

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR (III) İYONU BAZLI FOTO-FENTON OKSİDASYON
PROSESLERİNDE IŞIK ŞİDDETİNİN VE TÜRÜNÜN İRDELENMESİ: K-ASİT
ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem GELEGEN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR (III) İYONU BAZLI FOTO-FENTON OKSİDASYON
PROSESLERİNDE IŞIK ŞİDDETİNİN VE TÜRÜNÜN İRDELENMESİ: K-ASİT
ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özlem GELEGEN
(501091775)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501091775 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Özlem GELEGEN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**DEMİR (III) İYONU BAZLI FOTO-FENTON OKSİDASYON PROSESLERİNDE IŞIK ŞİDDETİNİN VE TÜRÜNÜN İRDELENMESİ: K-ASİT ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kadir ALP**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Işıl BALCIOĞLU
Boğaziçi Üniversitesi

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **25 Ocak 2012**

Aileme ve Tüm Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Bu çalışmam sırasında bilgi birikimi, tecrübe, hoşgörü ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya çok teşekkür ederim.

Değerli fikir ve yorumları ile çalışmam boyunca bana yardımcı olan Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON'a teşekkürü borç bilirim.

Mali desteklerinden dolayı İTÜ Bilimsel Araştırma Proje (BAP) Birimi'ne teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım ve tez yazım süreci boyunca yanımda olan ve bana destek olan sevgili arkadaşım Onur ŞİMŞEK'e,

Bugüne kadar göstermiş oldukları sevgi ve anlayış için, her zaman yanımda olan ve her koşulda benden desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2012

Özlem GELEGEN
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Amaç ve Kapsam.....	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1 Naftalen Sülfonatlar	5
2.1.1 Naftalen sülfonatların kullanım alanları ve fizikokimyasal özellikleri.....	5
2.1.2 Naftalen sülfonatların doğal su ortamlarında ve arıtma tesislerindeki davranışları	6
2.2 Naftalen Sülfonatların Arıtılabilirlikleri.....	8
2.2.1 Biyolojik arıtılabilirlikleri	8
2.2.2 Kimyasal ve fotokimyasal arıtılabilirlikleri	9
2.2.2.1 Naftalen sülfonatların kimyasal arıtılabilirliği.....	10
Ozonlama	10
Fenton ve elektro-Fenton prosesi	11
Elektrokoagülasyon (EK) prosesi	12
Elektrokimyasal yöntemler	12
Mikrodalga-destekli katalitik ıslak hava oksidasyonu	13
İyonlaştırıcı radyasyon	13
2.2.2.2 Naftalen sülfonatların fotokimyasal arıtılabilirliği	13
UV-C prosesi (UV-C fotolizi).....	13
H ₂ O ₂ /UV-C prosesi	14
Heterojen fotokataliz (TiO ₂ /UV)	14
Foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri prosesi	15
2.3 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	16
2.3.1 Genel prensipler	17
2.3.2 Türleri.....	20
2.3.2.1 Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri	21
Ozonlama	21
H ₂ O ₂ /O ₃	21
Islak hava oksidasyonu	21
Süperkritik su oksidasyonu	22
Fenton.....	22
Fenton benzeri.....	24
2.3.2.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri.....	25

UV fotolizi.....	27
VUV fotolizi.....	27
Ozonun UV fotolizi (O_3/UV)	28
$O_3/UV-C$ ve $O_3/H_2O_2/UV-C$	28
Heterojen fotokataliz ($TiO_2/UV-A$)	29
$H_2O_2/UV-C$	31
Sonikasyon/ $UV-C$	32
Foto-Fenton	32
Foto-Fenton benzeri	34
2.3.3 Uygulama alanları	35
2.3.4 Foto-Fenton benzeri prosesini etkileyen faktörler	35
2.3.4.1 pH.....	35
2.3.4.2 Oksidan konsantrasyonu	36
2.3.4.3 Katalizör konsantrasyonu.....	36
2.3.4.4 Atıksu bileşenleri	36
2.3.4.5 Kirletici konsantrasyonu	37
2.3.4.6 Sıcaklık	37
2.3.4.7 Reaksiyon süresi	37
2.3.4.8 Işık akısı	37
2.3.4.9 Organik Şelatlar	37
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	39
3.1 K-Asit	39
3.1.1 UV spektroskopisi tarama sonuçları	40
3.1.2 KA Analizi	41
3.1.3 KOİ ve TOK kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması.....	42
3.2 Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	43
3.3 Fotoreaktör ve Işık Kaynakları.....	43
3.4 Deneysel Prosedürler.....	45
3.4.1 Foto-Fenton benzeri prosesi deneyleri	45
3.5 Analitik Prosedürler.....	47
3.5.1 KOİ ölçümleri	47
3.5.2 TOK ölçümleri	48
3.5.3 Bakiye H_2O_2 ölçümleri.....	48
3.5.4 pH Ölçümü	48
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
4.1 K-Asidin Foto-Fenton Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda İşletme Parametrelerinin Etkisi	49
4.1.1 Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi	49
4.1.2 Başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi	53
4.1.3 Başlangıç pH'sının etkisi	56
4.1.4 Başlangıç KOİ konsantrasyonunun etkisi	59
4.2 K-Asidin Foto-Fenton Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda Işık Türünün ve Şiddetinin Etkisi.....	61
4.2.1 Kontrol deneyleri	62
4.2.1.1 Sadece $UV-C$	62
4.2.1.2 Sadece $UV-A$	64
4.2.1.3 Sadece görünür ışık.....	67
4.2.2 Foto-Fenton deneyleri	69
4.2.3 Işık şiddetinin etkisi	73

