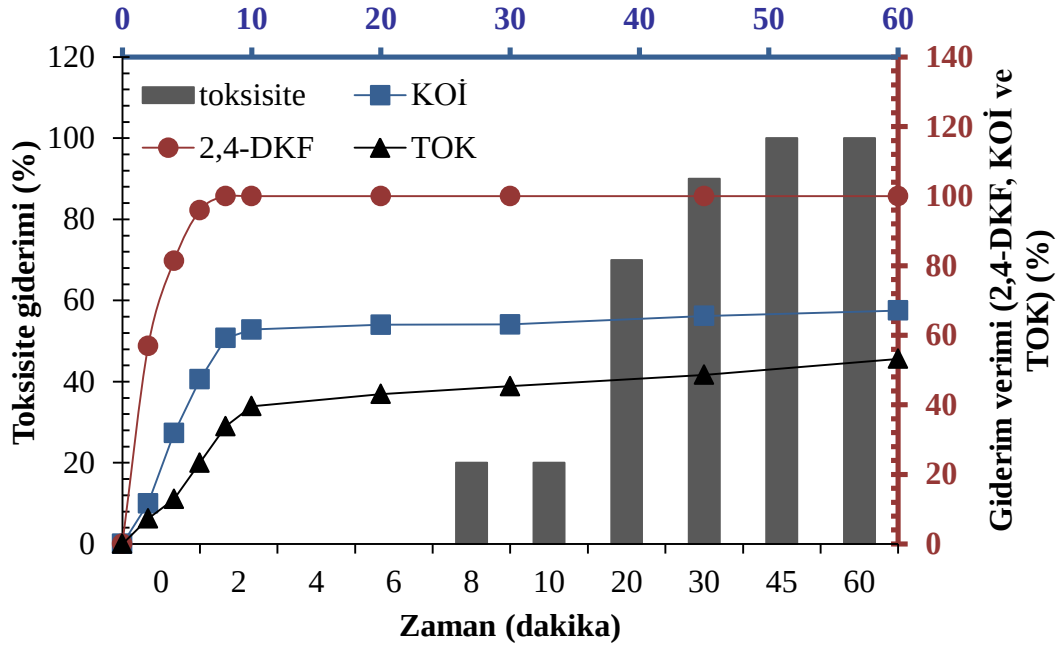
Şekil 4.117. 2-KF'ün O₃/Fenton oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH=doğal pH (2,56), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ C$)

Fenton ile birleştirilmiş ozonlama prosesinde 2-KF'ün tamamı 6 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %76,73 ve %47,57 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %55'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde

ise KOİ'de %78,19, TOK'da %52,40 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderme verimi %90'a yükselmiştir.

4.16.2. 2,4-DKF'ün O₃/Fenton oksidasyonu

O₃/Fenton oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.118'de verilmiştir.



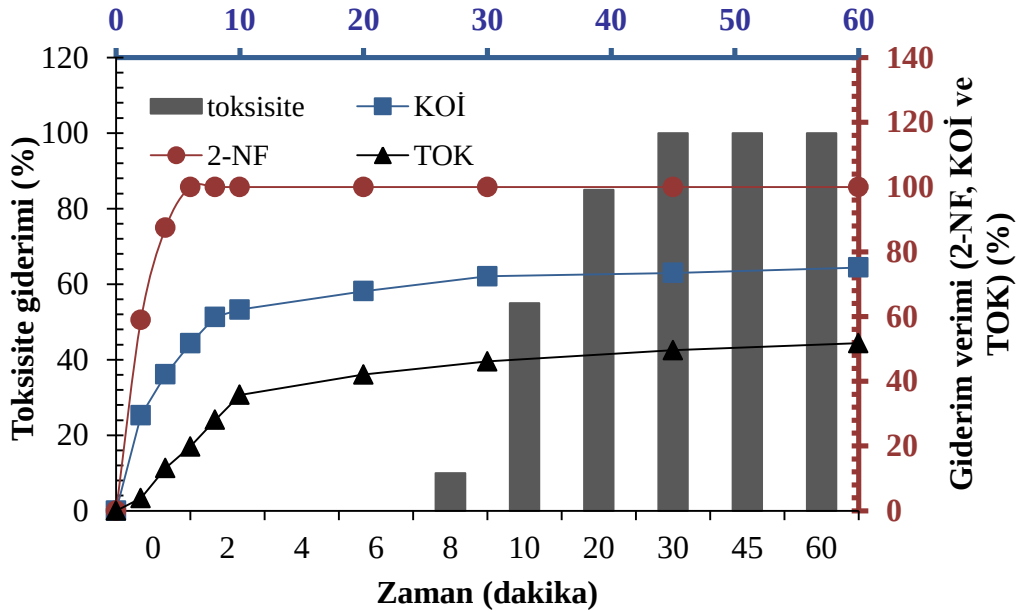
Şekil 4.118. 2,4-DKF'ün O₃/Fenton oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+2}]=35$ mg/L, pH=doğal pH (2,77), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ C$)

Fenton ile birleştirilmiş ozonlama prosesinde 2,4-DKF'ün tamamı 8 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %63,13 ve %45,34 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %90'lık bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde

ise KOİ'de %67,13, TOK'da %53,23 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

4.16.3. 2-NF'ün O₃/Fenton oksidasyonu

O₃/Fenton oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.119'da verilmiştir.

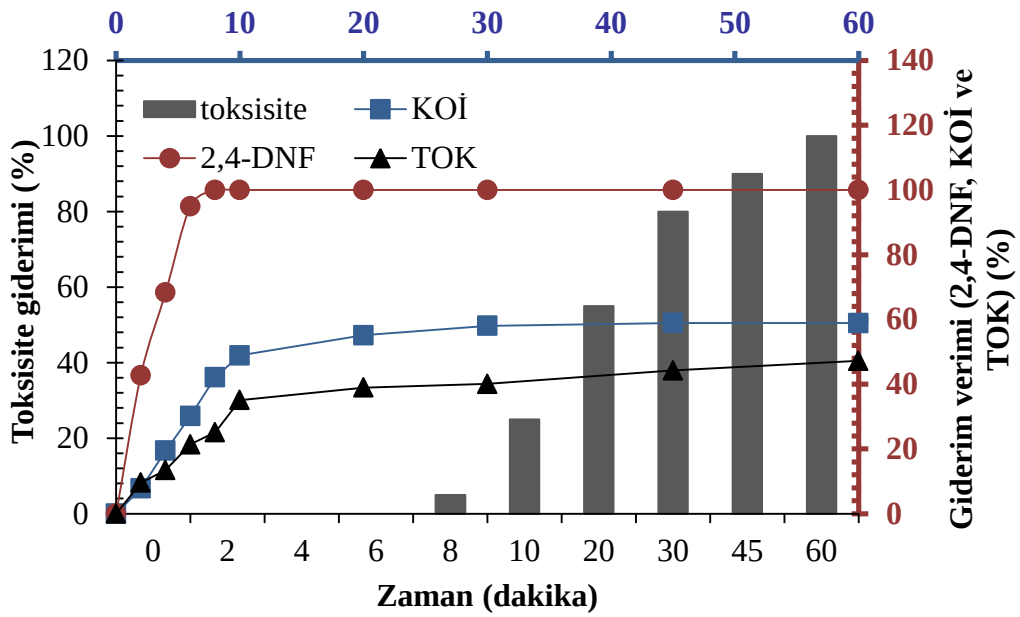


Şekil 4.119. 2-NF'ün O₃/Fenton oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH=doğal pH (2,59), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ C$)

Fenton ile birleştirilmiş ozonlama prosesinde 2-NF'ün tamamı 6 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %72,45 ve %46,13 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi 8. dakikada %10'luk giderimle başlamış 30. dakikada toksisitenin tamamı giderilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %75,15 ve TOK'da %51,75 giderim verimi elde edilmiştir.

4.16.4. 2,4-DNF'ün O₃/Fenton oksidasyonu

O₃/Fenton oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.120'de verilmiştir.



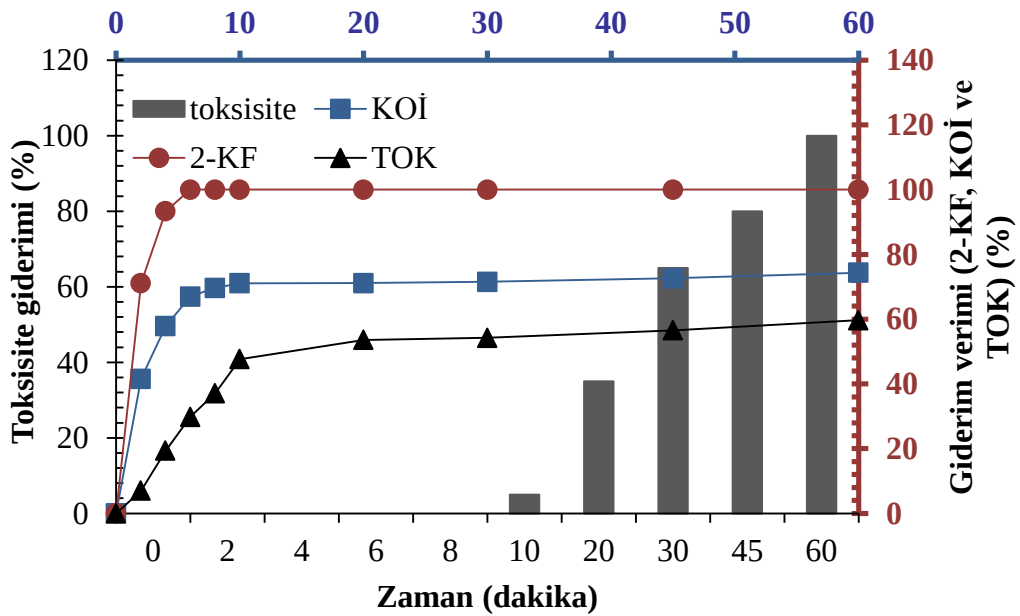
Şekil 4.120. 2,4-DNF'ün O₃/Fenton oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, pH=doğal pH (2,89), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ C$)

Fenton ile birleştirilmiş ozonlama prosesinde 2,4-DNF'ün tamamı 8 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %58,04 ve %40,10 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %80'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %58,88, TOK'da %47,22 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

4.17. O₃/Fenton-benzeri Oksidasyonu

4.17.1. 2-KF'ün O₃/Fenton-benzeri oksidasyonu

O₃/Fenton-benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.121'de verilmiştir.



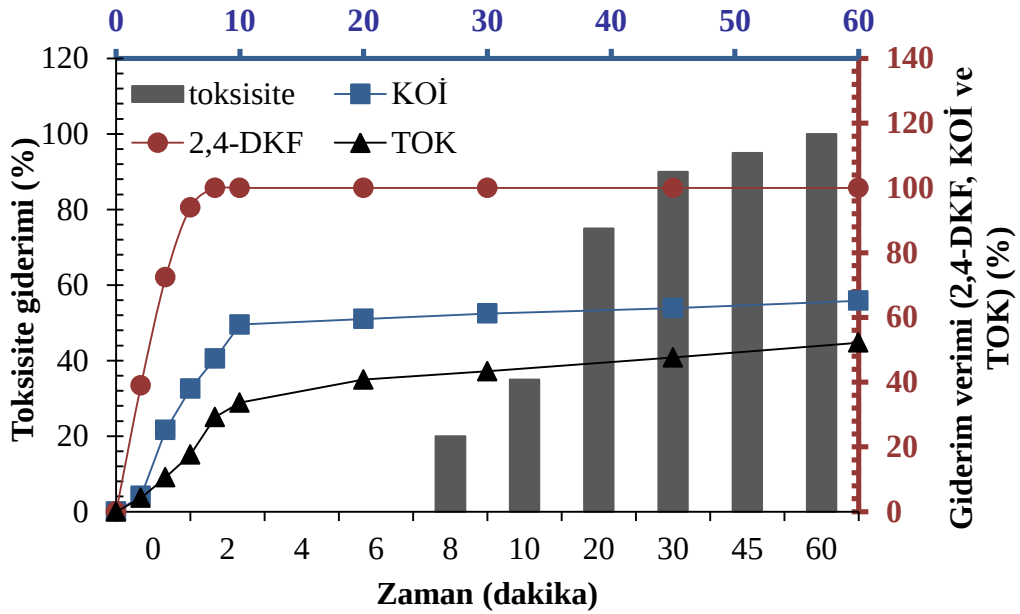
Şekil 4.121. 2-KF'ün O₃/Fenton-benzeri oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH= 4, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm1^\circ C$)

Fenton-benzeri ile birleştirilmiş ozonlama prosesinde 2-KF'ün tamamı 6 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %71,52 ve %54,23 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %65'lik bir giderme verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde KOİ'de %74,36, TOK'da %59,69 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir. 2-KF oksidasyonunda O₃/Fenton oksidasyonu uygulandığında 2-KF konsantrasyonu yarılanma ömrü 0,98 dakika iken O₃/Fenton-

benzeri'nde bu süre 1,04 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,7096 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,6658 \text{ dak}^{-1}$ 'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 1,45 dakikadan 1,60 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0341 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0309 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK'da ise O_3/Fenton -benzeri az farkla da olsa daha etkili sonuç vermiş, O_3/Fenton için 11,49 dakika olan yarılanma ömrü O_3/Fenton -benzeri'nde 10,59'a düşmüştür.

4.17.2. 2,4-DKF'ün O_3/Fenton -benzeri oksidasyonu

O_3/Fenton -benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.122'de verilmiştir.



Şekil 4.122. 2,4-DKF'ün O_3/Fenton -benzeri oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{+3}]=50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=4$, $Q(\text{O}_3)=10 \text{ g/saat}$, $q(\text{O}_3)=2,5 \text{ L/dak}$, $P(\text{O}_2)=1,2 \text{ bar}$, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$)

Fenton-benzeri ile birleştirilmiş ozonlama prosesinde 2,4-DKF'ün tamamı 8 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %61,21

ve %43,35 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %90'lık bir toksisite giderimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %65,16, TOK'da %52,22 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

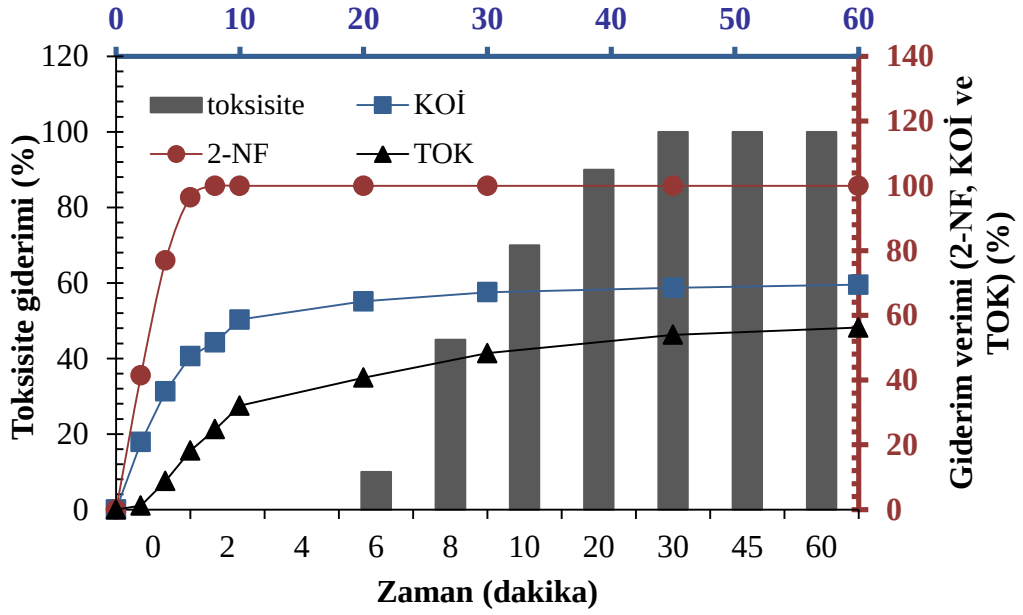
2,4-DKF oksidasyonunda O_3 /Fenton oksidasyonu uygulandığında 2,4-DKF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,40 dakika iken O_3 /Fenton-benzeri'nde bu süre 1,69 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,4936 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,4097 \text{ dak}^{-1}$ 'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 3,13 dakikadan 4,22 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0217 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0161 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK'da da benzer olarak O_3 /Fenton için 14,32 dakika olan yarılanma ömrü O_3 /Fenton-benzeri'nde 15,14'e yükselmiştir.

4.17.3. 2-NF'ün O_3 /Fenton-benzeri oksidasyonu

O_3 /Fenton-benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.123'te verilmiştir.

Fenton-benzeri ile birleştirilmiş ozonlama prosesinde 2-NF'ün tamamı 8 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %67,15 ve %48,29 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi 6. dakikada %10'luk verimle başlamış 30. dakikadan itibaren tüm toksisite giderilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %69,47 ve TOK'da %56,22 giderim verimi elde edilmiştir.

2-NF oksidasyonunda O_3 /Fenton oksidasyonu uygulandığında 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,38 dakika iken O_3 /Fenton-benzeri'nde bu süre 1,44 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,504 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,4808 \text{ dak}^{-1}$ 'e gerilemiştir.



Şekil 4.123. 2-NF'nin O_3 /Fenton-benzeri oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, pH= 4, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $T=20\pm 1^\circ C$)

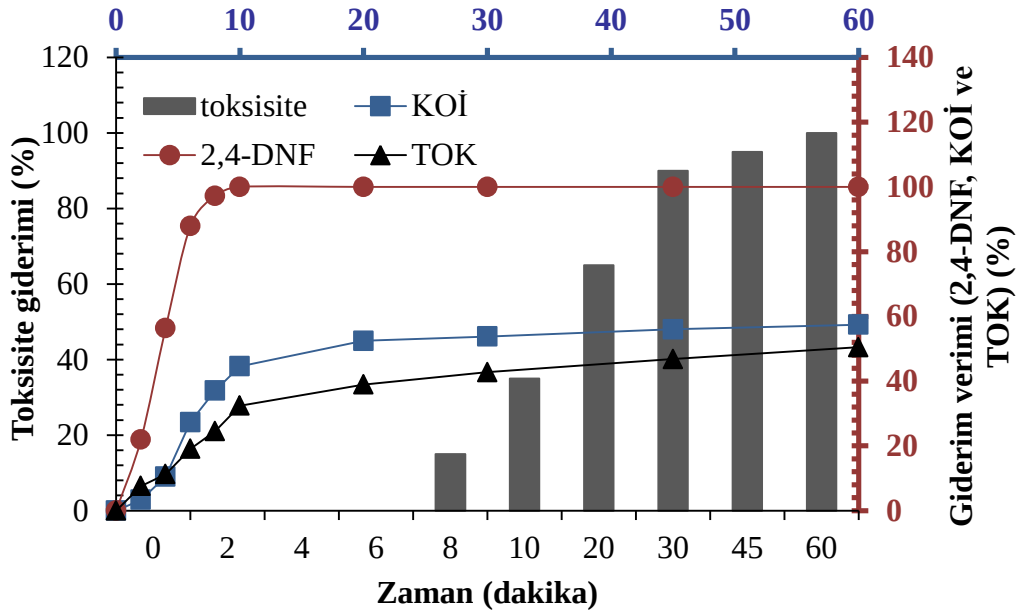
KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 2,71 dakikadan 3,55 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0256 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0196 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK'da ise O_3 /Fenton-benzeri çok küçük bir farkla daha etkili sonuç vermiş, O_3 /Fenton için 16,86 dakika olan yarılanma ömrü O_3 /Fenton-benzeri'nde 16,52'ye düşmüştür.

4.17.4. 2,4-DNF'nin O_3 /Fenton-benzeri oksidasyonu

O_3 /Fenton-benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.124'te verilmiştir.

Fenton-benzeri ile birleştirilmiş ozonlama prosesinde 2,4-DNF'nin tamamı 10 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %53,79 ve %42,78 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %90'lık bir toksisite giderimi elde edilmiş, reaksiyon 60

dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %57,44, TOK'da %50,49 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.



Şekil 4.124. 2,4-DNF'nin O₃/Fenton-benzeri oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi (C₀=200 mg/L, [H₂O₂]=200 mg/L, [Fe³⁺]=30 mg/L, pH=doğal pH (3,44), Q(O₃)=10 g/saat, q(O₃)=2,5 L/dak, P(O₂)=1,2 bar, T=20±1°C)

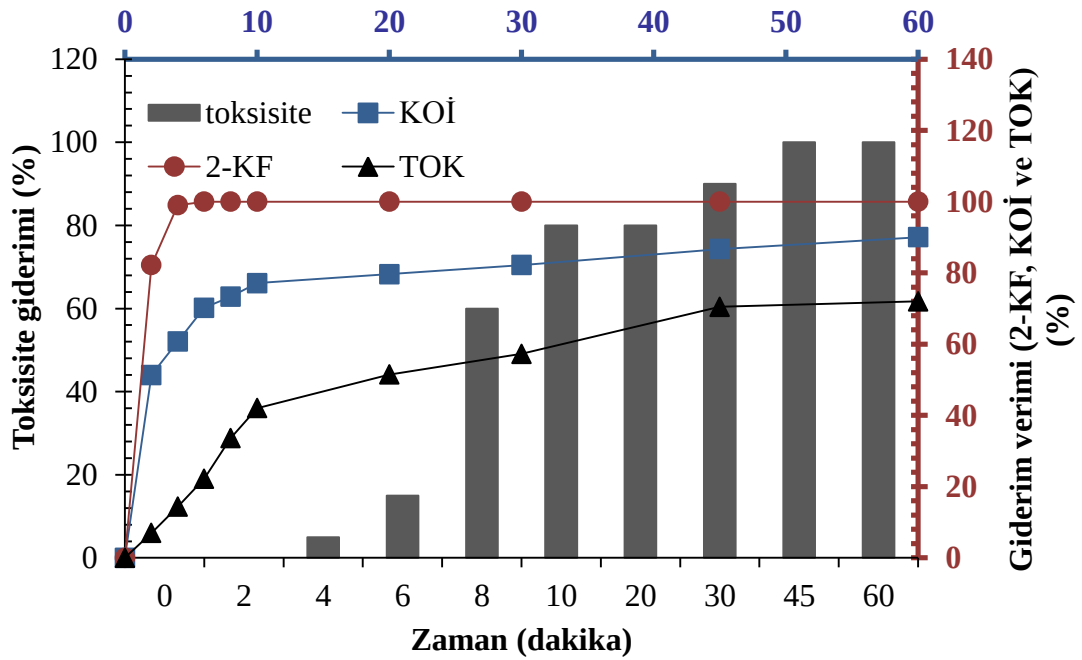
2,4-DNF oksidasyonunda O₃/Fenton oksidasyonu uygulandığında 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,64 dakika iken O₃/Fenton-benzeri'nde bu süre 1,84 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,4218 dak⁻¹'den 0,3764 dak⁻¹'e gerilemiştir.

KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 6,28 dakikadan 7,06 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0183 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0163 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK'da ise O₃/Fenton-benzeri çok küçük bir farkla daha etkili sonuç vermiş, O₃/Fenton için 17,20 dakika olan yarılanma ömrü O₃/Fenton-benzeri'nde 15,82'ye düşmüştür.

4.18. O₃/Foto-Fenton Oksidasyonu

4.18.1. 2-KF'ün O₃/Foto-Fenton oksidasyonu

O₃/Foto-Fenton oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.125'te verilmiştir.



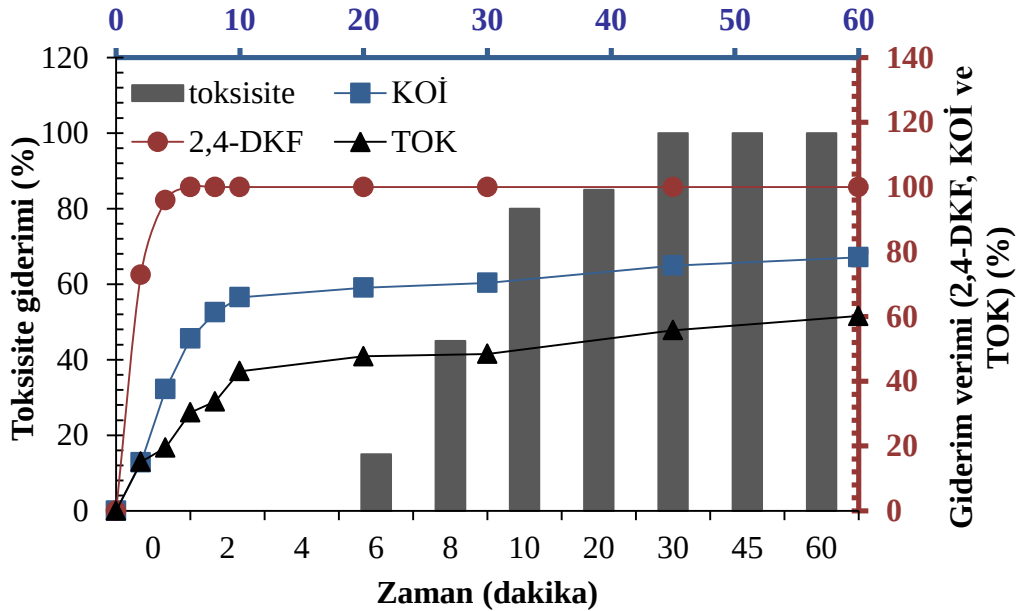
Şekil 4.125. 2-KF'ün O₃/Foto-Fenton oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH= doğal pH (2,56), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm 1^\circ C$)

Fenton ile birleştirilmiş UV ışıması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2-KF'ün tamamı 6 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %82,20 ve %57,26 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi 4. dakikada %5 ile başlamış, 30. dakikada %90 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika

sürdürüldüğünde ise KOİ'de %90,04, TOK'da %72,03 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

4.18.2. 2,4-DKF'ün O₃/Foto-Fenton oksidasyonu

O₃/Foto-Fenton oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda UV ışınması altında ozonlama yapılmış, 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.126'da verilmiştir.



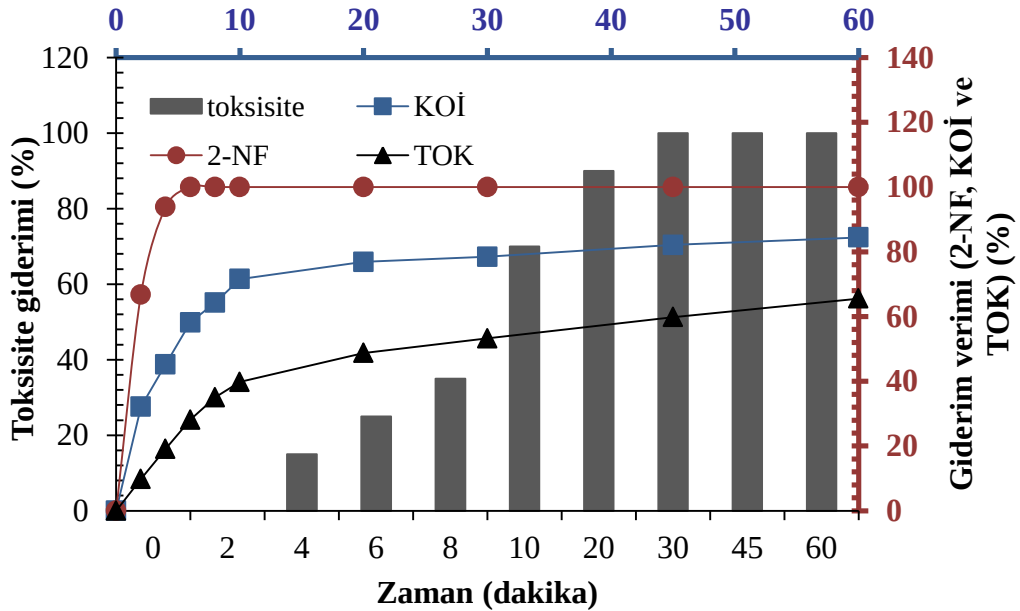
Şekil 4.126. 2,4-DKF'ün O₃/Foto-Fenton oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi (C₀=200 mg/L, [H₂O₂]=350 mg/L, [Fe²⁺]=35 mg/L, pH=doğal pH (2,77), Q(O₃)=10 g/saat, q(O₃)=2,5 L/dak, P(O₂)=1,2 bar, λ=254 nm, T=20±1°C)

Fenton ile birleştirilmiş UV ışınması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2,4-DKF'ün tamamı 6 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %70,38 ve %48,42 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi 6. dakikada %15 ile başlamış 30 dakikalık reaksiyonda toksisitenin tamamı giderilmiştir. Reaksiyon 60

dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %78,29 ve TOK'da %60,15 giderim verimi elde edilmiştir.

4.18.3. 2-NF'ün O₃/Foto-Fenton oksidasyonu

O₃/Foto-Fenton oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.127'de verilmiştir.



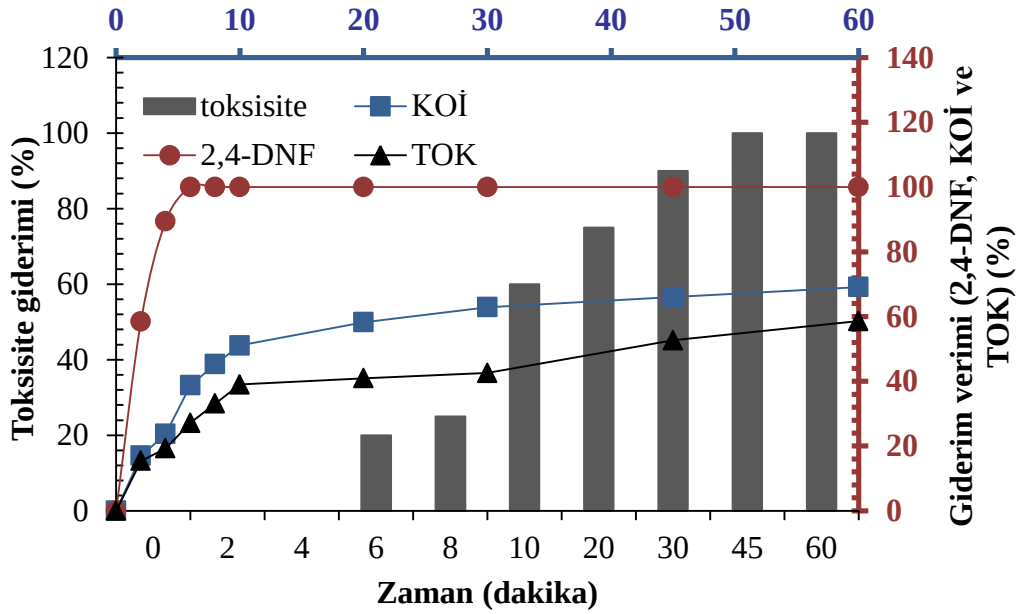
Şekil 4.127. 2-NF'ün O₃/Foto-Fenton oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH= doğal pH (2,59), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ C$)

Fenton ile birleştirilmiş UV ışıması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2-NF'ün tamamı 6 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %78,48 ve %53,23 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi 4. dakikada %15 ile başlamış 30 dakikalık reaksiyonda toksisitenin tamamı giderilmiştir. Reaksiyon 60

dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %84,44 ve TOK'da %65,55 giderim verimi elde edilmiştir.

4.18.4. 2,4-DNF'ün O₃/Foto-Fenton oksidasyonu

O₃/Foto-Fenton oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.128'de verilmiştir.



Şekil 4.128. 2,4-DNF'ün O₃/Foto-Fenton oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi (C₀=200 mg/L, [H₂O₂]=200 mg/L, [Fe²⁺]=30 mg/L, pH=doğal pH (2,89), Q(O₃)=10 g/saat, q(O₃)=2,5 L/dak, P(O₂)=1,2 bar, λ=254 nm, T=20±1°C)

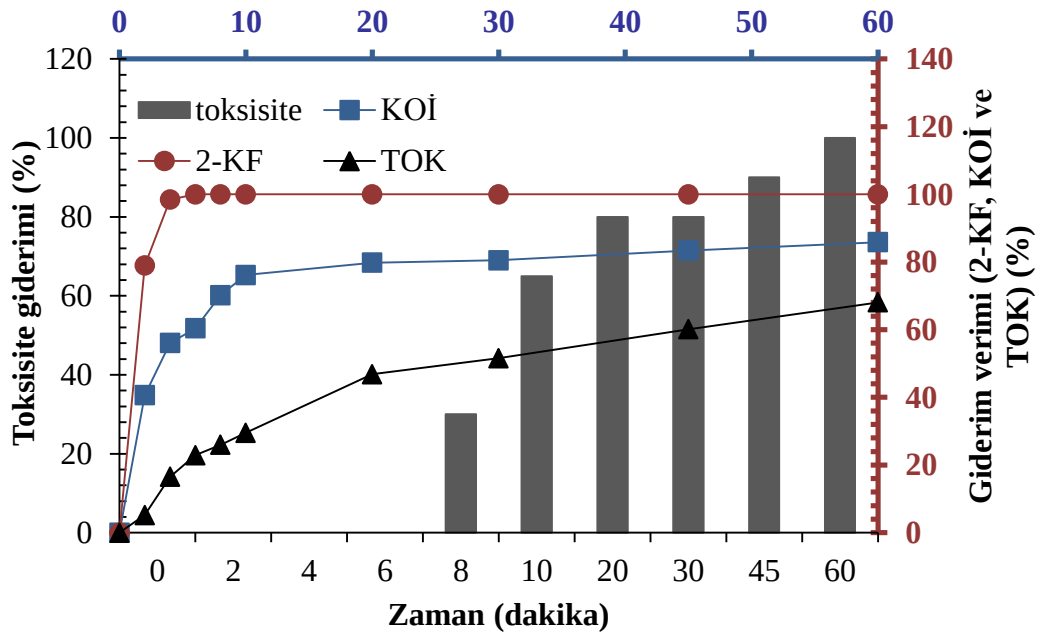
Fenton ile birleştirilmiş UV ışıması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2,4-DNF'ün tamamı 6 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %62,88 ve %42,57 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi 6. dakikada %20 ile başlamış 45 dakikalık reaksiyonda toksisitenin tamamı giderilmiştir. Reaksiyon 60

dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %69,11 ve TOK'da %58,57 giderim verimi elde edilmiştir.

4.19. O₃/Foto-Fenton-benzeri Oksidasyonu

4.19.1. 2-KF'ün O₃/Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu

O₃/Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.129'da verilmiştir.



Şekil 4.129. 2-KF'ün O₃/Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ C$)

Fenton-benzeri ile birleştirilmiş UV ışıması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2-KF'ün tamamı 6 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %80,49 ve %51,54 verim elde edilmiştir. 20 test

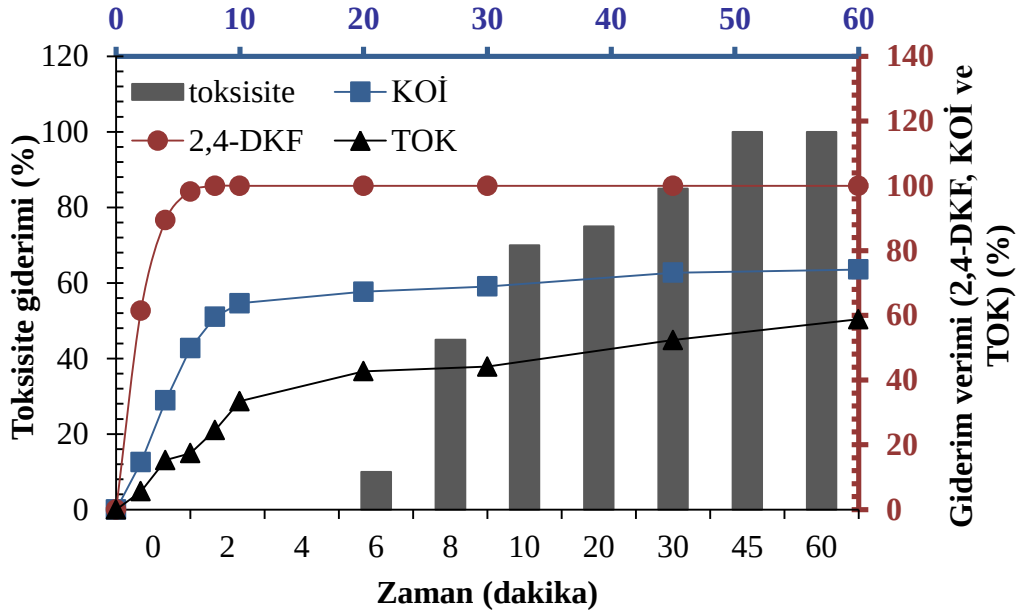
organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi 8. dakikada %30 ile başlamış 30 dakikalık reaksiyonda %90'a ulaşmıştır. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %85,84, TOK'da %68,07 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

2-KF oksidasyonunda O₃/Foto-Fenton oksidasyonu uygulandığında 2-KF konsantrasyonu yarılanma ömrü 0,63 dakika iken O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde bu süre 0,70 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 1,0928 dak⁻¹'den 0,9872 dak⁻¹'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 1,41 dakikadan 1,66 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0351 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0298 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK'da ise O₃/Foto-Fenton-benzeri az farkla da olsa daha etkili sonuç vermiş, O₃/Foto-Fenton için 12,31 dakika olan yarılanma ömrü O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde 11,36'ya düşmüştür.

4.19.2. 2,4-DKF'ün O₃/Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu

O₃/Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.130'da verilmiştir.

Fenton-benzeri ile birleştirilmiş UV ışıması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2,4-DKF'ün tamamı 6 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %68,91 ve %44,13 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi %10'luk verimle 6. dakikada başlamış, 30 dakikalık reaksiyonda ise %85'e ulaşmıştır. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %74,17, TOK'da %58,76 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

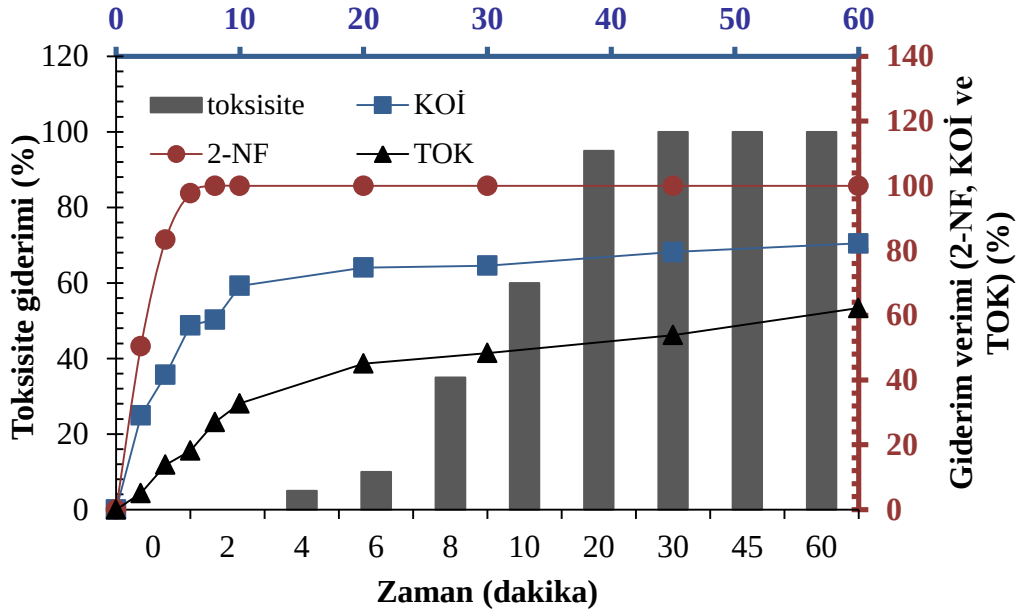


Şekil 4.130. 2,4-DKF'nin O_3 /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH= 4, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm 1^\circ C$)

2,4-DKF oksidasyonunda O_3 /Foto-Fenton oksidasyonu uygulandığında 2,4-DKF konsantrasyonu yarılanma ömrü 0,90 dakika iken O_3 /Foto-Fenton-benzeri'nde bu süre 1,11 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,77 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,6265 \text{ dak}^{-1}$ 'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 2,64 dakikadan 2,91 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0257 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0233 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK'da da benzer olarak O_3 /Foto-Fenton için 11,09 dakika olan yarılanma ömrü O_3 /Foto-Fenton-benzeri'nde 12,64'e yükselmiştir.

4.19.3. 2-NF'nin O_3 /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu

O_3 /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.131'de verilmiştir.



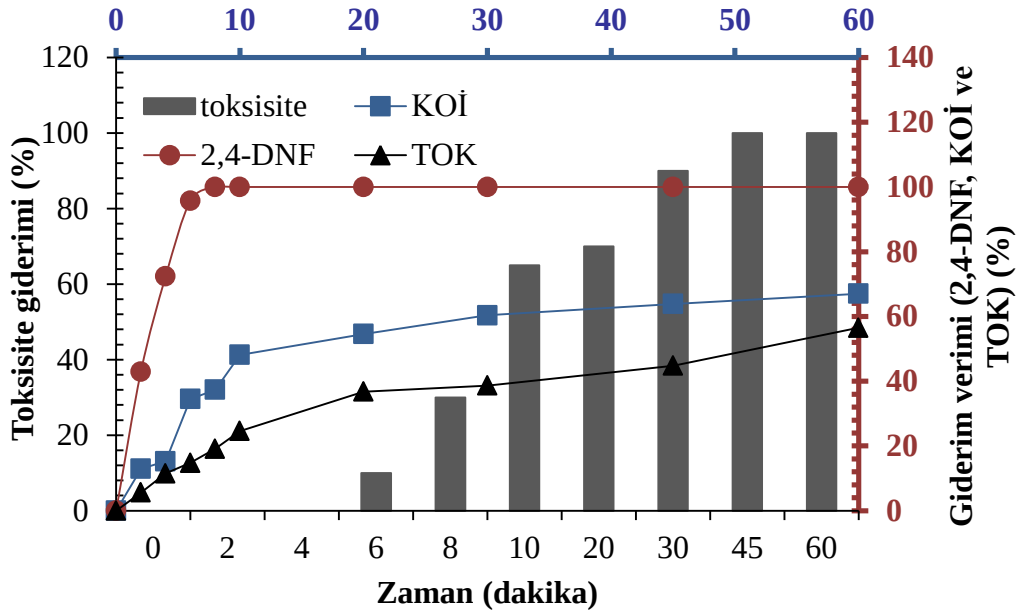
Şekil 4.131. 2-NF'nin O_3 /Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, pH=4, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ C$)

Fenton-benzeri ile birleştirilmiş UV ışınması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2-NF'nin tamamı 8 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %75,33 ve %48,33 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi %5'lik verimle 4. dakikada başlamış ve 30 dakikalık reaksiyonun sonunda toksisitenin tamamı giderilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %82,22 ve TOK'da %62,24 giderim verimi elde edilmiştir.

2-NF oksidasyonunda O_3 /Foto-Fenton oksidasyonu uygulandığında 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,04 dakika iken O_3 /Foto-Fenton-benzeri'nde bu süre 1,24 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,6692 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,5584 \text{ dak}^{-1}$ 'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 2,11 dakikadan 2,43 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,033 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0286 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK'da da benzer olarak O_3 /Foto-Fenton için 11,66 dakika olan yarılanma ömrü O_3 /Foto-Fenton-benzeri'nde 11,72'ye yükselmiştir.