4.3 K-Asidin Foto-Fenton Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda Radikal Tutucuların Proses Verimi Üzerine Etkisi.....	76
4.3.1 Klorür iyonunun etkisi	77
4.3.2 Sülfat iyonunun etkisi	82
4.3.3 Nitrat iyonunun etkisi.....	86
4.3.4 Fosfat iyonunun etkisi.....	89
4.3.5 Organik madde etkisi	93
4.4 K-Asidin Foto-Fenton Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda İkinci Derece Reaksiyon Hız Sabitinin Belirlenmesi.....	95
5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	99
KAYNAKLAR	103
EKLER.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	135

KISALTMALAR

DAD	: Diode Array Detector
EPA	: U.S. Environmental Protection Agency
HA	: H-asit
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
JA	: J-asit
k	: İkinci Dereceden Reaksiyon Hız Sabiti ($M^{-1} s^{-1}$)
k`	: Görünür Birinci Dereceden Reaksiyon Hız Sabiti (dk^{-1})
k_{ow}	: Oktanol-su Dağılım Katsayısı
KA	: K-asit
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı ($mg O_2/L$)
NS	: Naftalen Sülfonatlar
t	: Reaksiyon Süresi (dk)
TOK	: Toplam Organik Karbon ($mg C/L$)
UV	: Ultra Viyole
VUV	: Vakum Ultra Viyole Fotolizi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (EPA,1998).....	17
Çizelge 2.2 : Bazı organik ve inorganik bileşiklerin (B) HO• ile 2. dereceden (bimoleküler) hız sabitleri ($k_{HO\bullet,B}$) (EPA, 1998).....	18
Çizelge 2.3 : İleri oksidasyon proseslerinin başlıca avantajları ve dezavantajları ..	19
Çizelge 2.4 : Su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan İOP (Parsons ve Williams, 2004).	20
Çizelge 2.5 : Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton, 2001).....	25
Çizelge 2.6 : Elektromanyetik spektrumun farklı dalga boylarında enerji seviyeleri ve meydana gelebilecek reaksiyonlar (EPA, 1998).....	26
Çizelge 3.1 : KA'nın fizikokimyasal özellikleri (Reife ve Freeman, 1995).....	39
Çizelge 4.1 : Farklı başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1})	53
Çizelge 4.2 : Farklı başlangıç Fe ³⁺ konsantrasyonlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1})	56
Çizelge 4.3 : Farklı başlangıç pH'larında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).	58
Çizelge 4.4 : Farklı giriş KOİ konsantrasyonlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).	61
Çizelge 4.5 : UV-C fotolizi, Fe ³⁺ /UV-C ve H ₂ O ₂ /UV-C oksidasyon deneylerinde KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).	64
Çizelge 4.6 : UV-A fotolizi, Fe ³⁺ /UV-A ve H ₂ O ₂ /UV-A oksidasyon deneylerinde KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).	67
Çizelge 4.7 : Görünür ışık fotolizi, Fe ³⁺ /Görünür ışık ve H ₂ O ₂ /Görünür ışık oksidasyon deneylerinde KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).	69
Çizelge 4.8 : Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV-C, Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV-A ve Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /Görünür ışık oksidasyon deneylerinde KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).	73
Çizelge 4.9 : Foto-Fenton benzeri prosesinde ışık şiddetinin KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}) üzerine etkisi.	76
Çizelge 4.10 : Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri oksidasyon proseslerinde ortamda klorür iyonu bulunması durumunda gerçekleşen ilave reaksiyonlar (Martell ve Smith, 1977; Neta ve diğ., 1988; Gomathi Devi ve diğ., 2011).....	78