4.19.4. 2,4-DNF'ün O₃/Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu

O₃/Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.132'de verilmiştir.



Şekil 4.132. 2,4-DNF'ün O₃/Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, pH= doğal pH (3,44), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm 1^\circ C$)

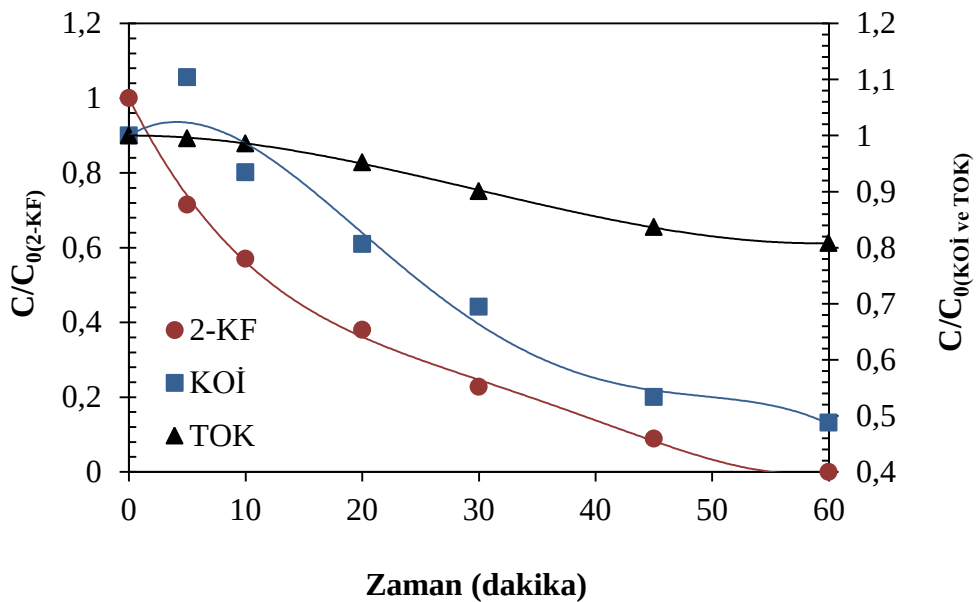
Fenton-benzeri ile birleştirilmiş UV ışıması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 2,4-DNF'ün tamamı 8 dakika içinde parçalanmış, 30 dakikalık denemede KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %60,35 ve %38,65 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında toksisite giderimi %10'luk verimle 6. dakikada başlamış, 30 dakikalık reaksiyonda ise %90'a ulaşmıştır. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise KOİ'de %67,02, TOK'da %56,51 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

2,4-DNF oksidasyonunda O_3 /Foto-Fenton oksidasyonu uygulandığında 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,29 dakika iken O_3 /Foto-Fenton-benzeri'nde bu süre 1,54 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,5372 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,4495 \text{ dak}^{-1}$ 'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 4,89 dakikadan 6,02 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0235 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0191 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK'da da benzer olarak O_3 /Foto-Fenton için 11,88 dakika olan yarılanma ömrü O_3 /Foto-Fenton-benzeri'nde 16,81'e yükselmiştir.

4.20. H_2O_2 /UV/ O_3 Oksidasyonu

4.20.1. 2-KF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 oksidasyonu

H_2O_2 /UV/ O_3 oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozu uygulanarak, UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2-KF, KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.133'te verilmiştir.

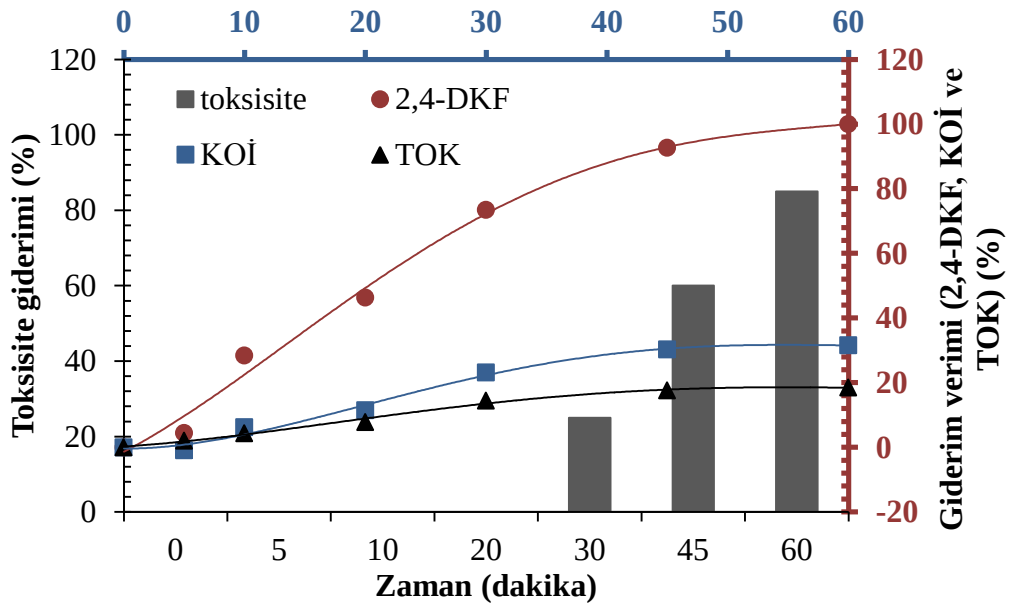


Şekil 4.133. 2-KF'ün H_2O_2 /UV/ O_3 oksidasyonunun 2-KF, KOİ ve TOK giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]=700 \text{ mg/L}$, pH= doğal pH, $Q(O_3)=10 \text{ g/saat}$, $q(O_3)=2,5 \text{ L/dak}$, $P(O_2)=1,2 \text{ bar}$, $\lambda=254 \text{ nm}$, $T=20\pm1^\circ\text{C}$)

H₂O₂ oksidasyonu ile birleştirilmiş UV ışıması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 30 dakikalık denemede 2-KF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %77,22, %30,53 ve %9,93 verim elde edilmiştir. Reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %51,24, TOK'da %19,21 giderim verimi elde edilmiş ve reaksiyon sonunda herhangi bir toksisite giderim verimi gözlenmemiştir.

4.20.2. 2,4-DKF'ün H₂O₂/UV/O₃ oksidasyonu

H₂O₂/UV/O₃ oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesinde belirlenen H₂O₂ dozu uygulanarak, UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.134'te verilmiştir.



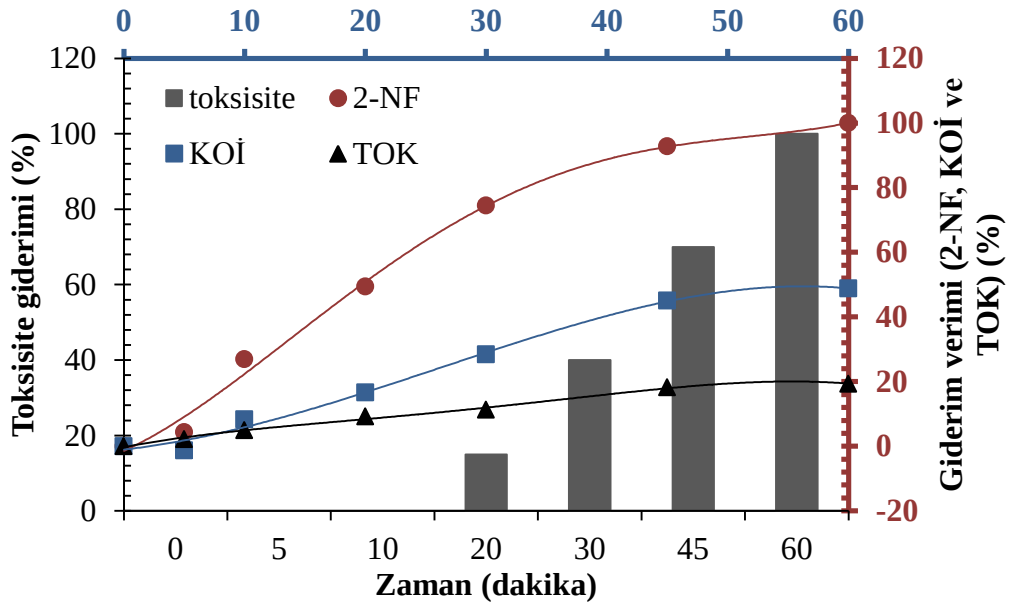
Şekil 4.134. 2,4-DKF'ün H₂O₂/UV/O₃ oksidasyonunununda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi (C₀=200 mg/L, [H₂O₂]=350 mg/L, pH= doğal pH, Q(O₃)=10 g/saat, q(O₃)=2,5 L/dak, P(O₂)=1,2 bar, λ=254 nm, T=20±1°C)

H₂O₂ oksidasyonu ile birleştirilmiş UV ışıması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 30 dakikalık denemede 2,4-DKF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %73,43, %23,11 ve %14,41 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla

gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %25 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %31,55, TOK'da %18,46 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %85'e yükselmiştir.

4.20.3. 2-NF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ oksidasyonu

$H_2O_2/UV/O_3$ oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozu uygulanarak, UV ışınması altında ozonlama yapılmış, 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.135'te verilmiştir.



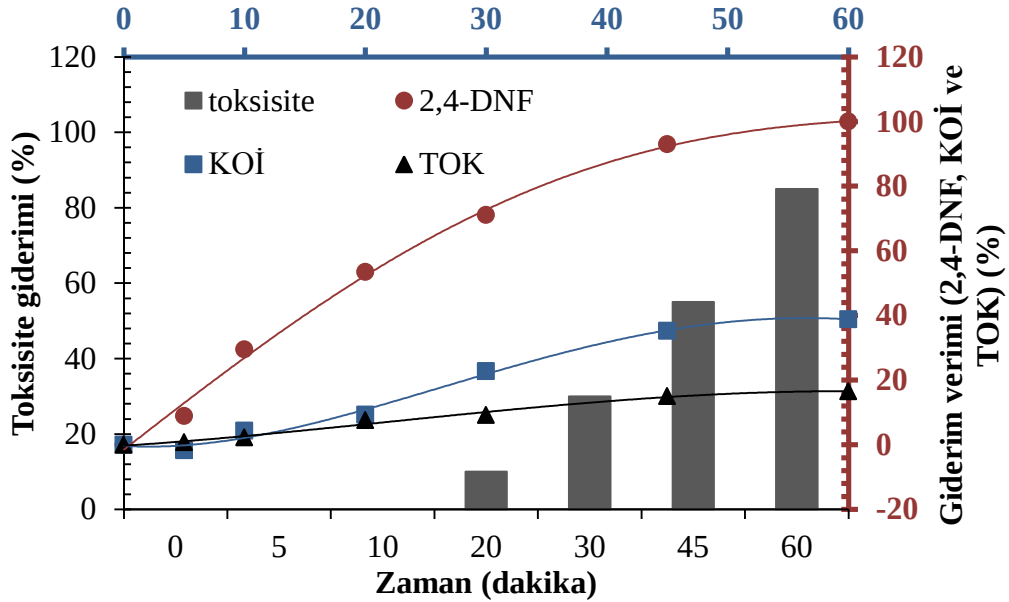
Şekil 4.135. 2-NF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ oksidasyonunununda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, pH= doğal pH, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm 1^\circ C$)

H_2O_2 oksidasyonu ile birleştirilmiş UV ışınması altında gerçekleştirilen ozonlama 30 dakikalık denemede 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %74,44, %28,36 ve %11,22 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %40 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika

sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %48,78, TOK'da %19,32 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

4.20.4. 2,4-DNF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ oksidasyonu

$H_2O_2/UV/O_3$ oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozu uygulanarak, UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.136'da verilmiştir.



Şekil 4.136. 2,4-DNF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, pH= doğal pH, $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ C$)

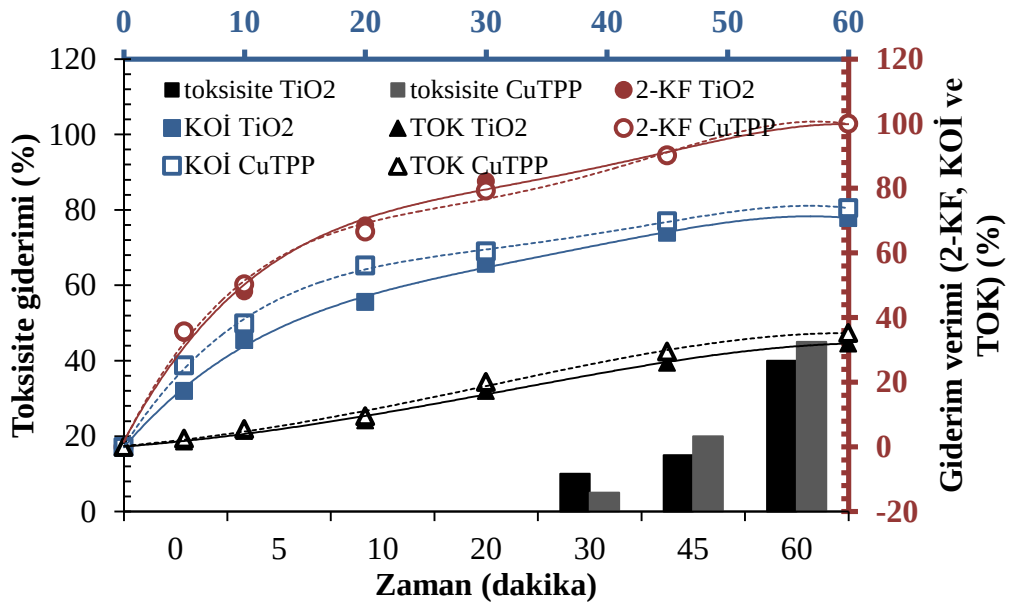
H_2O_2 oksidasyonu ile birleştirilmiş UV ışıması altında gerçekleştirilen ozonlama prosesinde 30 dakikalık denemede 2,4-DNF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %71,08, %22,72 ve %9,16 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %30'luk bir toksisite giderimi elde edilmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de

%38,85, TOK'da %16,53 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %85'e yükselmiştir.

4.21. $H_2O_2/UV/O_3$ /Katalizör Oksidasyonu

4.21.1. 2-KF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ /katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden CuTPP, Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozu uygulanarak, UV ışınması varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.137'de mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 4.137. 2-KF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ /katalizör oksidasyonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=700$ mg/L, pH=doğal pH, $m(TiO_2)=0,25$ g/L, $m(CuTPP)=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ C$)

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ prosesinde 2-KF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %82,14, %56,61 ve %17,26 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %10'luk bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %70,83, TOK'da %32,02 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %40'a yükselmiştir.

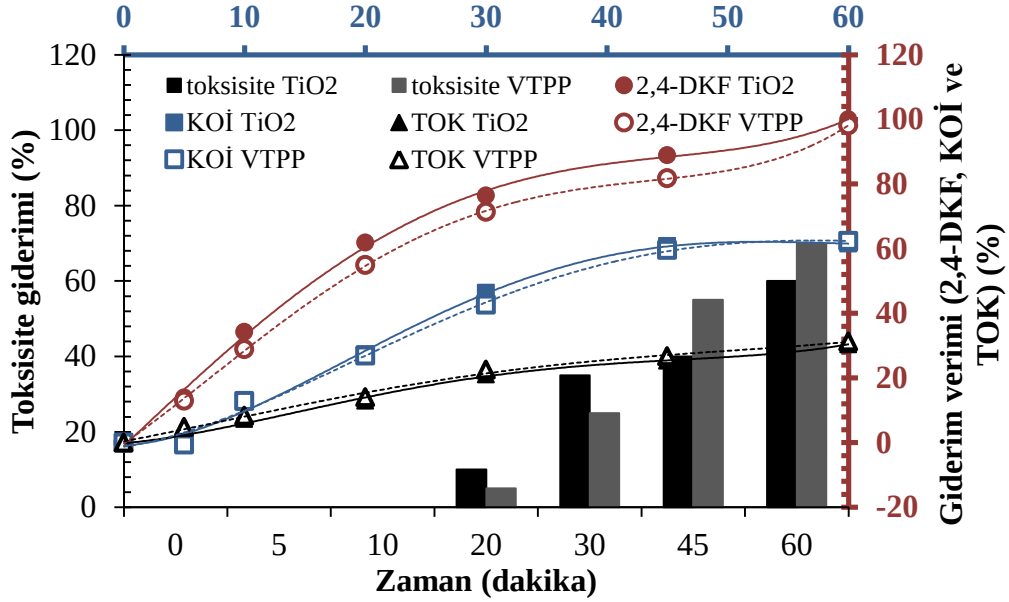
30 dakikalık denemede CuTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ prosesinde 2-KF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %79,32, %60,44 ve %20,13 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %5'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %73,89, TOK'da %35,27 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %45'e yükselmiştir.

2-KF oksidasyonunda $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ile $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ ve $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuTPP}$ prosesleri için 2-KF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 13,28, 11,83 ve 12,60 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0522 \text{ dak}^{-1}$, $0,0586 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,055 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 49,35, 11,49 ve 9,50 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok büyük farkla arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 150,68, 92,05 ve 81,78 dakikadır. 0. derece reaksiyon hız sabitleri de $0,0292 \text{ mM.dak}^{-1}$, $0,0478 \text{ mM.dak}^{-1}$ ve $0,0538 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'dir. Sonuç olarak katalizör kullanımı TOK verimini arttırmıştır.

4.21.2. 2,4-DKF'ün $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ /katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden VTPP, Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozu uygulanarak, UV ışıması varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki

katalizöre ait 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.138’de mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 4.138. 2,4-DKF'nin $H_2O_2/UV/O_3$ /katalizör oksidasyonunda 2,4-DKF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, pH=doğal pH, $m(TiO_2)=0,5$ g/L, $m(VTPP)=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ C$)

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen $H_2O_2/UV/O_3$ prosesinde 2,4-DKF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %76,46, %46,32 ve %21,05 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %35'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'nin tamamı parçalanmış, KOİ'de %61,55, TOK'da %30,43 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %60'a yükselmiştir.

30 dakikalık denemede VTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen $H_2O_2/UV/O_3$ prosesinde 2,4-DKF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %71,41, %42,64 ve %22,57 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %25'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'nin

%98,17'si parçalanmış, KOİ'de %62,34, TOK'da %31,24 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %70'e yükselmiştir.

2,4-DKF oksidasyonunda $O_3/UV/H_2O_2$ ile $O_3/UV/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/UV/H_2O_2/VTPP$ prosesleri için 2,4-DKF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 13,78, 14,62 ve 17,16 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0503 \text{ dak}^{-1}$, $0,0474 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0404 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 72,89, 16,57 ve 17,41 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde büyük oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 120,26, 89,67 ve 85,01 dakikadır. 0. derece reaksiyon hız sabitleri de $0,0299 \text{ mM.dak}^{-1}$, $0,0401 \text{ mM.dak}^{-1}$ ve $0,0423 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'dir. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir.

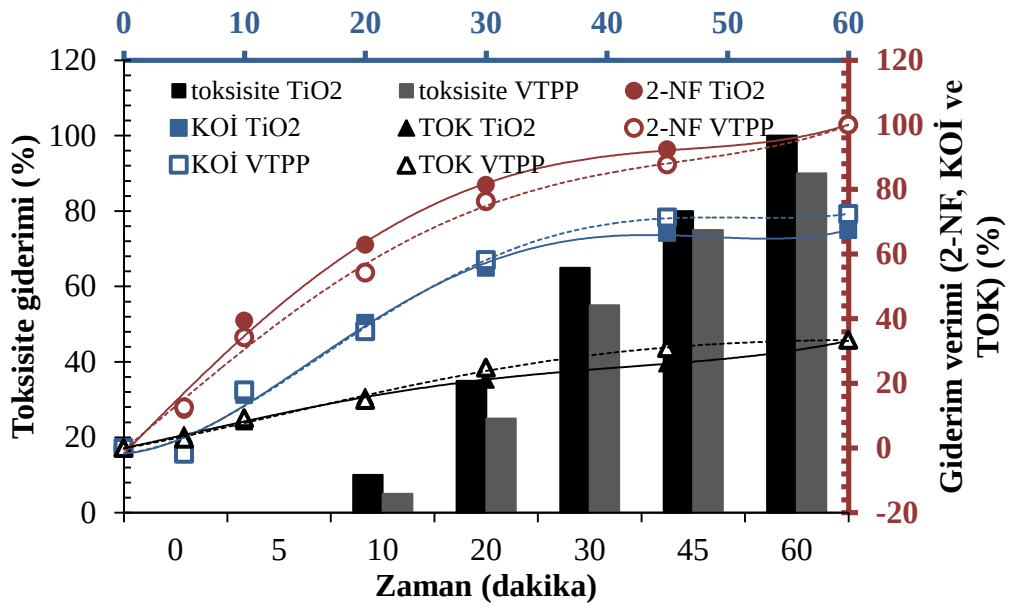
4.21.3. 2-NF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ /katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden VTPP, Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozu uygulanarak, UV ışması varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.139'da mukayeseli olarak verilmiştir.

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen $H_2O_2/UV/O_3$ prosesinde 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %81,42, %55,75 ve %21,12 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %65'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %67,42, TOK'da %33,22 giderim verimi elde edilmiş ve toksisitenin tamamı giderilmiştir.

30 dakikalık denemede VTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen $H_2O_2/UV/O_3$ prosesinde 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %76,35, %58,12 ve %24,81 verim elde

edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %55'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %72,42, TOK'da %33,48 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %90'a yükselmiştir.