Çizelge 4.11 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) Cl^- iyonu ilave edilmesi durumlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1})	82
Çizelge 4.12 : Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri oksidasyon proseslerinde ortamda sülfat iyonu bulunması durumunda gerçekleşen ilave reaksiyonlar (Martell ve Smith, 1977; Neta ve diğ., 1988; Gomathi Devi ve diğ., 2011)	83
Çizelge 4.13 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) SO_4^{2-} iyonu ilave edilmesi durumlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1})	86
Çizelge 4.14 : Reaksiyon ortamından nitrat ve nitrit iyonlarının bulunması durumunda gerçekleşen ilave reaksiyonlar (Gomathi Devi ve diğ., 2011; Fischer ve Warneck, 1996; Mark ve diğ., 1996).....	89
Çizelge 4.15 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) NO_3^- iyonu ilave edilmesi durumlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1})	89
Çizelge 4.16 : Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri oksidasyon proseslerinde ortamda fosfat iyonu bulunması durumunda gerçekleşen ilave reaksiyonlar (Lu ve diğ., 1997).....	90
Çizelge 4.17 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) PO_4^{3-} iyonu ilave edilmesi durumlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1})	93
Çizelge 4.18 : Foto-Fenton benzeri prosesinde ikinci bir kirletici olarak ortamda fenol bulunması (1.8 mM) durumunda KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1})	95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Gerçekleştiği dalga boyuna göre fotokimyasal İOP (Akın, 2009).	26
Şekil 3.1 : KA'nın molekül yapısı	39
Şekil 3.2 : Sulu KA kalibrasyon çözeltileri (0-250 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları.....	40
Şekil 3.3 : KA model kirleticisi için oluşturulan HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi.	41
Şekil 3.4 : KA model kirleticisi standart çalışma çözeltileri HPLC kromatogramları.	42
Şekil 3.5 : KA için mg/L KA – mg/L KOİ kalibrasyon eğrisi.	42
Şekil 3.6 : KA için mg/L KA – mg/L TOK kalibrasyon eğrisi.	43
Şekil 3.7 : Deneysel çalışmalarda kullanılan fotoreaktörün şematik olarak gösterimi.....	44
Şekil 3.8 : Foto-Fenton benzeri deney düzeneği	44
Şekil 3.9 : Deneysel çalışmalarda kullanılan üç boyunlu kuartz cam reaktör.	45
Şekil 4.1 : Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında KA değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOİ_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	50
Şekil 4.2 : Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOİ_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	50
Şekil 4.3 : Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOİ_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	51
Şekil 4.4 : KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile oksidasyonunda, KA, KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan $\ln(C_0/C) - \text{reaksiyon süresi (dk)}$ grafikleri (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L, $KOİ_0 = 450$ mg/L, $TOK_0 = 142$ mg/L, $H_2O_{20} = 30$ mM, $Fe^{3+} = 0.50$ mM, $pH = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	52
Şekil 4.5 : Farklı başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonlarında KA değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOİ_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $H_2O_{20} = 30$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	54
Şekil 4.6 : Farklı başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOİ_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $H_2O_{20} = 30$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	54

Şekil 4.7 : Farklı başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	55
Şekil 4.8 : Farklı başlangıç pH'larında KA değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	57
Şekil 4.9 : Farklı başlangıç pH'larında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	57
Şekil 4.10 : Farklı başlangıç pH'larında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	58
Şekil 4.11 : Farklı giriş KOİ konsantrasyonlarında KA değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	59
Şekil 4.12 : Farklı başlangıç KOİ konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	60
Şekil 4.13 : Farklı başlangıç KOİ konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	60
Şekil 4.14 : UV-C fotolizi, $\text{Fe}^{3+}/\text{UV-C}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ proseslerinin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı KA değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 1750 lüks).	63
Şekil 4.15 : UV-C fotolizi, $\text{Fe}^{3+}/\text{UV-C}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ proseslerinin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 1750 lüks).	63
Şekil 4.16 : UV-C fotolizi, $\text{Fe}^{3+}/\text{UV-C}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ proseslerinin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı TOK değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 1750 lüks).	64
Şekil 4.17 : UV-A fotolizi, $\text{Fe}^{3+}/\text{UV-A}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ proseslerinin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	65

Şekil 4.18 : UV-A fotolizi, Fe^{3+} /UV-A ve H_2O_2 /UV-C proseslerinin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	66
Şekil 4.19 : UV-A fotolizi, Fe^{3+} /UV-A ve H_2O_2 /UV-C proseslerinin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı TOK değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).	66
Şekil 4.20 : Görünür ışık fotolizi, Fe^{3+} /Görünür ışık ve H_2O_2 /Görünür ışık proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı KA değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 8300 lüks).	68
Şekil 4.21 : Görünür ışık fotolizi, Fe^{3+} /Görünür ışık ve H_2O_2 /Görünür ışık proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 8300 lüks).	68
Şekil 4.22 : Görünür ışık fotolizi, Fe^{3+} /Görünür ışık ve H_2O_2 /Görünür ışık proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı TOK değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 8300 lüks).	69
Şekil 4.23 : $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür ışık}$ proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı KA değişimleri (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti-UV-C = 1750 lüks; Işık şiddeti-UV-A = 5550 lüks; Işık şiddeti-görünür ışık = 8300 lüks).	71
Şekil 4.24 : $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür ışık}$ proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimleri (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti-UV-C = 1750 lüks; Işık şiddeti-UV-A = 5550 lüks; Işık şiddeti-görünür ışık = 8300 lüks).	72
Şekil 4.25 : $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür ışık}$ proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı TOK değişimleri (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti-UV-C = 1750 lüks; Işık şiddeti-UV-A = 5550 lüks; Işık şiddeti-görünür ışık = 8300 lüks).	72
Şekil 4.26 : Işık şiddetinin KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımında KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$).	74

Şekil 4.27 : Işık şiddetinin KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımında KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA ₀ = 690 mg/L; KOİ ₀ = 450 mg/L; TOK ₀ = 142 mg/L; H ₂ O ₂₀ = 30 mM; Fe ³⁺ = 0.50 mM; pH ₀ = 3).....	75
Şekil 4.28 : Işık şiddetinin KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımında TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA ₀ = 690 mg/L; KOİ ₀ = 450 mg/L; TOK ₀ = 142 mg/L; H ₂ O ₂₀ = 30 mM; Fe ³⁺ = 0.50 mM; pH ₀ = 3).....	75
Şekil 4.29 : İnorganik radikallerin NaCl ilavesi durumunda pH'a bağlı dağılımı (De Laat ve diğ., 2004).....	78
Şekil 4.30 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) Cl ⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA ₀ = 690 mg/L; KOİ ₀ = 450 mg/L; TOK ₀ = 142 mg/L; Fe ³⁺ = 0.50 mM; H ₂ O ₂₀ = 30 mM; pH ₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	80
Şekil 4.31 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) Cl ⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA ₀ = 690 mg/L; KOİ ₀ = 450 mg/L; TOK ₀ = 142 mg/L; Fe ³⁺ = 0.50 mM; H ₂ O ₂₀ = 30 mM; pH ₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	81
Şekil 4.32 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) Cl ⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA ₀ = 690 mg/L; KOİ ₀ = 450 mg/L; TOK ₀ = 142 mg/L; Fe ³⁺ = 0.50 mM; H ₂ O ₂₀ = 30 mM; pH ₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	81
Şekil 4.33 : İnorganik radikallerin ortamda SO ₄ ²⁻ iyonu bulunması durumunda pH'a bağlı dağılımı	83
Şekil 4.34 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) SO ₄ ²⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA ₀ = 690 mg/L; KOİ ₀ = 450 mg/L; TOK ₀ = 142 mg/L; Fe ³⁺ = 0.50 mM; H ₂ O ₂₀ = 30 mM; pH ₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	85
Şekil 4.35 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) SO ₄ ²⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA ₀ = 690 mg/L; KOİ ₀ = 450 mg/L; TOK ₀ = 142 mg/L; Fe ³⁺ = 0.50 mM; H ₂ O ₂₀ = 30 mM; pH ₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	85
Şekil 4.36 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) SO ₄ ²⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA ₀ = 690 mg/L; KOİ ₀ = 450 mg/L; TOK ₀ = 142 mg/L; Fe ³⁺ = 0.50 mM; H ₂ O ₂₀ = 30 mM; pH ₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	86
Şekil 4.37 : Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) NO ₃ ⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA ₀ = 690 mg/L; KOİ ₀ = 450 mg/L; TOK ₀ = 142 mg/L; Fe ³⁺ = 0.50 mM; H ₂ O ₂₀ = 30 mM; pH ₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).....	88

- Şekil 4.38 :** Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) NO_3^- iyonu ilave edilmesi durumunda KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks)..... 88
- Şekil 4.39 :** Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) NO_3^- iyonu ilave edilmesi durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks)..... 89
- Şekil 4.40 :** Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) PO_4^{3-} iyonu ilave edilmesi durumunda KA konsantrasyonlarında zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks)..... 91
- Şekil 4.41 :** Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) PO_4^{3-} iyonu ilave edilmesi durumunda KOİ konsantrasyonlarında zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks)..... 92
- Şekil 4.42 :** Foto-Fenton benzeri prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) PO_4^{3-} iyonu ilave edilmesi durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks)..... 92
- Şekil 4.43 :** Foto-Fenton benzeri prosesi ile KA oksidasyonunda ortamda fenol bulunması durumunda KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fenol}_0 = 169 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5500 lüks)..... 94
- Şekil 4.44 :** Foto-Fenton benzeri prosesi ile KA oksidasyonunda ortamda fenol bulunması durumunda KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fenol}_0 = 169 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5500 lüks)..... 94
- Şekil 4.45 :** Foto-Fenton benzeri prosesi ile KA oksidasyonunda ortamda fenol bulunması durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fenol}_0 = 169 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5500 lüks)..... 95
- Şekil 4.46 :** K-asit ve fenolün foto-Fenton benzeri prosesi ile oksidasyonunda reaksiyon süresi boyunca KA ve fenol konsantrasyonlarındaki değişimler (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fenol}_0 = 169 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fe}^{3+} = 0.10 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 20 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5500 lüks)..... 97
- Şekil 4.47 :** K-asit ve fenolün foto-Fenton benzeri prosesi ile oksidasyonunda birinci derece reaksiyon hız sabitleri (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fenol}_0 = 169 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fe}^{3+} = 0.10 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 20 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5500 lüks)..... 98

**DEMİR (III) İYONU BAZLI FOTO-FENTON OKSİDASYON
PROSESLERİNDE IŞIK ŞİDDETİNİN VE TÜRÜNÜN İRDELENMESİ:
K-ASİT ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA**