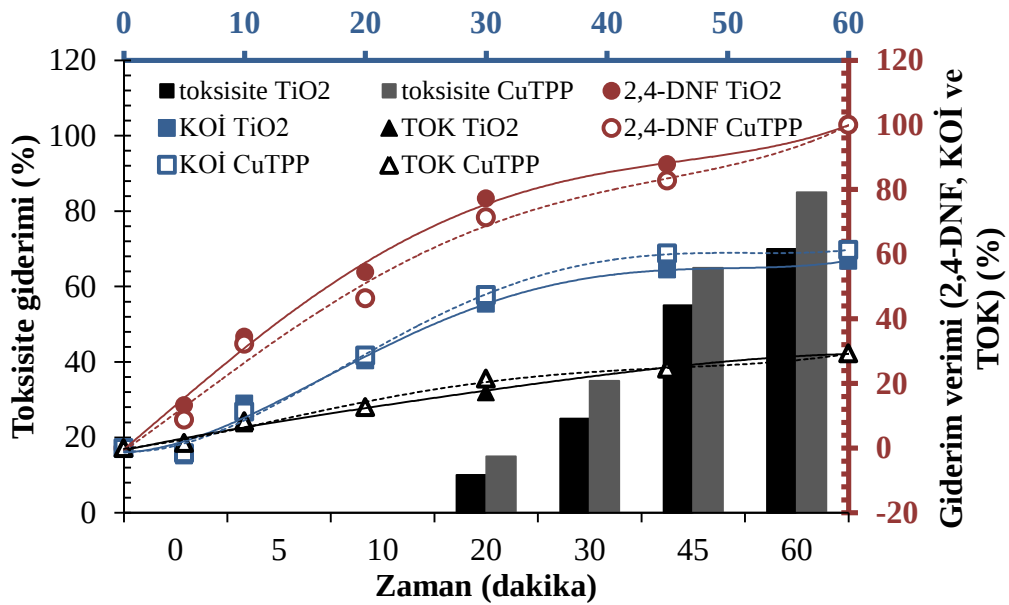


Şekil 4.139. 2-NF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ /katalizör oksidasyonunda 2-NF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, pH=doğal pH, $m(TiO_2)=0,5$ g/L, $m(VTPP)=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm 1^\circ C$)

2-NF oksidasyonunda $O_3/UV/H_2O_2$ ile $O_3/UV/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/UV/H_2O_2/VTPP$ prosesleri için 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 13,56, 13,00 ve 15,51 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0511 \text{ dak}^{-1}$, $0,0533 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0447 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 51,98, 12,19 ve 10,22 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok ciddi bir oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 123,34, 83,46 ve 77,57 dakikadır. 0. derece reaksiyon hız sabirleri de $0,0339 \text{ mM.dak}^{-1}$, $0,0501 \text{ mM.dak}^{-1}$ ve $0,0539 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'dir. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir.

4.21.4. 2,4-DNF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ /katalizör oksidasyonu

Bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden CuTPP, Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozu uygulanarak, UV ışıması varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Her iki katalizöre ait 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimleri Şekil 4.140'da mukayeseli olarak verilmiştir.



Şekil 4.140. 2,4-DNF'ün $H_2O_2/UV/O_3$ /katalizör oksidasyonunda 2,4-DNF, KOİ, TOK ve toksisite giderim verimlerinin zamanla değişimi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, pH=doğal pH, $m(TiO_2)=0,1$ g/L, $m(CuTPP)=\%1$ (1 mg/100 ml), $Q(O_3)=10$ g/saat, $q(O_3)=2,5$ L/dak, $P(O_2)=1,2$ bar, $\lambda=254$ nm, $T=20\pm1^\circ C$)

30 dakikalık denemede TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen $H_2O_2/UV/O_3$ prosesinde 2,4-DNF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %77,19, %44,66 ve %17,22 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %25'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %57,96, TOK'da %29,08 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %70'e yükselmiştir.

30 dakikalık denemede CuTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen $H_2O_2/UV/O_3$ prosesinde 2,4-DNF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %71,39, %47,37 ve %21,45 verim elde edilmiştir. 20 test organizmasıyla gerçekleştirilen 24 saatlik toksisite test sonuçlarında %35'lik bir giderim gözlenmiş, reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %61,29, TOK'da %29,27 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %85'e yükselmiştir.

2,4-DNF oksidasyonunda $O_3/UV/H_2O_2$ ile $O_3/UV/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/UV/H_2O_2/CuTPP$ prosesleri için 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 13,62, 15,20 ve 18,19 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0509 \text{ dak}^{-1}$, $0,0456 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0381 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 68,58, 19,17 ve 16,43 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok büyük bir oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 152,88, 94,44 ve 91,59 dakikadır. 0. derece reaksiyon hız sabitleri de $0,0139 \text{ mM.dak}^{-1}$, $0,0225 \text{ mM.dak}^{-1}$ ve $0,0232 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'dir. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir.

4.22. Kinetik Sonuçlar

Farklı ileri oksidasyon proseslerinin verimlerinin daha net ortaya konabilmesi amacıyla tüm model kirleticiler ve uygulanan tüm proseslere ait kinetik sonuçlar için genel çizelgeler yapılmıştır. 2-KF, 2,4-DKF, 2-NF ve 2,4-DNF giderimleri için reaksiyon dereceleri, hız sabitleri ve yarılanma süreleri sırasıyla Çizelge 4.33, 4.34, 4.35 ve 4.36'da verilmiştir.

Çizelge 4.33. 2-KF giderimi için farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,01596 dak ⁻¹	43,43	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,17407 mM.dak ⁻¹	4,47	0,90	0. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,171 mM.dak ⁻¹	4,55	0,89	0. derece
UV	0,0251 mM.dak ⁻¹	31,11	0,95	0. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0397 dak ⁻¹	17,46	0,97	1. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0521 mM.dak ⁻¹	14,93	0,97	0. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0481 mM.dak ⁻¹	16,17	0,99	0. derece
UV/TiO ₂	0,0288 dak ⁻¹	24,07	0,98	1. derece
UV/ZnO	0,0272 dak ⁻¹	25,48	0,99	1. derece
UV/CuTPP	0,0331 dak ⁻¹	20,94	0,99	1. derece
O ₃	0,0687 dak ⁻¹	10,09	0,97	1. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0637 dak ⁻¹	10,88	0,96	1. derece
O ₃ /CuTPP	0,0485 dak ⁻¹	14,29	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,07 mM.dak ⁻¹	11,11	0,97	0. derece
UV/O ₃	0,0472 dak ⁻¹	14,69	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0741 dak ⁻¹	9,35	0,95	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /CuTPP	0,0612 dak ⁻¹	11,33	0,99	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0615 dak ⁻¹	11,27	0,98	1. derece
UV/O ₃ /CuTPP	0,0533 dak ⁻¹	13	0,99	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,7096 dak ⁻¹	0,98	0,99	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,6658 dak ⁻¹	1,04	0,99	1. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	1,0928 dak ⁻¹	0,63	0,98	1. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,9872 dak ⁻¹	0,70	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0522 dak ⁻¹	13,28	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0586 dak ⁻¹	11,83	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /CuTPP	0,055 dak ⁻¹	12,60	0,96	1. derece

Çizelge 4.34. 2,4-DKF giderimi için farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,0141 dak ⁻¹	49,16	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,1257 mM.dak ⁻¹	4,88	0,95	0. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,1218 mM.dak ⁻¹	5,04	0,99	0. derece
UV	0,0185 mM.dak ⁻¹	33,16	0,98	0. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,034 dak ⁻¹	20,39	0,97	1. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0391 mM.dak ⁻¹	15,69	0,96	0. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0384 mM.dak ⁻¹	15,98	0,97	0. derece
UV/TiO ₂	0,0244 dak ⁻¹	28,41	0,98	1. derece
UV/ZnO	0,0221 dak ⁻¹	31,36	0,99	1. derece
UV/VTPP	0,026 dak ⁻¹	26,66	0,99	1. derece
O ₃	0,0562 dak ⁻¹	12,33	0,96	1. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0485 dak ⁻¹	14,29	0,99	1. derece
O ₃ /VTPP	0,0441 dak ⁻¹	15,72	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,0502 mM.dak ⁻¹	12,22	0,97	0. derece
UV/O ₃	0,038 dak ⁻¹	18,24	0,96	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0556 dak ⁻¹	12,47	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /VTPP	0,0519 dak ⁻¹	13,36	0,99	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0494 dak ⁻¹	14,03	0,99	1. derece
UV/O ₃ /VTPP	0,0481 dak ⁻¹	14,41	0,99	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,4936 dak ⁻¹	1,40	0,97	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,4097 dak ⁻¹	1,69	0,92	1. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,77 dak ⁻¹	0,9	0,99	1. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,6265 dak ⁻¹	1,11	0,97	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0503 dak ⁻¹	13,78	0,92	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0474 dak ⁻¹	14,62	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /VTPP	0,0404 dak ⁻¹	17,16	0,99	1. derece

Çizelge 4.35. 2-NF giderimi için farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,0191 dak ⁻¹	36,29	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,1489 mM.dak ⁻¹	4,83	0,95	0. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,1402 mM.dak ⁻¹	5,13	0,99	0. derece
UV	0,0248 mM.dak ⁻¹	28,99	0,99	0. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0349 dak ⁻¹	19,86	0,95	1. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,045 mM.dak ⁻¹	15,97	0,99	0. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0444 mM.dak ⁻¹	16,19	0,99	0. derece
UV/TiO ₂	0,03 dak ⁻¹	23,10	0,98	1. derece
UV/ZnO	0,0278 dak ⁻¹	24,93	0,97	1. derece
UV/VTPP	0,0308 dak ⁻¹	22,50	0,99	1. derece
O ₃	0,0526 dak ⁻¹	13,18	0,99	1. derece
O ₃ /TiO ₂	0,057 dak ⁻¹	12,16	0,99	1. derece
O ₃ /VTPP	0,0577 dak ⁻¹	12,01	0,96	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,0433 mM.dak ⁻¹	16,60	0,99	0. derece
UV/O ₃	0,0351 dak ⁻¹	19,75	0,96	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0591 dak ⁻¹	11,73	0,97	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /VTPP	0,052 dak ⁻¹	13,33	0,95	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0514 dak ⁻¹	13,49	0,99	1. derece
UV/O ₃ /VTPP	0,0502 dak ⁻¹	13,81	0,95	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,504 dak ⁻¹	1,38	0,99	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,4808 dak ⁻¹	1,44	0,91	1. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,6692 dak ⁻¹	1,04	0,98	1. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,5584 dak ⁻¹	1,24	0,93	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0511 dak ⁻¹	13,56	0,93	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0533 dak ⁻¹	13	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /VTPP	0,0447 dak ⁻¹	15,51	0,98	1. derece

Çizelge 4.36. 2,4-DNF giderimi için farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,0163 dak ⁻¹	42,52	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0949 mM.dak ⁻¹	5,72	0,97	0. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0928 mM.dak ⁻¹	5,85	0,98	0. derece
UV	0,0173 mM.dak ⁻¹	31,40	0,97	0. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0301 dak ⁻¹	23,03	0,99	1. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0323 mM.dak ⁻¹	16,82	0,99	0. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0308 mM.dak ⁻¹	17,63	0,99	0. derece
UV/TiO ₂	0,0271 dak ⁻¹	25,58	0,99	1. derece
UV/ZnO	0,0239 dak ⁻¹	29,00	0,97	1. derece
UV/CuTPP	0,0316 dak ⁻¹	21,94	0,99	1. derece
O ₃	0,0451 dak ⁻¹	15,37	0,99	1. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0463 dak ⁻¹	14,97	0,99	1. derece
O ₃ /CuTPP	0,0537 dak ⁻¹	12,91	0,93	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,0345 mM.dak ⁻¹	15,74	0,97	0. derece
UV/O ₃	0,0414 dak ⁻¹	16,74	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0512 dak ⁻¹	13,54	0,96	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /CuTPP	0,0469 dak ⁻¹	14,78	0,96	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0451 dak ⁻¹	15,37	0,98	1. derece
UV/O ₃ /CuTPP	0,0475 dak ⁻¹	14,59	0,97	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,4218 dak ⁻¹	1,64	0,89	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,3764 dak ⁻¹	1,84	0,88	1. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,5372 dak ⁻¹	1,29	0,98	1. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,4495 dak ⁻¹	1,54	0,90	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0509 dak ⁻¹	13,62	0,93	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0456 dak ⁻¹	15,2	0,97	1. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /CuTPP	0,0381 dak ⁻¹	18,19	0,96	1. derece

2-KF, 2,4-DKF, 2-NF ve 2,4-DNF model kirleticileri için ileri oksidasyon prosesleriyle elde edilen KOİ giderimleri için reaksiyon dereceleri, hız sabitleri ve yarılanma süreleri sırasıyla Çizelge 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40’da verilmiştir.

Çizelge 4.37. 2-KF için KOİ gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,00013 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	380,17	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,129 dak ⁻¹	5,37	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,7546 mM.dak ⁻¹	6,70	0,98	0. derece
UV	0,0004 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	123,56	0,91	2. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	98,84	0,98	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0054 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	9,15	0,99	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0059 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	8,38	0,97	2. derece
UV/TiO ₂	0,0006 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	82,37	0,99	2. derece
UV/ZnO	0,0005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	98,84	0,94	2. derece
UV/CuTPP	0,0006 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	82,37	0,98	2. derece
O ₃	0,0748 mM.dak ⁻¹	67,63	0,96	0. derece
O ₃ /TiO ₂	0,002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	24,71	0,91	2. derece
O ₃ /CuTPP	0,002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	24,71	0,97	2. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,101 mM.dak ⁻¹	50,08	0,95	0. derece
UV/O ₃	0,01 dak ⁻¹	69,31	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0324 dak ⁻¹	21,39	0,93	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /CuTPP	0,0285 dak ⁻¹	24,32	0,95	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	9,88	0,90	2. derece
UV/O ₃ /CuTPP	0,0084 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	5,88	0,84	2. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0341 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	1,45	0,96	2. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0309 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	1,60	0,98	2. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0351 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	1,41	0,97	2. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0298 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	1,66	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,1025 mM.dak ⁻¹	49,35	0,99	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0043 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	11,49	0,99	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /CuTPP	0,0052 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	9,50	0,98	2. derece

Çizelge 4.38. 2,4-DKF için KOİ gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	339,59	0,95	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0975 dak ⁻¹	7,11	0,97	1. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,3341 mM.dak ⁻¹	11,02	0,96	0. derece
UV	0,0004 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	169,79	0,96	2. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0004 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	169,79	0,99	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0062 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	10,95	0,98	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0047 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	14,45	0,96	2. derece
UV/TiO ₂	0,0005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	135,84	0,99	2. derece
UV/ZnO	0,0004 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	169,79	0,91	2. derece
UV/VTPP	0,0005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	135,84	0,96	2. derece
O ₃	0,0334 mM.dak ⁻¹	110,21	0,94	0. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0021 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	32,34	0,97	2. derece
O ₃ /VTPP	0,0019 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	35,75	0,95	2. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,0506 mM.dak ⁻¹	72,75	0,97	0. derece
UV/O ₃	0,0072 dak ⁻¹	96,27	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0247 dak ⁻¹	28,06	0,88	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /VTPP	0,0243 dak ⁻¹	28,52	0,92	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	22,64	0,92	2. derece
UV/O ₃ /VTPP	0,0029 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	23,42	0,97	2. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0217 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	3,13	0,93	2. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0161 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	4,22	0,93	2. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0257 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	2,64	0,98	2. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0233 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	2,91	0,97	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0505 mM.dak ⁻¹	72,89	0,98	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0041 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	16,57	0,93	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /VTPP	0,0039 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	17,41	0,92	2. derece

Çizelge 4.39. 2-NF için KOİ gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	347,49	0,96	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,116 dak ⁻¹	5,98	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,2897 mM.dak ⁻¹	12,42	0,84	0. derece
UV	0,0006 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	115,83	0,97	2. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0006 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	115,83	0,99	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0074 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	9,39	0,93	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	13,90	0,99	2. derece
UV/TiO ₂	0,0007 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	99,28	0,94	2. derece
UV/ZnO	0,0006 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	115,83	0,95	2. derece
UV/VTPP	0,0008 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	86,87	0,94	2. derece
O ₃	0,0457 mM.dak ⁻¹	78,71	0,98	0. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0022 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	31,59	0,92	2. derece
O ₃ /VTPP	0,0022 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	31,59	0,95	2. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,068 mM.dak ⁻¹	52,90	0,99	0. derece
UV/O ₃	0,0083 dak ⁻¹	83,51	0,97	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0289 dak ⁻¹	23,98	0,96	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /VTPP	0,0268 dak ⁻¹	25,86	0,96	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0043 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	16,16	0,99	2. derece
UV/O ₃ /VTPP	0,0041 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	16,95	0,96	2. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0256 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	2,71	0,99	2. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0196 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	3,55	0,99	2. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,033 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	2,11	0,99	2. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0286 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	2,43	0,97	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0692 mM.dak ⁻¹	51,98	0,99	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0057 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	12,19	0,96	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /VTPP	0,0068 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	10,22	0,92	2. derece

Çizelge 4.40. 2,4-DNF için KOİ gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,0003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	383,33	0,96	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0666 dak ⁻¹	10,41	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,1389 mM.dak ⁻¹	15,65	0,97	0. derece
UV	0,0009 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	127,78	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0008 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	143,75	0,99	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0072 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	15,97	0,93	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0052 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	22,12	0,97	2. derece
UV/TiO ₂	0,0011 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	104,55	0,99	2. derece
UV/ZnO	0,0009 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	127,78	0,96	2. derece
UV/CuTPP	0,0011 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	104,55	0,97	2. derece
O ₃	0,022 mM.dak ⁻¹	98,81	0,97	0. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0025 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	46	0,96	2. derece
O ₃ /CuTPP	0,0024 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	47,92	0,94	2. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,0312 mM.dak ⁻¹	69,68	0,98	0. derece
UV/O ₃	0,0061 dak ⁻¹	113,63	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0205 dak ⁻¹	33,81	0,96	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /CuTPP	0,0163 dak ⁻¹	42,52	0,83	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0046 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	25	0,99	2. derece
UV/O ₃ /CuTPP	0,0047 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	24,47	0,92	2. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0183 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	6,28	0,94	2. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0163 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	7,06	0,90	2. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0235 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	4,89	0,99	2. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0191 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	6,02	0,94	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0317 mM.dak ⁻¹	68,58	0,95	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,006 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	19,17	0,96	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /CuTPP	0,007 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	16,43	0,94	2. derece

2-KF, 2,4-DKF, 2-NF ve 2,4-DNF model kirleticileri için ileri oksidasyon prosesleriyle elde edilen TOK giderimleri için reaksiyon dereceleri, hız sabitleri ve yarılanma süreleri sırasıyla Çizelge 4.41, 4.42, 4.43 ve 4.44'te verilmiştir.

Çizelge 4.41. 2-KF için TOK gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	$t_{1/2}$ (dak)	R^2	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,00005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	1136,36	0,96	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,00437 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	13	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	18,94	0,96	2. derece
UV	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	284,09	0,82	2. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	284,09	0,99	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0019 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	29,90	0,93	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0187 dak ⁻¹	37,07	0,98	1. derece
UV/TiO ₂	0,0003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	189,39	0,98	2. derece
UV/ZnO	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	284,09	0,99	2. derece
UV/CuTPP	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	284,09	0,85	2. derece
O ₃	0,0004 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	142,05	0,96	2. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0009 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	63,13	0,98	2. derece
O ₃ /CuTPP	0,0008 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	71,02	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,0014 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	40,58	0,99	2. derece
UV/O ₃	0,0066 dak ⁻¹	105,02	0,97	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0124 dak ⁻¹	55,90	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /CuTPP	0,0099 dak ⁻¹	70,01	0,98	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0339 mM.dak ⁻¹	129,79	0,95	0. derece
UV/O ₃ /CuTPP	0,0464 mM.dak ⁻¹	94,83	0,98	0. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0603 dak ⁻¹	11,49	0,99	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,4175 mM.dak ⁻¹	10,54	0,99	0. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,3575 mM.dak ⁻¹	12,31	0,99	0. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	11,36	0,99	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0292 mM.dak ⁻¹	150,68	0,95	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0478 mM.dak ⁻¹	92,05	0,99	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /CuTPP	0,0538 mM.dak ⁻¹	81,78	0,98	0. derece

Çizelge 4.42. 2,4-DKF için TOK gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,00005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	1390,50	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0045 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	15,45	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0024 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	28,97	0,98	2. derece
UV	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	347,62	0,99	2. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	347,62	0,95	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0025 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	27,81	0,98	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,011 dak ⁻¹	63,01	0,95	1. derece
UV/TiO ₂	0,0003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	231,75	0,88	2. derece
UV/ZnO	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	347,42	0,92	2. derece
UV/VTPP	0,0003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	231,75	0,87	2. derece
O ₃	0,0003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	231,75	0,86	2. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0008 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	86,91	0,92	2. derece
O ₃ /VTPP	0,0006 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	115,87	0,96	2. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,0012 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	57,94	0,98	2. derece
UV/O ₃	0,0042 dak ⁻¹	165,04	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0074 dak ⁻¹	93,67	0,99	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /VTPP	0,0113 dak ⁻¹	61,34	0,97	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0404 mM.dak ⁻¹	89,01	0,95	0. derece
UV/O ₃ /VTPP	0,0391 mM.dak ⁻¹	91,97	0,92	0. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0484 dak ⁻¹	14,32	0,97	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,2375 mM.dak ⁻¹	15,14	0,97	0. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,3241 mM.dak ⁻¹	11,09	0,95	0. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0055 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	12,64	0,96	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0299 mM.dak ⁻¹	120,26	0,98	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0401 mM.dak ⁻¹	89,67	0,96	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /VTPP	0,0423 mM.dak ⁻¹	85,01	0,93	0. derece