ÖZET

Naftalen sülfonatlar, pek çok endüstriyel kimyasalın (ıslatıcıların, yumuşatıcıların, asit donörlerin, iyon tutucuların, reçinelerin) yapısında bulunan ve söz konusu kimyasala suda çözünürlük özelliği kazandıran aromatik yapı, polar ve hidrofilik organik maddelerdir. Naftalen sülfonatların bu polar ve hidrofilik özellikleri yapılarında bulunan elektron çekici sülfonat fonksiyonel grubundan (SO_3H^-) kaynaklanmaktadır. Naftalen sülfonatlar yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı geleneksel biyolojik ve fizikokimyasal arıtma sistemlerinden önemli bir değişikliğe uğramadan çıkarlar. Su ortamında rahatlıkla hareket edebilmeleri nedeniyle arıtma tesisi çıkışının yanında yüzeysel sularda da bulunabilirler ve doğal alıcı ortamlarda birikirler. İçerdikleri amino fonksiyonel grubu nedeniyle de, anoksik şartlarda naftalen sülfonatlar potansiyel kanserojen bileşikler olan aromatik aminlere dönüşebilmektedir. Yukarıda sayılan nedenlerden dolayı naftalen sülfonatların etkin arıtımı için alternatif ileri arıtma tekniklerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır.

Son yıllarda, zor ayrışan, hatta inert ve/veya toksik kirleticilerin genellikle oda sıcaklığında başta hidroksil radikali ($\text{HO}^\bullet$) olmak üzere oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan (≈ 3 eV) serbest radikallerle reaksiyonuna dayanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile ilgili araştırmalar öne plana çıkmaktadır. İOP uygulamalarında, hedef kirleticinin kısmi oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirletici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise tamamen oksidasyon son ürünlerine (karbondioksit ve su) mineralize edilmektedir. İOP'nden biri olan foto-Fenton benzeri prosesi, demirin toksik olmayışı, doğada en çok bulunan ikinci metal olması, geniş spektrum aralıklarında ışığı absorblayabilmesi ve demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe^{3+} iyonuna ihtiyaç duyulmasından dolayı, toksik ve biyolojik olarak ayrışamayan organik kirleticilerin oksidasyonunda etkili bir arıtma yöntemidir.

Bu çalışmada; azo boyarmadde sentezinde kullanılan, ticari önemi yüksek bir naftalen sülfonat olan K-asit (2-naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit, KA) model kirleticisinin foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) ileri oksidasyon prosesi kullanılarak arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında başlangıç pH değeri, giriş KOİ konsantrasyonu, başlangıç H_2O_2 ve Fe^{3+} konsantrasyonları gibi proses değişkenlerinin arıtma performansına etkileri ana madde (KA), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) parametrelerinde elde edilen giderim verimleri ve hesaplanan ileri oksidasyon hızları dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmalarda, KA içeren atıksular için tipik giriş KOİ konsantrasyonu olan 450 mg/L için belirlenen en uygun proses koşullarında ($\text{pH}_0 = 3$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 0.5$ mM, Işık şiddeti = 5550

lüks) 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda KA % 100 (k_{KA} : 0.0838 dk⁻¹), KOİ % 95 ($k_{KOİ}$: 0.0254 dk⁻¹), TOK ise % 97 (k_{TOK} : 0.0332 dk⁻¹) oranında giderilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, ışık şiddeti ve türünün arıtma performansı üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Işık türünün KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtım performansı üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı ışık türlerinde (UV-C, UV-A ve Görünür ışık) çalışılmıştır. Işık şiddetinin etkisi 2225-5550 lüks aralığında şiddetlerde UV-A ışığı kullanılarak incelenmiştir. 40 dakikalık reaksiyon süresi sonunda UV-C ışığının kullanıldığı foto-Fenton benzeri prosesinde % 95, UV-A ve görünür ışığın kullanıldığı foto-Fenton benzeri proseslerinde ise % 98 mertebesinde KA giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ ve TOK giderim verimleri çalışılan her üç ışık türü için de birbirine çok yakındır. Bu deneysel çalışmalarda KA model kirleticisi için görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri, UV-C, UV-A ve görünür ışık türleri ile gerçekleştirilen foto-Fenton benzeri deneyleri için sırası ile 0.0766 dk⁻¹, 0.0838 dk⁻¹ ve 0.0868 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Işık şiddetinin etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen oksidasyon deneylerinde ışık şiddetinin azalması ile KA giderim verimlerinin ve giderim hızlarının düştüğü belirlenmiştir. 5550, 4900, 3375 ve 2225 lüks ışık şiddetleri için KA giderim hız sabitleri sırası ile 0.0838 dk⁻¹, 0.0659 dk⁻¹, 0.0532 dk⁻¹ ve 0.0525 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. KOİ ve TOK parametreleri için ise azalan ışık şiddeti ile giderim hızları bir miktar yavaşlamış, ancak giderim verimlerinde önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Proses mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinmek için gerçekleştirilen kontrol deneylerinden (sadece UV-C, UV-A ve görünür ışık fotolizi, Fe³⁺/ışık, H₂O₂/ışık ve karanlık Fenton benzeri) ise, ortamda ancak Fe³⁺, H₂O₂ ve ışığın bir arada bulunması durumunda etkili bir arıtım sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, su ve atıksularda bulunabilecek nitrat (NO₃⁻), fosfat (PO₄³⁻), sülfat (SO₄²⁻) ve klorür (Cl⁻) gibi inorganik iyonların ve KA ile beraber ikinci bir organik maddenin (fenol) ortamda bulunması durumlarında foto-Fenton benzeri prosesinin performansı değerlendirilmiştir. İki farklı iyon konsantrasyonunda gerçekleştirilen çalışmalarda, inorganik iyonların ana madde (KA) giderimine inhibisyon etkisi incelenmiştir. 1 mM iyon konsantrasyonunda ortamda PO₄³⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarının bulunması KA giderimine inhibisyon etkisi gösterirken (inhibisyon sıralaması: PO₄³⁻ > SO₄²⁻), ortamda NO₃⁻ ve Cl⁻ iyonlarının bulunması durumunda KA gideriminde inhibisyona rastlanmamıştır. 100 mM iyon konsantrasyonunda yürütülen çalışmalarda ise ana madde (KA) giderimine PO₄³⁻ ve Cl⁻ iyonları inhibisyon etkisi gösterirken (inhibisyon sıralaması: PO₄³⁻ > Cl⁻), ortamda SO₄²⁻ ve NO₃⁻ iyonlarının bulunması KA giderim hızını arttırmıştır. KOİ ve TOK giderimleri üzerine inorganik iyonların etkisi incelendiğinde ise çalışılan her iki konsantrasyonda da PO₄³⁻ ve Cl⁻ iyonlarının organik madde giderimi üzerine inhibe edici etki gösterdiği (inhibisyon sıralaması: PO₄³⁻ > Cl⁻) SO₄²⁻ ve NO₃⁻ iyonlarının gerek KOİ gerekse TOK giderim hızlarını arttırdığı belirlenmiştir. KA ile beraber ortamda bulunabilecek bir diğer organik maddenin (fenol, 1.8 mM) arıtma performansı üzerine etkisinin belirlenmesi için yürütülen deneylerde ise gerek KA, KOİ ve TOK giderimlerinde gerekse bu parametreler için hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinde (k_{KA} = 0.0084 dk⁻¹, $k_{KOİ}$ = 0.0049 dk⁻¹, k_{TOK} = 0.0047 dk⁻¹) önemli mertebe düşüş olduğu gözlenmiştir. 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda KA giderim verimi % 83'e, KOİ giderim verimi % 60'a, TOK giderim verimi ise % 53'e düşmüştür.

Çalışmanın son aşamasında ise, KA model kirleticisinin HO• radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti, referans madde olarak fenolün kullanıldığı kompetitif kinetik model uygulanarak $1.16 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, foto-Fenton benzeri ileri oksidasyon prosesinin K-asit arıtımında oldukça etkin olduğu, ancak proses hakkında daha detaylı bilgi edinmek için proses sırasında oluşan ara ürünlerin ve bu ürünlerin toksisitelerinin belirlenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

EXAMINATION OF THE LIGHT INTENSITY AND TYPE IN FERRIC ION-BASED PHOTO-FENTON OXIDATION PROCESSES: A STUDY ABOUT K-ACID

SUMMARY

Naphthalene sulphonates are aromatic structured, polar and hydrophilic organic compounds are used as solubilizing and dispersing agents in a wide range of industrial product formulations including optical brighteners, pesticides, ion exchange resins, pharmaceuticals and plasticizers. Besides, naphthalene sulfonates including H-acid, J-acid and K-acid are naphthylamine sulfonic acid derivatives being frequently used in textile dye manufacture and hence their production is of considerable economic importance. Although naphthalene sulphonates themselves impart a low acute biotoxicity and have neither mutagenic nor carcinogenic effects, due to the deactivating nature of their sulphonated functional groupings (R-SO₃H), naphthalene sulphonates have an extremely low reactivity against electrophilic addition reactions including microbial degradation. Because of the presence of amino functional group(s), the potential carcinogenic aromatic amines can be formed under anoxic conditions. The presence of sulfonated functional groupings also renders these compounds highly water-soluble and mobile. Hence, after production and use in different industrial processes, naphthalene sulfonates are mostly discarded into waste effluent; they by-pass conventional treatment plants and accumulate in natural water bodies. Due to their polar and hydrophilic nature, they also do not significantly sorb onto sewage sludge or soil sediments. It has been deduced that their concentration in river and surface waters is detectable at ng/L to µg/L levels. However, their actual concentrations in industrial wastewater treatment plants are much higher, i.e. in the µg/L to mg/L range. From the environmental point of view, the fate of naphthalene sulfonates and their metabolites in biological treatment plants and aquatic ecosystems is still not very clear since until now only limited attention has been paid towards their occurrence and degradability in engineered treatment systems as well as in the natural environment. Due to the fact that conventional biological, physical and chemical treatment methods are not very effective in the removal of naphthalene sulfonates, alternative options have to be considered and evaluated.