Çizelge 4.43. 2-NF için TOK gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,00007 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	854,15	0,92	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0034 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	17,59	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	29,90	0,97	2. derece
UV	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	298,95	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	298,95	0,98	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0022 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	27,18	0,99	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0152 dak ⁻¹	45,60	0,98	1. derece
UV/TiO ₂	0,0003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	199,30	0,92	2. derece
UV/ZnO	0,0002 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	298,95	0,95	2. derece
UV/VTPP	0,0003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	199,30	0,90	2. derece
O ₃	0,0004 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	149,48	0,99	2. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0009 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	66,43	0,97	2. derece
O ₃ /VTPP	0,0007 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	85,42	0,95	2. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,0012 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	49,83	0,98	2. derece
UV/O ₃	0,005 dak ⁻¹	138,63	0,87	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0112 dak ⁻¹	61,89	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /VTPP	0,0094 dak ⁻¹	73,74	0,98	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0405 mM.dak ⁻¹	103,24	0,89	0. derece
UV/O ₃ /VTPP	0,0399 mM.dak ⁻¹	104,79	0,84	0. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0411 dak ⁻¹	16,86	0,97	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,2531 mM.dak ⁻¹	16,52	0,96	0. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,3585 mM.dak ⁻¹	11,66	0,98	0. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0051 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	11,72	0,98	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0339 mM.dak ⁻¹	123,34	0,99	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0501 mM.dak ⁻¹	83,46	0,96	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /VTPP	0,0539 mM.dak ⁻¹	77,57	0,93	0. derece

Çizelge 4.44. 2,4-DNF için TOK gideriminde farklı ileri oksidasyon proseslerine ait kinetik sonuçlar

PROSES	k	t _{1/2} (dak)	R ²	Reaksiyon Derecesi
H ₂ O ₂	0,0001 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	1176,47	0,99	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0043 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	27,36	0,99	2. derece
H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0032 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	36,76	0,93	2. derece
UV	0,0003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	392,16	0,95	2. derece
H ₂ O ₂ /UV	0,0003 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	392,16	0,99	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0028 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	42,02	0,97	2. derece
UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,0105 dak ⁻¹	66,01	0,98	1. derece
UV/TiO ₂	0,0005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	235,29	0,91	2. derece
UV/ZnO	0,0004 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	294,12	0,95	2. derece
UV/CuTPP	0,0005 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	235,29	0,82	2. derece
O ₃	0,0007 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	168,07	0,93	2. derece
O ₃ /TiO ₂	0,0014 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	84,03	0,99	2. derece
O ₃ /CuTPP	0,0011 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	106,95	0,93	2. derece
H ₂ O ₂ /O ₃	0,0018 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	65,36	0,97	2. derece
UV/O ₃	0,0048 dak ⁻¹	144,41	0,97	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /TiO ₂	0,0092 dak ⁻¹	75,34	0,98	1. derece
H ₂ O ₂ /O ₃ /CuTPP	0,0075 dak ⁻¹	92,42	0,99	1. derece
UV/O ₃ /TiO ₂	0,0174 mM.dak ⁻¹	122,13	0,90	0. derece
UV/O ₃ /CuTPP	0,0169 mM.dak ⁻¹	125,74	0,87	0. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,0403 dak ⁻¹	17,20	0,98	1. derece
O ₃ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,1343 mM.dak ⁻¹	15,82	0,99	0. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	0,1788 mM.dak ⁻¹	11,88	0,93	0. derece
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺³	0,007 mM ⁻¹ .dak ⁻¹	16,81	0,99	2. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃	0,0139 mM.dak ⁻¹	152,88	0,98	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /TiO ₂	0,0225 mM.dak ⁻¹	94,44	0,97	0. derece
H ₂ O ₂ /UV/O ₃ /CuTPP	0,0232 mM.dak ⁻¹	91,59	0,94	0. derece

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada 2-KF, 2,4-DKF, 2-NF ve 2,4-DNF'ün homojen ve heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile parçalanabilirliği incelenmiştir. Bu organik maddelerin parçalanabilirliği; model kirletici konsantrasyonu, KOİ, TOK ve toksisite parametreleri ölçülerek incelenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında tüm kirleticilerin H_2O_2 oksidasyonu incelenmiş 60 dakikalık reaksiyon sonunda %5,25 KOİ, %61,1 2-KF ve %2,26 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise 2-KF %87,5 oranında parçalanmış, KOİ'de %25,6 ve TOK'da ise %8,7 verim elde edilmiştir. 2,4-DKF'ün H_2O_2 oksidasyonunda 60 dakikalık reaksiyon sonunda %4,82 KOİ, %58,49 2,4-DKF ve %2,14 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF %78,13 oranında parçalanmış, KOİ'de %21,11 ve TOK'da ise %7,21 verim elde edilmiştir. 2-NF'ün H_2O_2 oksidasyonunda 60 dakikalık reaksiyon sonunda %6,12 KOİ, %66,79 2-NF ve %2,88 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise 2-NF %81,23 oranında parçalanmış, KOİ'de %25,75 ve TOK'da ise %8,15 verim elde edilmiştir. 2,4-DNF gideriminde ise 60 dakikalık reaksiyon sonunda %6,12 KOİ, %66,79 2,4-DNF ve %2,88 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise 2,4-DNF %81,23 oranında parçalanmış, KOİ'de %25,75 ve TOK'da ise %8,15 verim elde edilmiştir. Sonuçlar H_2O_2 'in tek başına etkili bir oksidant olmadığını göstermektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında tüm kirleticilerin Fenton oksidasyonu denenmiştir. Bu amaçla 2-KF'ün oksidasyonunda 150-1100 mg/L aralığında H_2O_2 ve 15-110 mg/L aralığında Fe^{+2} derişimleri, 2-7 aralığında pH ve 20-60°C aralığında sıcaklık şartları denenmiştir. En yüksek verim 700 mg/L H_2O_2 , 50 mg/L Fe^{+2} konsantrasyonunda ve pH 2,56 (doğal pH)'da elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyonda 2-KF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %78,29, TOK'da %63,11 ve toksisitede %90 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda 50-800 mg/L aralığında H_2O_2 ve 5-80 mg/L

aralığında Fe^{+2} dozları, 2-7 aralığında farklı pH'lar, 20-60°C aralığında sıcaklık şartları denenmiş, en yüksek verim 350 mg/L H_2O_2 , 35 mg/L Fe^{+2} dozunda ve pH 2,77 (doğal pH)'da elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2,4-DKF'nin ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %68,07 ve TOK'da %52,69 giderim verimi elde edilmiştir. 2-NF oksidasyonunda 50-800 mg/L aralığında H_2O_2 ve 5-80 mg/L aralığında Fe^{+2} dozları, 2-7 aralığında farklı pH'lar, 20-60°C aralığında sıcaklık şartları denenmiş, en yüksek verim 500 mg/L H_2O_2 , 50 mg/L Fe^{+2} dozunda ve pH 2,59 (doğal pH)'da elde edilmiştir. 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonunda 2-NF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %71,12 ve TOK'da %58,93 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda 50-500 mg/L aralığında H_2O_2 ve 5-50 mg/L aralığında Fe^{+2} dozları, 2-7 aralığında farklı pH'lar, 20-60°C aralığında farklı sıcaklık şartları denenmiş, en yüksek verim 200 mg/L H_2O_2 , 30 mg/L Fe^{+2} dozunda ve pH 2,89 (doğal pH)'da elde edilmiştir. 60 dakika sürdürülen reaksiyonda 2,4-DNF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %58,20 ve TOK'da %52,65 giderim verimi elde edilmiştir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında tüm kirleticiler fenton-benzeri reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu amaçla 2-KF'nin oksidasyonunda 15-110 mg/L aralığında Fe^{+3} derişimleri, 2-7 aralığında pH ve 20-60°C aralığında sıcaklık şartları denenmiştir. En yüksek verim 50 mg/L Fe^{+3} konsantrasyonunda ve pH 4'te elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyonda 2-KF'nin tamamı giderilmiş, KOİ'de %73,19, TOK'da %58,23 ve toksisitede %90 giderim verimi elde edilmiştir. 2-KF'nin Fenton oksidasyonunda en uygun Fe^{+2} dozlaması olan 50 mg/L'de 2-KF giderimi için 0,1741 M.dak⁻¹ olan reaksiyon hız sabiti Fenton-benzeri'nde 0,1643'e düşmüş, yarılanma ömrü de 4,47 dakikadan 4,73'e yükselmiştir. KOİ'de de yarılanma ömründe durum benzer olarak 5,37'den 11,26'ya yükselmiştir. Fenton prosesi özellikle KOİ gideriminde Fenton-benzeri'nden daha etkili bir prostestir. Fenton prosesi'nde sıcaklık artışıyla KOİ giderim süresi oldukça kısalmıştır. 60°C'de KOİ giderimi için yarılanma ömrü 2,30'a kadar düşmüş, ancak Fenton-benzeri prosesinin etkinliği sıcaklıkla hissedilir oranda değişmemiştir. Fenton-benzeri'nde bu süre 7,58'de kalmıştır. 2,4-DKF oksidasyonunda 5-80 mg/L aralığında Fe^{+3} dozları, 2-7 aralığında farklı pH'lar, 20-60°C aralığında farklı sıcaklık şartları denenmiş, en yüksek verim 50 mg/L Fe^{+3} konsantrasyonunda ve pH 4'te

elde edilmiştir. 60 dakika sürdürülen reaksiyonda 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %65,46, TOK'da %44,51 ve toksisitede %85 giderim verimi elde edilmiştir. Fenton prosesinde en uygun demir dozlamasında elde edilen 2,4-DKF yarılanma ömrü 4,88 dakika iken Fenton-benzeri'nde bu değer 5,19'a yükselmiş, KOİ gideriminde ise 7,11'den 23,98 dakikaya yükselmiştir. Fenton prosesinde uygun pH'da elde edilen 4,88 dakikalık 2,4-DKF yarılanma ömrü Fenton-benzeri'nde 5,04'e yükselmiş, KOİ gideriminde de benzer olarak 7,11'den 11,02 dakikaya yükselmiştir. Sıcaklık değişimlerinin Fenton prosesinde özellikle KOİ gideriminde etkili olduğu görülmektedir. 50°C'de gözlenen en düşük KOİ yarılanma ömrü 6,09'dur ve bu değer Fenton-benzeri'ndeki en düşük değer olan 7,85'ten daha azdır. 2-NF oksidasyonunda ise 5-80 mg/L aralığında Fe^{+3} dozları, 2-7 aralığında farklı pH'lar, 20-60°C aralığında farklı sıcaklık şartları denemiş, en yüksek verim 65 mg/L Fe^{+3} dozunda ve pH 4'te elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda ise 2-NF'ün ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %64,77 ve TOK'da %42,04 giderim verimi elde edilmiştir. 2-NF'ün Fenton oksidasyonunda KOİ giderim hızları oldukça yüksektir. En uygun demir dozunda KOİ konsantrasyonu yarılanma ömrü 5,98 dakika iken Fenton-benzeri'nde bu değer 23,62 dakikaya yükselmiştir. pH denemelerinde de KOİ yarılanma ömrü 12,42 dakikada kalmıştır. Sıcaklık Fenton prosesini çok fazla etkilemezken Fenton-benzeri'nde KOİ yarılanma ömrünün 60°C'de 6,38'e düşmesini sağlamıştır. 2,4-DNF oksidasyonunda da 5-50 mg/L aralığında Fe^{+3} dozları, 2-7 aralığında farklı pH'lar, 20-60°C aralığında farklı sıcaklıklar denenmiş, en yüksek verim 30 mg/L Fe^{+3} dozunda ve pH 3,44 (doğal pH)'da elde edilmiştir. 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonunda da 2,4-DNF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %56,48, TOK'da %38,22 ve toksisitede %90 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DNF yarılanma süreleri hem Fenton prosesinde hem de Fenton-benzeri prosesinde birbirine oldukça yakındır. Ancak Fenton-benzeri'nin özellikle KOİ gideriminde Fenton'a kıyasla daha yavaş olduğu dikkat çekmektedir. En uygun demir dozunda Fenton'da KOİ konsantrasyonu için 10,41 dakika olan yarılanma ömrü Fenton-benzeri'nde 25,64'e yükselmiştir. pH'nın değiştirilmesiyle bu değer 14,26'ya düşmüştür. Sıcaklık artışının Fenton-benzeri prosesinin KOİ giderme etkinliğini artırdığı ve KOİ yarılanma ömrünün 40°C'de 6,72 dakikaya kadar düştüğü gözlenmiştir. Fenton prosesinde ise bu değere ancak 60°C'de yaklaşılabilmektedir (6,24 dakika ile).

Dört kirletici bir sonraki adımda UV ışımasına tabi tutulmuştur. 60 dakikalık UV ışımasıyla %78,19 2-KF, %16,06 KOİ ve %7,03 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF'ün UV oksidasyonu sonucu ise 60 dakikanın sonunda %71,42 2,4-DKF, %12,25 KOİ ve %6,52 TOK giderim verimi gözlenmiştir. 2-NF de ise %81,12 2-NF, %17,25 KOİ ve %8,55 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda da reaksiyon %74,44 2,4-DNF, %15,58 KOİ ve %7,12 TOK giderim verimi ile sonuçlanmıştır.

UV ışımasının etkinliğini arttırabilmek için reaksiyona H_2O_2 ilave edilerek H_2O_2 /UV oksidasyonunun etkinliği incelenmiştir. 2-KF oksidasyonunda 60 dakikalık reaksiyon sonucu 2-KF'de %89,29, KOİ'de %21,47, TOK'da %12,02 ve toksisitede %25 giderim verimi gözlenmiştir. H_2O_2 prosesine UV ışıması dahil edildiğinde prosesin etkinliği oldukça yükselmektedir. 2-KF gideriminde H_2O_2 oksidasyonu denemelerinden elde edilen sonuçlarda 2-KF konsantrasyonu için yarılanma ömrü 43,43 dakika iken UV eklenmesiyle bu değer 17,46 dakikaya düşmüş 1.derece reaksiyon hız sabiti $0,01596 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0397 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ konsantrasyonunda ise yarılanma ömrü 380,17 dakikadan 98,84 dakikaya düşmüş 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,00013 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ 'den $0,0005 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. UV ilavesinden sonra TOK konsantrasyonu yarılanma ömrü 1136,36 dakikadan 284,09 dakikaya düşmüş, 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,00005 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ 'den $0,0002 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda ise 2,4-DKF'de %88,37, KOİ'de %13,24, TOK'da %7,15 ve toksisitede %55 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF gideriminde H_2O_2 oksidasyonu denemelerinden elde edilen sonuçlarda 2,4-DKF konsantrasyonu için yarılanma ömrü 49,16 dakika iken UV eklenmesiyle bu değer 20,39 dakikaya düşmüş 1.derece reaksiyon hız sabiti $0,0141 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,034 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ konsantrasyonunda ise yarılanma ömrü 339,59 dakikadan 169,79 dakikaya düşmüş 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,0002 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ 'den $0,0004 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. UV ilavesinden sonra TOK konsantrasyonu yarılanma ömrü 1390,50 dakikadan 347,62 dakikaya düşmüş, 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,00005 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ 'den $0,0002 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2-NF oksidasyonunda 2-NF'de %87,13, KOİ'de %18,42, TOK'da %9,23 ve toksisitede %60 giderim verimi gözlenmiştir. 2-NF

gideriminde H_2O_2 oksidasyonu denemelerinden elde edilen sonuçlarda 2-NF konsantrasyonu için yarılanma ömrü 36,29 dakika iken UV eklenmesiyle bu değer 19,86 dakikaya düşmüş 1.derece reaksiyon hız sabiti $0,0191 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0349 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ konsantrasyonunda ise yarılanma ömrü 347,49 dakikadan 115,83 dakikaya düşmüş 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,0002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0006 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. UV ilavesinden sonra TOK konsantrasyonu yarılanma ömrü 854,15 dakikadan 298,95 dakikaya düşmüş, 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,00007 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda ise 2,4-DNF'de %80,27, KOİ'de %16,21, TOK'da %7,35 ve toksisitede %55 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DNF gideriminde H_2O_2 oksidasyonu denemelerinden elde edilen sonuçlarda 2,4-DNF konsantrasyonu için yarılanma ömrü 42,52 dakika iken UV eklenmesiyle bu değer 23,03 dakikaya düşmüş 1.derece reaksiyon hız sabiti $0,0163 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0301 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ konsantrasyonunda ise yarılanma ömrü 383,33 dakikadan 143,75 dakikaya düşmüş 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0008 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. UV ilavesinden sonra TOK konsantrasyonu yarılanma ömrü 1176,47 dakikadan 392,16 dakikaya düşmüş, 2.derece reaksiyon hız sabiti de $0,0001 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

Bir sonraki aşamada kirleticilerin Foto-Fenton oksidasyonu incelenmiş, 2-KF'ün 60 dakikalık Foto-Fenton oksidasyonundan %100 2-KF, %71,12 KOİ, %39,21 TOK ve %60 toksisite giderim verimi sonucu alınmıştır. 2,4-DKF'de ise 60 dakikalık oksidasyon sonucunda 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %63,43, TOK'da %41,36 ve toksisitede %75 giderim verimi elde edilmiştir. 2-NF'ün 60 dakikalık oksidasyonu sonucu 2-NF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %68,46, TOK'da %41,55 ve toksisitede %95 giderim verimi gözlenmiştir. 2,4-DNF'de ise 2,4-DNF'ün ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %59,23 ve TOK'da %35,94 giderim verimi elde edilmiştir.

Bir sonraki aşamada kirleticilerin Foto-Fenton-benzeri oksidasyonu incelenmiş, 2-KF'ün Foto-Fenton-benzeri prosesiyle gideriminde 60 dakikalık reaksiyon sonucu 2-KF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %69,70, TOK'da %44,92 ve toksisitede %70 giderim

verimi elde edilmiştir. 2-KF'ün Foto-Fenton oksidasyonu sonucu 2-KF yarılanma ömrü 14,93 dakika iken bu değer Foto-Fenton-benzeri'nde 16,17 dakikaya yükselmiş, sıfırncı derece reaksiyon hız sabiti de $0,0521 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,0481 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ gideriminde ise Foto-Fenton-benzeri Foto-Fenton'dan daha etkili bulunmuş, yarılanma ömrü 9,15 dakikadan 8,38'e düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,0054 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0059 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK gideriminde de tıpkı 2-KF de olduğu gibi Foto-Fenton'un daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yarılanma ömrü Foto-Fenton'da 29,90 dakika iken Foto-Fenton-benzeri'nde 37,07 dakikaya yükselmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda ise 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %57,13, TOK'da %32,24 ve toksisitede %70 giderim verimi gözlenmiştir. 2,4-DKF'ün Foto-Fenton oksidasyonu sonucu 2,4-DKF yarılanma ömrü 15,69 dakika iken bu değer Foto-Fenton-benzeri'nde çok az bir farkla 15,98 dakikaya yükselmiş, sıfırncı derece reaksiyon hız sabiti de $0,0391 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,0384 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 10,95 dakikadan 14,45'e yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,0062 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0047 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK gideriminde de Foto-Fenton'un daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yarılanma ömrü Foto-Fenton'da 27,81 dakika iken Foto-Fenton-benzeri'nde 63,01 dakikaya yükselmiştir. 2-NF'ün oksidasyonunda 60 dakikalık reaksiyon sonucu 2-NF'ün ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %61,43 ve TOK'da %35,25 giderim verimi elde edilmiştir. 2-NF'ün Foto-Fenton oksidasyonu sonucu 2-NF yarılanma ömrü 15,97 dakika iken bu değer Foto-Fenton-benzeri'nde çok az bir farkla 16,19 dakikaya yükselmiş, sıfırncı derece reaksiyon hız sabiti de $0,045 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,0444 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 9,39 dakikadan 13,90'a yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,0074 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,005 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK gideriminde de Foto-Fenton'un daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yarılanma ömrü Foto-Fenton'da 27,18 dakika iken Foto-Fenton-benzeri'nde 45,60 dakikaya yükselmiştir. 2,4-DNF'de ise 2,4-DNF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %52,21, TOK'da %30,69 ve toksisitede %95 oranında giderim verimi gözlenmiştir. 2,4-DNF'ün Foto-Fenton oksidasyonu sonucu 2,4-DNF yarılanma ömrü 16,82 dakika iken bu değer Foto-Fenton-benzeri'nde çok az bir farkla 17,63 dakikaya yükselmiş, sıfırncı derece reaksiyon hız sabiti de $0,0323 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'den $0,0308 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 15,97 dakikadan 22,12'ye yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti

0,0072 $\text{mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den 0,0052 $\text{mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK gideriminde de Foto-Fenton'un daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yarılanma ömrü Foto-Fenton'da 42,02 dakika iken Foto-Fenton-benzeri'nde 66,01 dakikaya yükselmiştir. Foto-Fenton-benzeri de Foto-Fenton gibi Fenton-benzeri'nden daha düşük verim göstermiştir. Burada da prosesin daha etkin sonuçlar verebilmesi için $\text{OH}^\bullet$ radikalini tüketen H_2O_2 miktarının daha düşük tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Model kirleticilerin giderimi üzerine fotokatalitik oksidasyonun etkinliği incelenirken öncelikle TiO_2 ve ZnO için optimum dozlar belirlenmeye çalışılmış bu amaçla 0,05-1 g/L aralığında 5 farklı TiO_2 , 0,25-4 g/L aralığında 5 farklı ZnO denemeleri yapılmıştır. 2-KF için en yüksek verimin elde edildiği dozlarda ($\text{m}(\text{TiO}_2)=0,25$ g/L, $\text{m}(\text{ZnO})=4$ g/L) fotokatalizör olarak TiO_2 kullanılan proseste 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2-KF gideriminde %82,22, KOİ'de %25,12 ve TOK'da %11,56 verim elde edilmiştir. ZnO fotokatalizörü için ise 2-KF gideriminde %80,48 KOİ'de %20,14 ve TOK gideriminde %9,53 verim gözlenmiştir. 2,4-DKF'de de en yüksek verimin elde edildiği dozlarda ($\text{m}(\text{TiO}_2)=0,5$ g/L, $\text{m}(\text{ZnO})=6$ g/L) fotokatalizör olarak TiO_2 kullanılan sistemde 2,4-DKF gideriminde %75,14, KOİ gideriminde %17,53 ve TOK gideriminde %9,49 verim elde edilmiştir. ZnO fotokatalizöründe ise 2,4-DKF gideriminde %72,42'lik, KOİ'de %13,43'lük ve TOK gideriminde %8,15'lik verim gözlenmiştir. 2-NF oksidasyonunda da en yüksek verimin elde edildiği dozlarda ($\text{m}(\text{TiO}_2)=0,5$ g/L, $\text{m}(\text{ZnO})=2$ g/L) TiO_2 fotokatalizörlüğünde gerçekleşen oksidasyon için %85,43 2-NF, %24,16 KOİ ve %11,03 TOK giderimi elde edilmiştir. Fotokatalizör olarak ZnO 'in kullanılması halinde ise 2-NF gideriminde %83,24, KOİ'de %21,13 ve TOK gideriminde %10,02 verim gözlenmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda ise en yüksek verimin elde edildiği dozlarda ($\text{m}(\text{TiO}_2)=0,1$ g/L, $\text{m}(\text{ZnO})=2$ g/L), TiO_2 fotokatalizörlüğünde gerçekleşen oksidasyonda 2,4-DNF %82,16, KOİ %22,15 ve TOK %10,57 oranında parçalanmış, ZnO fotokatalizörlüğünde ise 2,4-DNF gideriminde %79,15, KOİ'de %18,14, TOK gideriminde %9,49 verim elde edilmiştir.