Among chemical oxidation methods, advanced oxidation processes (AOPs) have been successfully employed for the degradation of toxic and/or recalcitrant pollutants found in water or wastewater originating from different industries. These processes involve the in situ generation of free radicals (mainly hydroxyl radicals, HO[•]) that violently and almost indiscriminately react with most organic pollutants. AOPs can either completely eliminate these pollutants through mineralization to carbon dioxide, water and mineral salts, or partially convert them to degradation products that are less harmful to human health and the aquatic environment, or more prone to biodegradation. Among these AOPs, iron-based advanced oxidation processes have gained more attention and popularity due to possibility of using near-UV or even

solar radiation as the light source, their relatively high efficiency, fast degradation kinetics, relative low costs and high abundance of employed chemicals (Fe , H_2O_2). The reactions of photo-Fenton like (H_2O_2 with ferric (Fe^{3+}) in acidic aqueous solutions under UV light irradiation) is potential source of $\text{HO}^\bullet$ generation. The use of the photo-Fenton like process for the degradation of toxic and/or recalcitrant pollutants is attractive in many ways; iron is non-toxic, the second most abundant metal and the fourth most abundant element found in the Earth's crust and H_2O_2 is easy to handle and is environmentally benign.

In this study, the treatability of K-acid (2-naphthylamine-3,6,8-trisulphonic acid, KA) model pollutant which is used in azo dye synthesis and a commercially highly important naphthalene sulphonate, is examined with photo-Fenton like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) advanced oxidation process. In the first step of the study, the effects of process variables, like initial pH value, initial COD concentration, initial H_2O_2 and Fe^{3+} concentrations to treatment performance is evaluated by considering the K-acid, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) removal efficiencies and calculated reactions rates. For aqueous K-acid solution having an initial COD of 450 mg/L, under the experimental conditions of $\text{pH}_0 = 3$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$, Light intensity = 5550 lux, K-acid, COD and TOC removal efficiencies were 100 % ($k_{\text{KA}}: 0.0838 \text{ min}^{-1}$), 95 % ($k_{\text{KOD}}: 0.0254 \text{ min}^{-1}$) and 97 % ($k_{\text{TOK}}: 0.0332 \text{ min}^{-1}$), respectively.

In the second part of the study, a set of experiments were conducted in order to evaluate the effect of light intensity and type on treatment performances. To determine the effect of light type on K-acid's treatment performance with photo-Fenton like process, different light types (UV-C, UV-A and visible light) were used. The effect of light intensity was examined with the usage of UV-A light at varying intensities between 2225-5550 lux. At the end of 40 minute reaction period, in photo-Fenton like process with UV-C, K-acid removal was 95 % where photo-Fenton like process with UV-A and visible light was 98 %. COD and TOC removal efficiencies are close to one another for the studied three types of light. Under these experimental conditions the K-acid apparent first order reaction rate constants were calculated as 0.0766 min^{-1} , 0.0838 min^{-1} and 0.0868 min^{-1} for UV-C, UV-A and visible light, respectively. In the oxidation experiments that were held to determine the effect of light intensity, it was seen that decreasing the light intensity, decreased the K-acid removal efficiencies and removal rates. For the light intensities of 5550, 4900, 3375 and 2225 lux, the calculated apparent first order reaction rate constants for K-acid were as follows: 0.0838 min^{-1} , 0.0659 min^{-1} , 0.0532 min^{-1} and 0.0525 min^{-1} , respectively. For COD and TOC parameters, with the lessened light intensity, removal rates slowed down a bit but, no serious change was seen in removal efficiencies. From the control experiments that were held to get information about process mechanism (only UV-C, UV-A and visible light photolysis, $\text{Fe}^{3+}/\text{light}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{light}$ and dark Fenton like), it was concluded that, an efficient treatment can be achieved only when Fe^{3+} , H_2O_2 and light were together.

In the third part of the study, the performance of the photo-Fenton like process was evaluated in the presence of inorganic ions, like nitrate (NO_3^-), phosphate (PO_4^{3-}), sulphate (SO_4^{2-}) and chloride (Cl^-) which can be found in water and wastewater and a second organic substance (phenol) together with K-acid. Experimental studies conducted at two different ion concentration (1 and 100 mM). For the experiments at 1 mM ion concentration the presence of PO_4^{3-} and SO_4^{2-} ions inhibited the acid removal efficiency (inhibition effect: PO_4^{3-} SO_4^{2-}) whereas the presence of NO_3^-

and Cl^- ions did not influence the K-acid removal performance. For the experiments conducted at 100 mM ion concentration, PO_4^{3-} and Cl^- ions inhibited the K-acid removal efficiency (inhibition effect: $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Cl}^-$) while the presence of SO_4^{2-} and NO_3^- ions accelerated the rate of K-acid removal. In case of COD and TOC removal efficiencies at the studied ion concentrations (1 and 100 mM) the inhibitory effect was observed for PO_4^{3-} and Cl^- ions (inhibition effect: $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Cl}^-$). The presence of SO_4^{2-} and NO_3^- ions accelerated the rate of COD and TOC removals. In the experiments which were conducted to specify the effect of other organic substance (phenol, 1.8 mM) together with K-acid on the treatment performance, a serious decrease is observed for K-acid, COD, TOC removals and in reaction rate constants that are calculated for these parameters ($k_{\text{KA}} = 0.0084 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{KOD}} = 0.0049 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TOC}} = 0.0047 \text{ min}^{-1}$). At the end of 120 minute reaction period, K-acid removal efficiency dropped to 83 %, COD removal efficiency to 60 % and TOC removal efficiency to 53 %.