Fotokatalitik oksidasyonda gelenkesel katalizörlere alternatif olarak TPP ve dört farklı (CoTPP, CuTPP, NiTPP ve VTPP) metal kompleksi denenmiştir. En uygun katalizör

tipinin belirlenmesi amacıyla TPP ve metal türevleri %1'lik dozlamayla (1 mg/100 ml) uygulanmıştır. Yapılan 60 dakikalık denemenin sonunda 2-KF'ün TPP ve metal türevleriyle fotokatalitik oksidasyonu için en uygun metal türevin CuTPP olduğu anlaşılmış, reaksiyon sonunda %85,63 2-KF, %25,03 KOİ ve %10,43 TOK giderimi elde edilmiştir. TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon sonucu 2-KF yarılanma ömrü 24,07 dakika iken, CuTPP katalizörlüğünde bu değer 20,94'e düşmüştür. 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0288 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0331 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ gideriminde ise iki proses te aynı etkiyi göstermiştir. KOİ konsantrasyonu yarılanma ömrü 82,37 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,0006 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'dir. TOK gideriminde ise TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon daha etkili bulunmuştur. TOK yarılanma ömrü TiO_2 katalizörlüğünde 189,39 dakika iken, CuTPP katalizörlüğünde bu değer 284,09'e yükselmiş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. 60 dakikalık denemenin sonunda 2,4-DKF'ün TPP ve metal türevleriyle fotokatalitik oksidasyonu için en uygun metal türevin VTPP olduğu sonucuna varılmış, VTPP katalizörlüğünde 2,4-DKF için %78,11, KOİ için %16,85 ve TOK için %9,54 giderim verimi elde edilmiştir. TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon sonucu 2,4-DKF yarılanma ömrü 28,41 dakika iken, VTPP katalizörlüğünde bu değer 26,66'ya düşmüştür. 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0244 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,026 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ gideriminde ise iki proses te aynı etkiyi göstermiştir. KOİ konsantrasyonu yarılanma ömrü 135,84 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,0005 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'dir. TOK gideriminde de tıpkı KOİ'de olduğu gibi aynı kinetik sonuçlar elde edilmiş, TOK yarılanma ömrü 231,75 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ bulunmuştur. 2-NF için yapılan denemeden ise en yüksek verimle VTPP önde gelmiştir. 60 dakikalık reaksiyon sonunda ise 2-NF, KOİ ve TOK gideriminde sırasıyla %83,28, %23,62 ve %10,82 verim elde edilmiştir. TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon sonucu 2-NF yarılanma ömrü 23,10 dakika iken, VTPP katalizörlüğünde bu değer 22,50'ye düşmüştür. 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,03 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0308 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ gideriminde de VTPP katalizörlüğü daha etkin bulunmuştur. KOİ konsantrasyonu yarılanma ömrü TiO_2 katalizörlüğünde 99,28 dakika, VTPP katalizörlüğünde ise 86,87 dakikadır. 2. derece reaksiyon hız sabiti ise $0,0007 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0008 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK

gideriminde ise iki katalizörün de etkinliği aynı bulunmuş, yarılanma ömrü 199,30 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 2,4-DNF için ise en yüksek verim CuTPP’de gözlenmiştir. CuTPP katalizörlüğünde gerçekleştirilen 60 dakikalık reaksiyon sonunda ise 2,4-DNF, KOİ ve TOK giderimleri için sırasıyla %85,24, %21,42 ve %9,86’lik sonuçlar elde edilmiştir. TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon sonucu 2,4-DNF yarılanma ömrü 25,58 dakikadan CuTPP katalizörlüğünde 21,94’e düşmüştür. 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0271 \text{ dak}^{-1}$ ’den $0,0316 \text{ dak}^{-1}$ ’e yükselmiştir. KOİ gideriminde her iki katalizör de aynı etkiyi göstermiş, yarılanma ömrü 104,55 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0011 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ bulunmuştur. TOK gideriminde de aynı sonuç gözlenmiş, yarılanma ömrü 235,29 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0005 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Denemelerde kullanılan TPP ve metalli komplekslerinin geleneksel bir katalizör olan TiO_2 ile çok yakın sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Yalnızca bu durum bile alternatif bir katalizör olarak TPP’lerin önerilebileceğini göstermektedir. Ayrıca farklı metal kompleksler model kirleticilere göre farklı sonuçlar vermiştir. 2-KF ve 2,4-DNF’de en yüksek verim CuTPP’de gözlenirken, VTPP en iyi 2,4-DKF ve 2-NF’de sonuç vermiştir. Genel haliyle de kullanılan metal komplekslerde bakır ve vanadyum komplekslerinin nikel ve kobalt’a göre daha etkili olduğu görülmüştür. Bu durum merkezde bulunan metal türünün oksidasyonu etkilediğini göstermektedir.

Model kirleticilerin bir sonraki aşamada ozon ile oksidasyonları incelenmiştir. Ozon oksidasyonu denemelerine ozonlama reaksiyonlarında en etkili faktör olan pH ile başlanmış, çözeltiler biri kendi doğal pH’ları olmak üzere 3 asidik (pH 3, doğal pH (2-KF için 4,30, 2,4-DKF için 3,56, 2-NF için 4,15 ve 2,4-DNF için 3,82) ve 5), nötral (pH 7) ve 2 bazik (pH 9 ve 11) başlangıç pH’sında ozonlanmıştır. 2-KF’ün ozon oksidasyonunda 60. dakikada 2-KF giderimi için pH 5, pH 7 ve pH 9’da sırasıyla %99,52, %98,61 ve %99,47 giderim verimi elde edilmiş, tüm diğer pH’lar için 2-KF’ün tamamı parçalanmıştır. KOİ için 60. dakikada küçükten büyüğe doğru pH sıralamasıyla %39,89, %43,45, %51,28, %27,61, %51,96 ve %58,45 verim elde edilmiştir. TOK için 60. dakikada ise yine sırasıyla %15,96, %17,15, %16,81, %16,84, %19,26 ve %31 verim elde edilmiştir. 2,4-DKF’ün ozon oksidasyonu incelenirken 2,4-DKF gideriminde

60. dakikada pH 3, pH 7 ve pH 9'da sırasıyla %98,23, %94,49 ve %98,58 giderim verimi elde edilmiş, tüm diğer pH'lar için 2,4-DKF'nin tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde 60. dakikada ise yine sırasıyla %22,70, %24,44, %22,99, %12,34, %40,77 ve %49,72 verim elde edilmiştir. TOK gideriminde 60. dakikada yine sırasıyla %12,06, %11,21, %12,07, %16,13, %17,23 ve %26 verim elde edilmiştir. Denemelerde kombine prosesler için pH ayarı yapılmamıştır. Çünkü amaç ozonun $\text{OH}^\bullet$ radikallerine dönüşümü değil, diğer prosesler kullanılarak farklı reaksiyon mekanizmaları üzerinden $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşumunu sağlamaktır. Bu nedenle çözeltilerin doğal pH'sında elde edilen sonuçlara ilave olarak toksisite testi yapılmış ve %40 giderim olduğu gözlenmiştir. 2-NF'nin ozon oksidasyonunda 2-NF gideriminde 60. dakikada pH 3, pH 7 ve pH 9'da sırasıyla %97,23, %96,73 ve %98,74 giderim verimi elde edilmiş, tüm diğer pH'lar için 2-NF'nin tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde 60. dakikada yine sırasıyla %31,24, %37,55, %46, %22,20, %46,96 ve %52,08 verim elde edilmiştir. TOK gideriminde 60. dakikada yine sırasıyla %14,19, %16,41, %13,08, %14,85, %18,15 ve %27,81 verim elde edilmiştir. 60 dakikalık reaksiyonda 2-NF için toksisite gideriminde %85'lik verim elde edilmiştir. 2,4-DNF'nin ozon oksidasyonunda ise 2,4-DNF gideriminde 60. dakikada pH 3, doğal pH, pH 5 ve pH 7'de sırasıyla %96,94, %97,94, %99,45 ve %96,08 giderim verimi elde edilmiş, pH 9 ve 11'de 2,4-DNF'nin tamamı parçalanmıştır. KOİ gideriminde 60. dakikada yine sırasıyla %22,72, %29,34, %34,03, %16,32, %35,23 ve %46,17 verim elde edilmiştir. TOK gideriminde 60. dakikada ise yine sırasıyla %15,24, %13,45, %12,24, %15,63, %15,96 ve %24,55 verim elde edilmiştir. 2,4-DNF için toksisite giderim verimi %75 olarak bulunmuştur.

Model kirleticilerin katalitik ozonlama prosesiyle giderimi incelenirken bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörlerden en yüksek verim elde edilen katalizörler kullanılarak geleneksel-alternatif karşılaştırması yapılmıştır. 2-KF için bir önceki proste belirlenen optimum dozlarda ($m(\text{TiO}_2)=0,25$ g/L, $m(\text{CuTPP})=1\%$) ozonlama yapılmış, TiO_2 katalizörlüğünde reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde 2-KF'nin tamamı parçalanmış, KOİ'de %54,20, TOK'da %27,15 ve toksisitede %15 giderim verimi elde edilmiştir. Katalizör olarak CuTPP kullanıldığında ise 2-KF'nin tamamı parçalanmış, KOİ'de

%53,78, TOK'da %28,12 ve toksisitede %40 giderim verimi elde edilmiştir. TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde CuTPP katalizörlüğünde elde edilen 2-KF gideriminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yarılanma ömrü 10,88 dakikadan 14,29 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,0637 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0485 \text{ dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. Ancak KOİ gideriminde benzer sonuçlar elde edilmiş, yarılanma ömrü 24,71 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti $0,002 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. TOK gideriminde de TiO_2 katalizörlüğü daha etkindir. TiO_2 katalizörlüğünde 63,13 dakika olan TOK yarılanma ömrü CuTPP katalizörlüğünde 71,02'ye yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0009 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0008 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. Ozonlama prosesine katalizörün etkisi ise özellikle KOİ ve TOK gideriminde çarpıcı bir şekilde görülmektedir. Ozonlama prosesinde 2-KF yarılanma ömrü 10,09 dakika iken TiO_2 katalizörlüğünde bu değer çok küçük bir artışla 10,88 dakika olmuş, 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0687 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0637 \text{ dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ'de ise yarılanma ömrü 67,63 dakikadan çok büyük bir farkla 24,71 dakikaya gerilemiştir. TOK gideriminde de 142,05 dakika olan yarılanma ömrü TiO_2 katalizörlüğünde 63,13 dakikaya düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0004 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0009 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2,4-DKF için bir önceki proste belirlenen optimum dozlarda ($m(\text{TiO}_2)=0,5 \text{ g/L}$, $m(\text{VTPP})=\%1$) ozonlama yapılmış, TiO_2 katalizörlüğünde reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %40,55, TOK'da %21,14 ve toksisitede %55 giderim verimi elde edilmiştir. VTPP katalizörlüğünde reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde ise 2,4-DKF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %39,41, TOK'da %19,77 ve toksisitede %70 giderim verimi elde edilmiştir. TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde VTPP katalizörlüğünde elde edilen 2,4-DKF gideriminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yarılanma ömrü 14,29 dakikadan 15,72 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,0485 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0441 \text{ dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ gideriminde de benzer sonuçlar elde edilmiş, yarılanma ömrü 32,34 dakikadan 35,75 dakikaya yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0021 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0019 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK gideriminde ise TiO_2 katalizörlüğünde 86,91 dakika olan TOK yarılanma ömrü VTPP katalizörlüğünde 115,87'ye yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0008 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0006 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. Ozonlama prosesine katalizörün etkisi ise özellikle KOİ ve TOK gideriminde çarpıcı bir şekilde

görülmektedir. Ozonlama prosesinde 2,4-DKF yarılanma ömrü 12,33 dakika iken TiO_2 katalizörlüğünde bu değer çok küçük bir artışla 14,29 dakika olmuş, 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0562 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0485 \text{ dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. KOİ'de ise yarılanma ömrü 110,21 dakikadan çok büyük bir farkla 32,34 dakikaya gerilemiştir. TOK gideriminde de 231,75 dakika olan yarılanma ömrü TiO_2 katalizörlüğünde 86,91 dakikaya düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0008 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2-NF için bir önceki proste belirlenen optimum dozlarda ($m(\text{TiO}_2)=0,5 \text{ g/L}$, $m(\text{VTPP})=\%1$) ozonlama yapılmış, TiO_2 katalizörlüğünde reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %47,33, TOK'da %25,72 ve toksisitede %65 giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon VTPP ile gerçekleştirildiğinde ise 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %46,26, TOK'da %24,33 ve toksisitede %85 giderim verimi elde edilmiştir. TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde VTPP katalizörlüğünde elde edilen 2-NF gideriminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yarılanma ömrü 12,16 dakikadan 12,01 dakikaya düşmüş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,057 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0577 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ gideriminde ise benzer sonuçlar elde edilmiş, yarılanma ömrü 31,59 dakika ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0022 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ olarak bulunmuştur. TOK gideriminde ise TiO_2 katalizörlüğünde 66,43 dakika olan TOK yarılanma ömrü VTPP katalizörlüğünde 85,42'ye yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0009 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0007 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. Ozonlama prosesine katalizörün etkisi ise özellikle KOİ ve TOK gideriminde çarpıcı bir şekilde görülmektedir. Ozonlama prosesinde 2-NF yarılanma ömrü 13,18 dakika iken VTPP katalizörlüğünde bu değer 12,01 dakikaya düşmüş, 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0526 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0577 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ'de ise yarılanma ömrü 78,71 dakikadan çok büyük bir farkla 31,59 dakikaya gerilemiştir. TOK gideriminde de 149,48 dakika olan yarılanma ömrü TiO_2 katalizörlüğünde 66,43 dakikaya düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0004 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0009 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2,4-DNF'ün katalitik ozonlama oksidasyonunda da bir önceki proste belirlenen optimum dozlarda ($m(\text{TiO}_2)=0,1 \text{ g/L}$, $m(\text{CuTPP})=\%1$) TiO_2 katalizörlüğünde reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %37,35, TOK'da %21,90 ve toksisitede %50 giderim verimi elde edilmiştir. Katalizör olarak CuTPP kullanıldığında ise reaksiyon 60 dakikanın sonunda 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %36,31, TOK'da %20,22

vetoksisitede %75 giderim verimi elde edilmiştir. TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen ozonlama prosesinde CuTPP katalizörlüğünde elde edilen 2,4-DNF gideriminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yarılanma ömrü 14,97 dakikadan 12,91 dakikaya düşmüş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,0463 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0537 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 46,00 dakikadan 47,92 dakika yükselmiş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0025 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0024 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK gideriminde ise TiO_2 katalizörlüğünde 84,03 dakika olan TOK yarılanma ömrü CuTPP katalizörlüğünde 106,95'e yükselmiş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0014 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0011 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. Ozonlama prosesine katalizörün etkisi ise özellikle KOİ ve TOK gideriminde çarpıcı bir şekilde görülmektedir. Ozonlama prosesinde 2,4-DNF yarılanma ömrü 15,37 dakika iken CuTPP katalizörlüğünde bu değer 12,91 dakikaya düşmüş, 1. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0451 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,0537 \text{ dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. KOİ'de ise yarılanma ömrü 98,81 dakikadan çok büyük bir farkla 46,00 dakikaya gerilemiştir. TOK gideriminde de 168,07 dakika olan yarılanma ömrü TiO_2 katalizörlüğünde 84,03 dakikaya düşmüş, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0007 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0014 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. Katalitik ozonlama reaksiyonlarında dikkat çeken özellikle Me-TPP'lerin TiO_2 'ten daha yüksek toksisite giderimine sahip olmasıdır. Bu durum literatürde TiO_2 'in muhtemelen toksik araürün oluşumuna neden olduğu şeklinde açıklanmaktadır.

Ozonlama prosesine Fenton oksidasyonunda belirlenen dozlarda (2-KF için 700 mg/L, 2,4-DKF için 350 mg/L, 2-NF için 500 mg/L ve 2,4-DNF için 200 mg/L) H_2O_2 ilave edilerek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ prosesinin model kirleticiler üzerindeki etkinliği belirlenmeye çalışılmıştır. 60 dakikalık reaksiyonda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderimleri için sırasıyla %100, %54,45, %41,24 ve %55 verim elde edilmiştir. 2-KF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak H_2O_2 kullanımı özellikle KOİ ve TOK gideriminde oldukça başarılı olmuştur. Ozonlama ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ile 2-KF yarılanma ömrü birbirlerine çok yakın olarak 10,09 ve 11,11 dakika bulunmuştur. Ancak KOİ gideriminde H_2O_2 ilavesinin oldukça etkili olduğu gözlenmektedir. Ozonlama ile 67,63 dakika olan KOİ yarılanma ömrü H_2O_2 ilavesi ile 50,08'e düşmüş ve 0. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0748 \text{ mM}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,101 \text{ mM}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK'da da benzer şekilde

yarılanma ömrü 142,05 dakikadan 40,58'e düşmüş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0004 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0014 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2,4-DKF gideriminde ise yine sırasıyla %100, %33,23, %32,42 ve %100 giderim verimi gözlenmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak H_2O_2 kullanımı özellikle KOİ ve TOK gideriminde oldukça başarılı olmuştur. Ozonlama ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ile 2,4-DKF yarılanma ömrü birbirlerine çok yakın olarak 12,33 ve 12,22 dakika bulunmuştur. Ancak KOİ gideriminde H_2O_2 ilavesinin oldukça etkili olduğu gözlenmektedir. Ozonlama ile 110,21 dakika olan KOİ yarılanma ömrü H_2O_2 ilavesi ile 72,75'e düşmüş ve 0. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0334 \text{ mM}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0506 \text{ mM}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK'da da benzer şekilde yarılanma ömrü 231,75 dakikadan 57,94'e düşmüş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0003 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0012 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2-NF oksidasyonunda ise yine sırasıyla %100, %45,27, %35,66 ve %100 giderim verimi elde edilmiştir. 2-NF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak H_2O_2 kullanımı özellikle KOİ ve TOK gideriminde oldukça başarılı olmuştur. Ozonlama ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ile 2-NF yarılanma ömrü sırasıyla 13,18 ve 16,60 dakika bulunmuştur. Ancak KOİ gideriminde H_2O_2 ilavesinin oldukça etkili olduğu gözlenmektedir. Ozonlama ile 78,71 dakika olan KOİ yarılanma ömrü H_2O_2 ilavesi ile 52,90'a düşmüş ve 0. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0457 \text{ mM}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,068 \text{ mM}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK'da da benzer şekilde yarılanma ömrü 149,48 dakikadan 49,83'e düşmüş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0004 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0012 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. 2,4-DNF'de de sırasıyla %100, %35,35, %30,92 ve %100 giderim verimi gözlenmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak H_2O_2 kullanımı özellikle KOİ ve TOK gideriminde oldukça başarılı olmuştur. Ozonlama ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ile 2-NF yarılanma ömrü birbirlerine çok yakın olarak 15,37 ve 15,74 dakika bulunmuştur. Ancak KOİ gideriminde H_2O_2 ilavesinin oldukça etkili olduğu gözlenmektedir. Ozonlama ile 98,81 dakika olan KOİ yarılanma ömrü H_2O_2 ilavesi ile 69,68'e düşmüş ve 0. derece reaksiyon hız sabiti de $0,022 \text{ mM}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0312 \text{ mM}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir. TOK'da da benzer şekilde yarılanma ömrü 168,07 dakikadan 65,36'ya düşmüş ve 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0007 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0018 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e yükselmiştir.

Bir sonraki aşamada model kirleticiler üzerine UV/O₃ prosesinin etkisi incelenmiştir. 2-KF'ün oksidasyonunda 60 dakikalık reaksiyon sonucu 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderimleri için sırasıyla %100, %45,55, %26,72 ve %15'lik verimler elde edilmiştir. 2-KF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak UV kullanımı prosesin verimini çok fazla etkilememiştir. Ozonlama ve O₃/UV ile 2-KF yarılanma ömrü sırasıyla 10,09 ve 14,69 dakika olarak bulunmuştur. 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0687 dak⁻¹'den 0,0472 dak⁻¹'e düşmüştür. KOİ gideriminde de UV ilavesi sistem performansını arttırmamış, ozonlama ile 67,63 dakika olan KOİ yarılanma ömrü UV ilavesi ile 69,31'e yükselmiştir. Yalnızca TOK'da UV'nin prosesi olumlu etkilediği gözlenmiş, yarılanma ömrü 142,05 dakikadan 105,02'ye düşmüştür. 2,4-DKF oksidasyonunda da yine sırasıyla %97,13, %34,23, %17,62 ve %45 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak UV kullanımı prosesin verimini çok fazla etkilememiştir. Ozonlama ve O₃/UV ile 2,4-DKF yarılanma ömrü sırasıyla 12,33 ve 18,24 dakika olarak bulunmuştur. 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0562 dak⁻¹'den 0,038 dak⁻¹'e düşmüştür. KOİ gideriminde UV ilavesi sistem performansını bir miktar arttırmış, ozonlama ile 110,21 dakika olan KOİ yarılanma ömrü UV ilavesi ile 96,27'ye düşmüştür. TOK'da da benzer olarak UV'nin prosesi olumlu etkilediği gözlenmiş, yarılanma ömrü 231,75 dakikadan 165,04'e düşmüştür. 2-NF için ise sırasıyla %100, %38,23, %22,33 ve %90 giderim verimleri gözlenmiştir. 2-NF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak UV kullanımı prosesin verimini çok fazla etkilememiştir. Ozonlama ve O₃/UV ile 2-NF yarılanma ömrü sırasıyla 13,18 ve 19,75 dakika olarak bulunmuştur. 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0526 dak⁻¹'den 0,0351 dak⁻¹'e düşmüştür. KOİ gideriminde de UV ilavesi sistem performansını arttırmamış, ozonlama ile 78,71 dakika olan KOİ yarılanma ömrü UV ilavesi ile 83,51'e yükselmiştir. Yalnızca TOK'da UV'nin prosesi olumlu etkilediği gözlenmiş, yarılanma ömrü 149,48 dakikadan 138,63'e düşmüştür. 2,4-DNF oksidasyonunda da yine sırasıyla %91,77, %29,23, %19,75 ve %70'lik verimler elde edilmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda ozonlama prosesine ilave olarak UV kullanımı prosesin verimini çok fazla etkilememiştir. Ozonlama ve O₃/UV ile 2,4-DNF yarılanma ömrü sırasıyla 15,37 ve 16,74 dakika olarak bulunmuştur. 1. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0451 dak⁻¹'den 0,0414 dak⁻¹'e düşmüştür. KOİ gideriminde de UV ilavesi sistem performansını arttırmamış, ozonlama ile 98,81 dakika olan KOİ yarılanma ömrü UV ilavesi ile

113,63'e yükselmiştir. Yalnızca TOK'da UV'nin prosesi olumlu etkilediği gözlenmiş, yarılanma ömrü 168,07 dakikadan 144,41'e düşmüştür.

Model kirleticilerin H_2O_2/O_3 /Katalizör oksidasyonunda bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörler, H_2O_2 varlığında (2-KF için 700 mg/L, 2,4-DKF için 350 mg/L, 2-NF için 500 mg/L ve 2,4-DNF için 200 mg/L) ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. 2-KF oksidasyonunda katalizör olarak TiO_2 kullanıldığında 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2-KF, KOİ, TOK ve toksisite giderimleri için sırasıyla %100, %73,49, %51,16 ve %55'lik sonuçlar elde edilmiştir. CuTPP kullanıldığında ise bu verimler sırasıyla %100, %75,35, %45,14 ve %65 şeklinde değişmiştir. 2-KF oksidasyonunda O_3/H_2O_2 ile $O_3/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/H_2O_2/CuTPP$ prosesleri için 2-KF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 11,11, 9,35 ve 11,33 dakikadır. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 50,08, 21,39 ve 24,32 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 40,58, 55,90 ve 70,01 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini olumsuz etkilemiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda TiO_2 katalizör kullanımı için verimler sırasıyla %100, %65,45, %35,24 ve %90 şeklinde değişmiştir. VTPP katalizör kullanımında ise %100, %61,23, %48,34 ve %85'lik giderim verimleri elde edilmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda O_3/H_2O_2 ile $O_3/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/H_2O_2/VTPP$ prosesleri için 2,4-DKF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 12,22, 12,47 ve 13,36 dakikadır. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 72,75, 28,06 ve 28,52 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 57,94, 93,67 ve 61,34 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini olumsuz etkilemiştir. 2-NF'nün H_2O_2/O_3 /katalizör oksidasyonunda TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen oksidasyonda 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2-NF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %71,13 ve TOK'da %48,69 giderim verimi elde edilmiştir. Katalizör olarak VTPP kullanıldığında da 2-NF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %68,48 ve TOK'da %42,22 giderim verimi gözlenmiştir. 2-NF oksidasyonunda O_3/H_2O_2 ile $O_3/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/H_2O_2/VTPP$ prosesleri için 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 16,60, 11,73 ve 13,33

dakikadır. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 52,90, 23,98 ve 25,86 dakikadır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 49,83, 61,89 ve 73,74 dakikadır. Katalizör kullanımı yalnızca TOK verimlerini olumsuz etkilemiştir. 2,4-DNF'de durum TiO_2 katalizörlüğünde 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %60,25, TOK'da %42,69 ve toksisitede %85 giderim verimi oluşmuştur. Katalizör olarak CuTPP kullanıldığında ise 2,4-DNF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %56,91 ve TOK'da %36,57 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ile $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuTPP}$ prosesleri için 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 15,74, 13,54 ve 14,78 dakikadır. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 69,68, 33,81 ve 42,52 dakikadır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 65,36, 75,34 ve 92,42 dakikadır. Katalizör kullanımı yalnızca TOK verimlerini olumsuz etkilemiştir.

Bir sonraki aşamada model kirleticilerin UV/ O_3 /Katalizör oksidasyonu incelenmiş, bu amaçla TiO_2 ve alternatif katalizör karşılaştırması yapılmıştır. 2-KF oksidasyonu için TiO_2 katalizörlüğünde 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %67,72, TOK'da %22,20 ve toksisitede %15'lik giderim verimi gözlenmiştir. Katalizör olarak CuTPP kullanıldığında ise yine 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %65,87, TOK'da %30,15 ve toksisitede %40'lık giderim verimi elde edilmiştir. 2-KF oksidasyonunda O_3/UV ile $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ ve $\text{O}_3/\text{UV}/\text{CuTPP}$ prosesleri için 2-KF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 14,69, 11,27 ve 13,00 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0472 \text{ dak}^{-1}$, $0,0615 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0533 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 69,31, 9,88 ve 5,88 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok büyük farkla arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 105,02, 129,79 ve 94,83 dakikadır. Alternatif olarak kullanılan CuTPP katalizörü TOK verimini arttırmıştır. 2,4-DKF oksidasyonunda TiO_2 katalizörlüğünde 2,4-DKF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %51,85, TOK'da %30,54 ve toksisitede %55 giderim verimi elde edilmiş, reaksiyonda VTPP kullanıldığında ise yine 2,4-DKF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %48,18, TOK'da %28,48 ve toksisitede %85 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda O_3/UV ile $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ ve $\text{O}_3/\text{UV}/\text{VTPP}$ prosesleri için 2,4-DKF

konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 18,24, 14,03 ve 14,41 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,038 \text{ dak}^{-1}$, $0,0494 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0481 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 96,27, 22,64 ve 23,42 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde büyük oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 165,04, 89,01 ve 91,97 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir. 2-NF oksidasyonunda TiO_2 katalizörü için 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %57,33, TOK'da %25,11 ve toksisitede %65 giderim verimi elde edilmiş, VTPP katalizörü için ise yine 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %58,18, TOK'da %24,18 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %90'a yükselmiştir. 2-NF oksidasyonunda O_3/UV ile $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ ve $\text{O}_3/\text{UV}/\text{VTPP}$ prosesleri için 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 19,75, 13,49 ve 13,81 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0351 \text{ dak}^{-1}$, $0,0514 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0502 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 83,51, 16,16 ve 16,95 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok ciddi bir oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 138,63, 103,24 ve 104,29 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda TiO_2 katalizörlüğünde yürütülen 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %49,08, TOK'da %21,39 ve toksisitede %55 giderim verimi elde edilmiş, katalizör olarak CuTPP kullanılması durumunda ise yine 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %50,24, TOK'da %20,35 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %90'a yükselmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda O_3/UV ile $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ ve $\text{O}_3/\text{UV}/\text{CuTPP}$ prosesleri için 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 16,74, 15,37 ve 14,59 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0414 \text{ dak}^{-1}$, $0,0451 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0475 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 113,63, 25,00 ve 24,47 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok büyük bir oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 144,41, 122,13 ve 125,74 dakikadır. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir.

O₃/Fenton oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %78,19, TOK'da %52,40 ve toksisitede %90 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF'ün oksidasyonunda ise yine 2,4-DKF'ün ve toksisitenin tamamı, KOİ'nin %67,13'ü ve TOK'un %53,23'ü giderilmiştir. 2-NF oksidasyonunda da 2-NF'ün ve toksisitenin tamamı, KOİ'nin %75,15'i ve TOK'un %51,75'i giderilmiştir. 2,4-DNF'ün 60 dakikalık reaksiyonunda ise yine 2,4-DNF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %58,88 ve TOK'da %47,22 giderim verimi elde edilmiştir.

O₃/Fenton-benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda ozonlama yapılmış, 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2-KF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %74,36 ve TOK'da %59,69 giderim verimi elde edilmiştir. 2-KF oksidasyonunda O₃/Fenton oksidasyonu uygulandığında 2-KF konsantrasyonu yarılanma ömrü 0,98 dakika iken O₃/Fenton-benzeri'nde bu süre 1,04 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,7096 dak⁻¹'den 0,6658 dak⁻¹'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 1,45 dakikadan 1,60 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0341 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0309 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK'da ise O₃/Fenton-benzeri az farkla da olsa daha etkili sonuç vermiş, O₃/Fenton için 11,49 dakika olan yarılanma ömrü O₃/Fenton-benzeri'nde 10,59'a düşmüştür. 2,4-DKF'ün 60 dakikalık reaksiyonunda ise 2,4-DKF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %65,16 ve TOK'da %52,22 giderim verimi gözlenmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda O₃/Fenton oksidasyonu uygulandığında 2,4-DKF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,40 dakika iken O₃/Fenton-benzeri'nde bu süre 1,69 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,4936 dak⁻¹'den 0,4097 dak⁻¹'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 3,13 dakikadan 4,22 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0217 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0161 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK'da da benzer olarak O₃/Fenton için 14,32 dakika olan yarılanma ömrü O₃/Fenton-benzeri'nde 15,14'e yükselmiştir. 2-NF'ün oksidasyonunda da yine 2-NF'ün ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %69,47 ve TOK'da %56,22 giderim verimi elde edilmiştir. 2-NF oksidasyonunda O₃/Fenton oksidasyonu uygulandığında 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,38 dakika iken O₃/Fenton-benzeri'nde bu süre 1,44

dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,504 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,4808 \text{ dak}^{-1}$ 'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 2,71 dakikadan 3,55 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0256 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0196 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK'da ise O_3/Fenton -benzeri çok küçük bir farkla daha etkili sonuç vermiş, O_3/Fenton için 16,86 dakika olan yarılanma ömrü O_3/Fenton -benzeri'nde 16,52'ye düşmüştür. 2,4-DNF'de ise 60 dakikalık oksidasyon reaksiyonu sonunda 2,4-DNF ve toksisitenin tamamı, KOİ'nin %57,44'ü ve TOK'un %50,49'u giderilmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda O_3/Fenton oksidasyonu uygulandığında 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,64 dakika iken O_3/Fenton -benzeri'nde bu süre 1,84 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti $0,4218 \text{ dak}^{-1}$ 'den $0,3764 \text{ dak}^{-1}$ 'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 6,28 dakikadan 7,06 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de $0,0183 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'den $0,0163 \text{ mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ 'e düşmüştür. TOK'da ise O_3/Fenton -benzeri çok küçük bir farkla daha etkili sonuç vermiş, O_3/Fenton için 17,20 dakika olan yarılanma ömrü O_3/Fenton -benzeri'nde 15,82'ye düşmüştür.

$\text{O}_3/\text{Foto-Fenton}$ oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesi için belirlenen şartlarda UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2-KF'ün 60 dakikalık oksidasyon reaksiyonu sonunda 2-KF'ün ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %90,04 ve TOK'da %72,03 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda ise 2,4-DKF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %78,29 ve TOK'da %60,15 giderim verimi elde edilmiştir. 2-NF'ün oksidasyonunda da yine 2-NF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %84,44 ve TOK'da %65,55 giderim verimi gözlenmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda ise yine 2,4-DNF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %69,11 ve TOK'da %58,57 giderim verimi elde edilmiştir.

$\text{O}_3/\text{Foto-Fenton}$ -benzeri oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton-benzeri prosesi için belirlenen şartlarda UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2-KF için reaksiyon 60 dakika sürdürüldüğünde 2-KF'ün ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %85,84 ve TOK'da %68,07 giderim verimi elde edilmiştir. 2-KF oksidasyonunda $\text{O}_3/\text{Foto-Fenton}$ oksidasyonu uygulandığında 2-KF konsantrasyonu

yarılanma ömrü 0,63 dakika iken O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde bu süre 0,70 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 1,0928 dak⁻¹'den 0,9872 dak⁻¹'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 1,41 dakikadan 1,66 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0351 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0298 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK'da ise O₃/Foto-Fenton-benzeri az farkla da olsa daha etkili sonuç vermiş, O₃/Foto-Fenton için 12,31 dakika olan yarılanma ömrü O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde 11,36'ya düşmüştür. 2,4-DKF'de ise yine 2,4-DKF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %74,17 ve TOK'da %58,76 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda O₃/Foto-Fenton oksidasyonu uygulandığında 2,4-DKF konsantrasyonu yarılanma ömrü 0,90 dakika iken O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde bu süre 1,11 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,77 dak⁻¹'den 0,6265 dak⁻¹'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 2,64 dakikadan 2,91 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0257 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0233 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK'da da benzer olarak O₃/Foto-Fenton için 11,09 dakika olan yarılanma ömrü O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde 12,64'e yükselmiştir. 2-NF oksidasyonunda da 2-NF ve toksisitenin tamamı, KOİ'nin %82,22'si ve TOK'un %62,24'ü giderilmiştir. 2-NF oksidasyonunda O₃/Foto-Fenton oksidasyonu uygulandığında 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,04 dakika iken O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde bu süre 1,24 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,6692 dak⁻¹'den 0,5584 dak⁻¹'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 2,11 dakikadan 2,43 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,033 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0286 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK'da da benzer olarak O₃/Foto-Fenton için 11,66 dakika olan yarılanma ömrü O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde 11,72'ye yükselmiştir. 2,4-DNF gideriminde ise 2,4-DNF ve toksisite gideriminde %100, KOİ'de %67,02 ve TOK'da %56,51 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda O₃/Foto-Fenton oksidasyonu uygulandığında 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömrü 1,29 dakika iken O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde bu süre 1,54 dakikaya yükselmiş, 1. derece reaksiyon hız sabiti 0,5372 dak⁻¹'den 0,4495 dak⁻¹'e gerilemiştir. KOİ gideriminde ise yarılanma ömrü 4,89 dakikadan 6,02 dakikaya çıkmış, 2. derece reaksiyon hız sabiti de 0,0235 mM⁻¹.dak⁻¹'den 0,0191 mM⁻¹.dak⁻¹'e düşmüştür. TOK'da da benzer olarak O₃/Foto-Fenton için 11,88 dakika olan yarılanma ömrü O₃/Foto-Fenton-benzeri'nde 16,81'e yükselmiştir.

$H_2O_2/UV/O_3$ oksidasyonunun etkisi incelenirken daha önce Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozu uygulanarak, UV ışıması altında ozonlama yapılmış, 2-KF için 60 dakikalık reaksiyon sonunda 2-KF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %51,24, TOK'da %19,21 giderim verimi elde edilmiş ve reaksiyon sonunda herhangi bir toksisite giderim verimi gözlenmemiştir. 2,4-DKF gideriminde ise 2,4-DKF'ün tamamı giderilmiş, KOİ'de %31,55, TOK'da %18,46 ve toksisitede %85 giderim verimi gözlenmiştir. 2-NF oksidasyonunda da 2-NF ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %48,78 ve TOK'da %19,32 giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DNF gideriminde ise %100 2,4-DNF, %38,85 KOİ, %16,53 TOK ve %85 toksisite giderimi gözlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında model kirleticilerin giderimi üzerine $H_2O_2/UV/O_3$ /Katalizör oksidasyon prosesinin etkinliği incelenmiş, bu amaçla bir önceki proste denenen geleneksel katalizörlerden en yüksek verime sahip TiO_2 ve alternatif katalizörler, Fenton prosesinde belirlenen H_2O_2 dozu uygulanarak, UV ışıması varlığında ozonlama prosesinde katalizör olarak kullanılmıştır. 2-KF'ün oksidasyonunda TiO_2 'in katalizör olarak kullanılması durumunda 60 dakikalık oksidasyon reaksiyonu sonunda 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %70,83, TOK'da %32,02 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %40 olarak belirlenmiştir. CuTPP'nin katalizör olarak kullanılması durumunda ise yine 2-KF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %73,89, TOK'da %35,27 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderimi %45'e yükselmiştir. 2-KF oksidasyonunda $O_3/UV/H_2O_2$ ile $O_3/UV/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/UV/H_2O_2/CuTPP$ prosesleri için 2-KF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 13,28, 11,83 ve 12,60 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0522 \text{ dak}^{-1}$, $0,0586 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,055 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 49,35, 11,49 ve 9,50 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok büyük farkla arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 150,68, 92,05 ve 81,78 dakikadır. 0. derece reaksiyon hız sabitleri de $0,0292 \text{ mM.dak}^{-1}$, $0,0478 \text{ mM.dak}^{-1}$ ve $0,0538 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'dir. Sonuç olarak katalizör kullanımı TOK verimini arttırmıştır. TiO_2 katalizörlüğünde yürütülen 2,4-DKF oksidasyonunda 2,4-DKF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %61,55, TOK'da %30,43 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim veriminin %60 olduğu görülmüştür. Reaksiyona VTPP katalizör

görevi yaptığında ise 2,4-DKF'ün %98,17'si parçalanmış, KOİ'de %62,34, TOK'da %31,24 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %70'e yükselmiştir. 2,4-DKF oksidasyonunda $O_3/UV/H_2O_2$ ile $O_3/UV/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/UV/H_2O_2/VTPP$ prosesleri için 2,4-DKF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 13,78, 14,62 ve 17,16 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0503 \text{ dak}^{-1}$, $0,0474 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0404 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 72,89, 16,57 ve 17,41 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde büyük oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 120,26, 89,67 ve 85,01 dakikadır. 0. derece reaksiyon hız sabitleri de $0,0299 \text{ mM.dak}^{-1}$, $0,0401 \text{ mM.dak}^{-1}$ ve $0,0423 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'dir. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir. 2-NF'ün TiO_2 katalizörlüğünde gerçekleştirilen oksidasyonunda ise 2-NF'ün ve toksisitenin tamamı giderilmiş, KOİ'de %67,42 ve TOK'da %33,22 giderim verimi elde edilmiştir. Katalizör olarak VTPP kullanıldığında ise yine 2-NF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %72,42, TOK'da %33,48 ve toksisitede %90 giderim verimi gözlenmiştir. 2-NF oksidasyonunda $O_3/UV/H_2O_2$ ile $O_3/UV/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/UV/H_2O_2/VTPP$ prosesleri için 2-NF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 13,56, 13,00 ve 15,51 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0511 \text{ dak}^{-1}$, $0,0533 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0447 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 51,98, 12,19 ve 10,22 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını özellikle KOİ gideriminde çok ciddi bir oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 123,34, 83,46 ve 77,57 dakikadır. 0. derece reaksiyon hız sabitleri de $0,0339 \text{ mM.dak}^{-1}$, $0,0501 \text{ mM.dak}^{-1}$ ve $0,0539 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'dir. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir. 2,4-DNF'ün TiO_2 katalizörlüğünde yapılan oksidasyon reaksiyonunda 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %57,96, TOK'da %29,08 ve toksisitede %70 giderim verimi elde edilmiştir. Aynı reaksiyon CuTPP katalizörlüğünde gerçekleştirildiğinde ise 2,4-DNF'ün tamamı parçalanmış, KOİ'de %61,29, TOK'da %29,27 giderim verimi elde edilmiş ve toksisite giderim verimi %85'e yükselmiştir. 2,4-DNF oksidasyonunda $O_3/UV/H_2O_2$ ile $O_3/UV/H_2O_2/TiO_2$ ve $O_3/UV/H_2O_2/CuTPP$ prosesleri için 2,4-DNF konsantrasyonu yarılanma ömürleri sırasıyla 13,62, 15,20 ve 18,19 dakikadır. 1. derece reaksiyon hız sabitleri de sırasıyla $0,0509 \text{ dak}^{-1}$, $0,0456 \text{ dak}^{-1}$ ve $0,0381 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. KOİ konsantrasyonunun yarılanma ömürleri ise 68,58, 19,17 ve 16,43 dakikadır. Katalizör kullanımı sistem performansını

özellikle KOİ gideriminde çok büyük bir oranda arttırmıştır. TOK gideriminde ise yarılanma ömürleri sırasıyla 152,88, 94,44 ve 91,59 dakikadır. 0. derece reaksiyon hız sabirleri de $0,0139 \text{ mM.dak}^{-1}$, $0,0225 \text{ mM.dak}^{-1}$ ve $0,0232 \text{ mM.dak}^{-1}$ 'dir. Katalizör kullanımı TOK verimlerini de olumlu etkilemiştir.

Yapılan araştırma model olarak seçilen kirleticilerin oksidasyonunda ileri oksidasyon proseslerinin yüksek verim elde etmek amacıyla kullanılabileceğini ve ayrıca özellikle Fenton ve Fenton'la birleştirilmiş proseslerin hem KOİ, hem TOK ve hem de toksisite gideriminde oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca çalışmada denenen TPP ve metal komplekslerinin geleneksel katalizörlere alternatif olarak gösterilebileceği sonucuna varılmıştır. Alternatif katalizörlerin kullanıldığı tüm proseslerde katalizörler; model kirletici, KOİ ve TOK gideriminde benzer sonuçlar vermiş, hatta toksisite gideriminde geleneksel katalizörleri oldukça geride bırakmıştır. Bu katalizörler sentezlenmelerinin güçlüğü dolayısıyla pahalı olmalarına rağmen, çok düşük miktarda kullanılmış olmaları ve hem de literatürde bahsedildiği gibi geri kazanımları halinde defalarca kullanılabilecekleri göz önünde bulundurulduğunda yapılacak yeni çalışmalarla ilerleyen dönemlerde kesinlikle geleneksel katalizörlerin yerini alabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abe, K.I. and Tanaka, K., 1997. Fe^{3+} and UV-enhanced ozonation of chlorophenolic compounds in aqueous medium. *Chemosphere*, 35, 2837-2847.
- Abo-Farha, S.A., 2010. Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like. *Journal of American Science*, 6(10), 128-142.
- Agboola, B., Ozoemena, K.I. and Nyokong, T., 2005. Hydrogen peroxide oxidation of 2-chlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol catalyzed by monomeric and aggregated cobalt tetrasulfophthalocyanine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227, 209-216.
- Ahlborg, U.G., Thunberg, T.M., 1980. Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism and environmental impact. *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, 7, 1-35.
- Akçay, N., 2007. Yeni Sentezlenmiş Ftalosiyanın Türevinin Katalitik Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Aktaş, Ö. and Çeçen, F., 2007. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 769-777.
- Alaton, A.İ. ve Gürses, F., 2004. Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. *SKKD*, 14:1, 11-16.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Anonim, 1998. Advanced Photochemical Oxidation Process. Handbook, US. EPA, Washington, DC.
- Anonim, 2008. Toksikoloji. Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Edirne.
- APHA, AWWA, WEF, 1998. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC. 5-40.
- Arslan, H., 2007. Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Proseslerle Pestisit Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- 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 fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogazici University.
- Arslan-Alaton, İ. and Gurses, F., 2004. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165, 165-175.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1992. Toxicological Profile for Nitrophenols: 2-Nitrophenol and 4-Nitrophenol. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1995. Toxicological Profile for Dinitrophenols. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1999. Toxicological Profile for Chlorophenols. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Bahorsky, M.S., 1997. Textiles. *Water Environment Research*, 69, 658-664.
- Bajaj, M., Gallert, C. and Winter, J., 2008. Anaerobic biodegradation of high strength 2-chlorophenol-containing synthetic wastewater in a fixed bed reactor. *Chemosphere*, 73, 705-710.
- Balasubramanian, V., 2007. Chemistry. Tamilnadu Textbook Corporation, 400, Chennai.
- Balcı, M., 2009. Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları. Türkiye Bilimler Akademisi, 480, Ankara.
- Baldrian, P., Merhautová, V., Gabriel, J., Nerud, F., Stopka, P., Hrubý, M. and Beneš, M.J., 2006. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(3-4), 258-264.
- Balzani, V. and Carassiti, V., 1970. Photochemistry of Coordination Compounds. Chapter 10, 145-192.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P. and Hargrave, K.R., 1951. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part 1. The ferrous ion reaction. *J. Chem. Soc.*, 46, 462-500.
- Barrault, J., Abdellaoui, M., Bouchoule, C., Majesté, A., Tatibouët, J.M., Louloudi, A., Papayannakos, N. and Gangas, N.H., 2000. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Appl. Catal.:B*, 27(4), 225-230.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S. and Maletzky, P., 1999. The photo-fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today*, 53, 131-144.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A. and Rodriguez, J.J., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 128-134.
- Baykan, Ö., 2007. Kurşun Nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) Metal Tuzunun *Daphnia magna* (Straus 1820) (*Cladocera*, *Crustacea*) Üzerindeki Akut Toksik Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara.
- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F. and Giraldez, I., 2006. Gallic acid water ozonation using activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(3-4), 249-259.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Gonzalez, T. and Real, F.J., 1995. Photooxidation of carbofuran by a polychromatic UV irradiation without and with hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 4099-4105.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L. and Javier, R.F., 2000. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 41, 1271-1277.
- Bigda, R.J., 1995. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, 91, 62-66.
- Bolton, J.R., 2001. Ultraviolet Applications Handbook. Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada. p.40.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W. and Tolman, C.A., 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.
- Bray, W.C. and Gorin, M.H., 1932. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *Journal of the American Chemical Society*, 54(5), 2124-2125.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886.
- Carey, F.A., 2001. *Organic Chemistry*. McGraw-Hill Companies, 1106, New York, USA.
- Catalkaya, E.C. and Kargi, F., 2008. Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals. *Journal of Environmental Management*, 87, 396-404.
- Centi, G., Perathoner, S., Torre, T. and Verduna, M.G., 2000. Catalytic wet oxidation with H_2O_2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today*, 55(1-2), 61-69.
- Chaliha, S. and Bhattacharyya, K.G., 2008. Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41. *Chemical Engineering Journal*, 139, 575-588.
- Contreras, S., Rodriguez, M., Chamarro, E., Esplugas, S. and Casado, J., 2001. Oxidation of Nitrobenzene by UV/ O_3 : the Influence of H_2O_2 and Fe(III) Experiences in a Pilot Plant. *Wat. Sci. Tech.*, 44, 39-46.
- Cortes, S., Sarasa, J., Ormad, P., Gracia, R., and Ovelleiro, J.L., 2000. Comparative Efficiency of the Systems O_3 /High pH and O_3 /Catalyst for the Oxidation of Chlorobenzenes in Water. *Ozone Sci. Eng.*, 22(4), 415-426.
- Çokay, E. ve Şengül, F., 2006. Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı (*treatment of toxic pollutants by advanced oxidation processes*). *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 1-9.
- Daneshvar, N., Aber, S., Seyed Dorraji, M.S., Khataee, A.R. and Rasoulifard, M.H., 2007. Preparation and Investigation of Photocatalytic Properties of ZnO Nanocrystals: Effect of Operational Parameters and Kinetic Study, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 29, 267-272.
- Deguillaume, L., Leriche, M. and Chaumerliac, N., 2005. Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds. *Chemosphere*, 60, 718-724.
- Ditzler, L.C.D, Lemberger, R.F.D. and Slezak, C.L.P., 1989. Method and Apparatus for Generating Ozone by Corona Discharge. United States Patent, Patent Number: 4.877.588.
- Doocey, D.J. and Sharratt, P.N., 2004. Zeolite-Mediated Advanced Oxidation of Model Chlorinated Phenolic Aqueous Waste: Part 1: Aqueous Phase Fenton Catalysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 82(5), 352-358.
- Eckenfelder, W.W.Jr., 1989. *Industrial Wastewater Pollution Control*, Second Edition. Mc-Graw Hill, New York, 400 p.
- Einaga, H. and Futamura, S., 2007. Catalytic oxidation of benzene with ozone over Mn ion-exchanged zeolites. *Catal. Commun.*, 8, 557-560.
- EP (European Parliament), 2001. EC Decision 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of November 20, 2001 establishing the list of

- priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC (L 331 of 15-12-2001).
- EPA (United States Environmental Protection Agency), 1992. National Recommended Water Quality Criteria. Federal Register, 57-60848.
- EPA (United States Environmental Protection Agency), 2002. Manual Report for List of Chemical Priority. USA.
- Eren, Z., 2009. İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyar Maddelerinin ve Tekstil Atıksularının Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. and Rodriguez, M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research, 36, 1034–1042.
- Esplugas, S., Yue, P.L. and Pervez, M.I., 1994. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. Wat. Res., 28(6), 1323-1328.
- Farhataziz and Ross, A.B., 1977. Selective Specific Rates of Reactions of Transients in Water and Aqueous Solutions. P III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions. Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U.S. National Bureau of Standards, Washington, D.C., NSRDS- NBS59).
- Faust, B.C. and Hoigne, J., 1990. Photolysis of Fe (III)-hydroxy Complexes as Sources of OH• Radicals in Clouds, Fog and Rain. Atmos. Environ., 24A, 79-89.
- Folke, J. and Birklund, J., 1986. Danish coastal levels of 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol, and total organohalogenes in blue mussels (*Mytulus edulis*). Chemosphere, 15, 895-900.
- Gallard, H. and De Laat, J., 2000. Kinetic modeling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. Water Research, 34, 3107-3116.
- Garrido-Ramírez, E.G., Theng, B.K.G and Mora, M.L., 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review. Applied Clay Science, 47(3-4), 182-192.
- Ghaly, M.Y., Hartel, G., Mayer, R. and Haseneder, R., 2001. Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process: A comparative study. Waste Management, 21(1), 41-47.
- Glaze, W.H., Kang, J.W. and Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. Oz. Sci & Eng., 9, 335-352.
- Grimwood, M. and Mascarenhas, R., 1997. Proposed environmental quality standards for 2-, 3- and 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol in water. Environment Agency Technical Report, P46/i688, WRc Report No. EA4215.
- Gonzalez-Olmos, R., Holzer, F., Kopinke, F.D. and Georgi, A., 2011. Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. Applied Catalysis A: General, 398(1-2), 44-53.
- Gould, J.P. and Groff, K.A., 1987. The kinetics of ozonolysis of synthetic dyes. Ozone Sci. Eng., 9(2), 153-164.
- Güler, İ., 2008. Atıksulardan Fenol ve Türevlerinin Biyolojik Yöntemlerle Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., Tifouti, L. and Pétrier, C., 2003. Effects of ultrasound on adsorption-desorption of *p*-chlorophenol on granular activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10(2), 109-114.
- Hameed, B.H., Chin, L.H. and Rengaraj, S., 2008. Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination*, 225(1-3), 185-198.
- Harber, F. and Weiss, J.J., 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc. A*, 147, 332-351.
- Hayward, K., 1998. Drinking water contaminant hit-list for US EPA. *Water* 21, September-October, 4.
- Howard, P.H., 1989. *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemical*. vol. I, Large Production and Priority Pollutants, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA.
- Hörcksh, F., 2000. Oxidation Eines Industriellen Mischabwassers mit Ozon und UV/H₂O₂. *Vom Wasser*, 95, 119-130.
- Huang, C.R., Dong, C. and Tang, Z., 1993. Advanced chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13, 36-337.
- Hung, H.M. and Hoffmann, M.R., 1998. Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of CCl₄ by elemental iron in the presence of ultrasound. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3011.
- Ince, N.H. and Tezcanli, G., 2001. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments*, 49, 145-153.
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N. and Stentiford, E., 2000. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75, 157-161.
- Jones, A.P. and Watts, R.J., 1997. Dry phase dioxide-mediated photocatalysis: basis for in situ surface destruction of hazardous chemicals. *J. Environ. Eng.*, 123(10), 974-981.
- Kang, J.W. and Hoffmann, M.R., 1998. Kinetics and mechanism of the sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation in the presence of ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3194.
- Kargi, F. and Eker, S., 2004. Toxicity and batch biodegradation kinetics of 2,4-dichlorophenol by pure *Pseudomonas putida* culture. *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 424-428.
- Karpel Vel Leitner, N., Delanoe, F., Acedo, B., Papillault, F. and Legube, B., 1998. Catalytic ozonation of succinic acid in aqueous solution: A kinetic approach. In *Proc. Int. Reg. Conf. Ozonation and AOPs in Water Treatm.*, September 23-25, 1998, Poitiers, France.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziolk, M. and Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B: Environ.*, 46(4), 639-669.
- Keith, L.H. and Telliard, W.A., 1979. Priority pollutants: a prospective view. *Environ. Sci. Technol.*, 13(4), 416-424.
- Konya, I., Eker, S. and Kargi, F., 2007. Mathematical modelling of 4-chlorophenol inhibition on COD and 4-chlorophenol removals in an activated sludge unit. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 233-239.

- Koryabkina, N., Bergendahl, J.A., Thompson, R.W. and Giaya, A., 2007. Adsorption of disinfection byproducts on hydrophobic zeolites with regeneration by advanced oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 104(1-3), 77-82.
- Ku, Y., Su, W.J. and Shen, Y.S., 1996. Decomposition of phenols in aqueous solution by a UV/O₃ process. *Ozone: Science&Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 18(5), 443-460.
- Kuleyin, A., 2007. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 144 (1-2), 307-315.
- Kurt, P.B., 2000. Karadeniz-Samsun Kıyı Şeridinde Çeşitli Organik Kirleticilerin Midye ve Deniz Suyunda İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N. and Yoon, J., 1999. Characteristics of p-chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Water Research*, 33(9), 2110-2118.
- Landis, W.G. and Ho Yu, M., 1999. *Environmental Toxicology, Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems. Second Edition, Chapter-3, An Introduction to Toxicity Testing*, Lewis Publishers, CRC Pres LLC.
- La Rotta, C.E., D'Elia, E. and Bon, E.P.S., 2007. Chloroperoxidase mediated oxidation of chlorinated phenols using electrogenerated hydrogen peroxide. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10(1), 24-36.
- Lathasree, S., Nageswar Rao, A., SivaSankar, B., Sadasivam, V. and Rengaraj, K., 2004. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223, 101-105.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Barun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93(2), 671-696.
- Lin, S.H. and Chang, C.C., 2000. Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*, 17, 4243-4249.
- Loraine, G.A. and Glaze, W.H., 1992. Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis. 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, USA, 367-376.
- Lucas, M.S. and Peres, J.A., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71, 235-243.
- Lynngby, J.E., 1987. Monitoring of Heavy Metal Contamination in the Limfjord, Denmark, using Biological and Sediment. *The Science of the Total Environment*, 64, 239-252.
- Marechal, M.L., Slokar, Y.M. and Taufer, T., 1997. Decolouration of Chlorotriazine Reactive Azo Dyes with H₂O₂/UV. *Dyes and Pigments*, 33, 181-289.
- Mark, G., Schuchman, M.N., Schuchman, H.P. and von Sonntag, C., 1990. A chemical actinometer for use in connection with UV treatment in drinking-water processing. *Journal of Water SRT-Aqua*, 39, 309-313.
- Martins, R.C., Rossi, A.F. and Quinta-Ferreira, R.M., 2010. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 716-721.
- Masten, S.J. and Davies, S.H.R., 1994. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Env. Sci. Technol.*, 28, 180A-185A.

- Mehrdad, A. and Hashemzadeh, R., 2010. Ultrasonic degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 168-172.
- Melero, J.A., Calleja, G., Martínez, F., Molina, R. and Pariente, M.I., 2007. Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 131(1-3), 245-256.
- Meric, S., Selcuk, H., Gallo, M. and Belgiorno, V., 2005. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. *Desalination*, 173, 239-248.
- Metcalf and Eddy., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Mc Graw Hill, Fourth Edition, 1818, New York.
- Munter, R., 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50(2), 59-80.
- Muruganandham, M. and Wu, J.J., 2007. Granular α -FeOOH – A stable and efficient catalyst for the decomposition of dissolved ozone in water. *Catal. Commun.*, 8, 668-672.
- Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S.R., Tamon, H., Ariyadejwanich, P. and Tanthapanichakoon, W., 2004. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Research*, 38, 1791-1798.
- Paasivirta, J., Sarkka, J., Leskijarvi, T. and Roos, A., 1980. Transportation and enrichment of chlorinated phenolic compounds in different aquatic food chains. *Chemosphere*, 9, 441-456.
- Pazarlıoğlu, N.K., 1996. Biodegradation of phenol from industrial wastewaters by using immobilized *Pseudomonas putida* DSM 50026. *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A, Gimenez, J. and Esplugas, S. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X. and Peral, J., 2002a. Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOP's: an economic study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77(5), 525-532.
- Perez, M., Torrades, F., Garcia-Hortal, J.A., Domenech, X. and Peral, J. 2002b. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents by Fenton and photo-Fenton reactions. *Appl Catal B: Environ.*, 36, 63-74.
- Pérez-Moya, M., Graells, M., Valle, L.J., Centelles, E. and Mansilla, H.D., 2007. Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. *Catalysis Today*, 124, 163-171.
- Peyton, G.R. and Glaze, W.H., 1988. 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(7), 761-767.
- Phu, N.H., Hoa, T.T.K., Tan, N.V., Thang, H.V. and Ha, P.L., 2001. Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34(4), 267-275.

- Pignatello, J.J., 1992. Dark and Photoassisted Fe^{3+} -Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951.
- Rand, G.M. and Petrocelli, S.R., 1984. *Fundamentals of Aquatic Toxicology Method and Applications*. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, USA.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. and Cater, S.R., 1997. Ferrioxalate mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, 31, 787-798.
- Saritha, P., Aparna, C., Himabindu, V. and Anjaneyulu, Y., 2007. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 609-614.
- Sekiguchi, K., Sanada, A. and Sakamoto, K., 2003. Degradation of toluene with an ozone-decomposition catalyst in the presence of ozone, and the combined effect of TiO_2 addition. *Catal. Commun.*, 4, 247-252.
- Serpone, N., Terzian, R., Hidaka, H. and Pelizzetti, E., 1994. Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates. *J. Phys. Chem.*, 98(10), 2634-2640.
- Shaarani, F.W. and Hameed, B.H., 2010. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste. *Desalination*, 255(1-3), 159-164.
- Shul'pin, G.B., Bochkova, M.M., Nizova, G.V. and Kozlova, N.B., 1997. Aerobic photodegradation of phenols in aqueous solutions promoted by metal compounds. *Appl. Catal. B*, 12, 1-19.
- Skoumal, M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R.M., Garrido, J. A. and Brillas, E., 2006. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(3-4), 228-240.
- Slawomir, Z.A.K., 2008. Problem of Correction of The Chemical Oxygen Demand Values Determined in Wastewaters Treated by Methods with Hydrogen Peroxide. *Proceedings of ECOpole*, 2(2), 409-414.
- Staehlin, J. and Hoigne, J., 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16, 676-681.
- Sun, S.P., Li, C.J., Sun, J.H., Shi, S.H., Fan, M.H. and Zhou, Q., 2009. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1052-1057.
- Suslick, K.S., 1990. Sonochemistry. *Science*, 247(4949), 1439-1445.
- Suslick, K.S., Doktycz, S.J. and Flint, E.B., 1990. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. *Ultrasonics*, 28, 280-290.
- Talinli, I. and Anderson, G.K., 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Res.*, 26, 107-110.
- Tambosi, J.L., Domenico, M.D. and Moreira, R.F.P.M., 2005. Pre-oxidation and coagulation of Paper and Pulp Wastewater by Fenton-like process. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering (ENPROMER 2005), Rio de Janeiro.

- Tang, J. and Weber, W.J., 2006. Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications: 2. Sorption characteristics and capacities with respect to phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1657-1663.
- Tang, W.Z. and Huang, C.P., 1995. The effect of chlorine positions of chlorinated phenols of their dechlorination kinetics by Fenton's reagent. *Waste Manage.*, 15(8), 615-622.
- Tarr, M.A., 2003. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. CRC Press, 314, University of New Orleans, USA.
- Taylan, Z.S. ve Özkoç, H.B., 2007. Potansiyel ağır metal kirliliğinin belirlenmesinde akuatik organizmaların biokullanılabilirliği. *BAÜ FBE Dergisi*, 9(2), 17-33.
- Tengrui, L., Al-Harbawi, A., Jun, Z. and Bo, L.M., 2007. The effect and its influence factors of the Fenton process on the old landfill leachate. *Journal of Applied Sciences*, 7(5), 724-727.
- Turhan, G.D., 2006. Azo Boyarmaddelerinin Fotokimyasal Prosesler İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Ünal, M.Ü., 2001. Endüstriyel Atık Sulardan Klorlu Fenollerin Biyolojik Yöntemlerle Parçalanması. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 11(41), 16-19.
- Venkatadri, R. and Peters, R.W., 1993. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 10, 107-149.
- Walling, C., 1975. Fenton's Reagent. Revised. *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131.
- Walling, C. and Kato, S., 1971. The Oxidation of Alcohols by Fenton's Reagent: The Effect of Copper Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 93(17), 4275-4281.
- Wang, A.M., Qu, J.H., Liu, H.J. and Lei, P.J., 2006. Dyes wastewater treatment by reduction-oxidation process in an electrochemical reactor packed with natural manganese mineral. *Journal of Environmental Sciences*, 18(1), 17-22.
- Wang, S.G., Liu, X.W., Zhang, H.Y., Gong, W.X., Sun, X.F. and Gao, B.Y., 2007. Aerobic granulation for 2,4-dichlorophenol biodegradation in a sequencing batch reactor. *Chemosphere*, 69, 769-775.
- Weavers, L.K. and Hoffmann, M.R., 1998. Sonolytic decomposition of ozone in aqueous solution: mass transfer effects. *Environ. Sci. Technol.*, 32(24), 3941-3947.
- Weavers, L.K., Ling, F.H. and Hoffmann, M.R., 1998. Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis. *Environ. Sci. Technol.*, 32(18), 2727-2733.
- WHO (World Health Organization), 1990. Chlorophenols other than pentachlorophenol, Environmental Health Criteria. Stationary Office Books, 208, UK.
- Yener, J. ve Aksu, Z., 1999. Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu. *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 23, 93-104.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve 2005 yılında "Fenolün Ozonla Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi" isimli çalışma ile yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı. 2003-2011 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmıştır. Mart 2011 tarihinde Iğdır Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Çevre Sağlığı Bölümü'nde Öğretim Görevlisi olarak çalışmaya başladığı görevine halen devam etmektedir.