In the last part of the study, the second order reaction rate constant of K-acid model pollutant with $\text{HO}^\cdot$ radical is calculated as $1.16 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ by applying competitive kinetic model that phenol is used as reference substance.

From the obtained experimental findings and statistical evaluation of the established regression models it could be deduced that the proposed photocatalytic oxidation system is a kinetically attractive as well as environmentally effective treatment option for originally recalcitrant organic industrial pollutants considering the high treatment efficiencies obtained. However to get more detailed information about the process, the formed degradation intermediates and end products as well as their toxicities should be determined. Since the information about the toxicity of degradation intermediates is a key issue for the application of AOPs in water and wastewater treatment as well as integrated chemical / biochemical treatment options.

1. GİRİŞ

Naftalen sülfonatlar (NS), sülfonlanmış azo boyar maddeler, nemlendirici maddeler, egaliz maddeleri, seyrelticiler, optik ağartıcılar, pestisitler, iyon değiştirici reçineler, tıbbi ilaçlar, beton akışkanlaştırıcılar vb. pek çok endüstriyel kimyasal maddenin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Redin ve diğ., 1999; Tan ve diğ., 2005). NS'nin özellikle tekstil endüstrisi boyar maddelerinin üretiminde kullanılması, ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Günümüzde Hindistan ve Çin azo boyar madde sentezi ham maddelerinin ana sağlayıcılarıdır ve küresel boyar madde endüstrisi neredeyse tamamen bu iki ülkenin naftalen sülfonat üretim oranına bağlıdır (Arslan-Alaton ve diğ., 2009). Son yıllarda özellikle ana sağlayıcı ülkelerde alıcı ortamlara yapılan deşarjlar çok ciddi çevre kirliliği problemlerine yol açmaktadır (Lange ve diğ. 1998; Tan ve diğ., 2005).

NS, suda yüksek oranda çözünen, aromatik yapılı polar maddelerdir ve yapılarında bulunan elektron çekici sülfonat (SO_3^-) grupları nedeniyle oksidasyon reaksiyonlarına karşı direnç gösterirler (Arslan-Alaton ve diğ., 2009). Bu özelliklerinden dolayı, NS, biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal olarak oldukça zor ayrışan, bazı türleri ise tamamen inert yapıya sahip organik maddeler olarak bilinmektedirler (Zerbinati ve diğ., 1997; Alonso ve diğ., 2005). Koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon gibi faz transferine dayanan geleneksel arıtma yöntemleri de NS'nin gideriminde yeterli olmamakta ve atıksu arıtma tesislerinden önemli bir yapısal değişikliğe uğramadan çıkmaktadırlar (Lange ve diğ. 1998; Tan ve diğ., 2005). Su ortamında rahatlıkla hareket edebilmeleri nedeniyle arıtma tesisi çıkışının yanında yüzeysel sularda da bulunabilen NS, doğal alıcı ortamlarda birikirler (Chiou, 2007). İçerdikleri amino fonksiyonel grubu, anoksik şartlarda NS'ı potansiyel kanserojen bileşikler olan aromatik aminlere dönüştürebilir (Sponza ve Işık, 2004). Toksik ve/veya inert özellik gösteren NS gibi organik kirleticilerin alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce etkin olarak arıtmaları, dünya genelinde geçerli olan yasal düzenlemeler çerçevesinde, zorunlu hale getirilmiştir. NS'nin yukarıda belirtilen

özelliklerinden dolayı, arıtmaları çevresel açıdan büyük önem taşımakta ve alternatif ileri arıtma tekniklerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

NS'nin konvansiyonel biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleri ile giderilememesi, bu kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ile giderimine ağırlık verilmesine yol açmıştır. Kirleticilerin mineralizasyonu ya da biyolojik olarak ayrışabilen daha az dirençli ve daha az zehirli ara ürünlere dönüşümünü sağlayan İOP, hidroksil radikallerinin ($\text{HO}^\bullet$, redoks potansiyeli=2.8 V) oluşumuna dayalı yöntemlerdir. $\text{HO}^\bullet$, seçici olmadan oksidasyon reaksiyonuna girmekte ve uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyonunu gerçekleştirerek, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Legrini ve diğ., 1993; Çokay ve Şengül, 2006). İOP, toksik ve inert endüstriyel kirleticilerin giderimi veya detoksifikasyonunda, içme suyu dezenfeksiyonunda, yüksek saflıkta su üretiminde, renk gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Parsons ve Williams, 2004). NS'nin arıtımında en çok kullanılan ve en etkili İOP; ozonlama, O_3 (ozon)/UV (ultra viyole) veya $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (hidrojen peroksit) kombinasyonu, Fenton prosesi, foto-Fenton prosesi, elektrokimyasal arıtma yöntemleri, süspanse edilmiş veya sabit film yataklı TiO_2 (titanium dioksit) ile heterojen fotokataliz yöntemleridir (Legrini ve diğ., 1993; Perez ve diğ., 2002; Swaminathan ve diğ., 2003).

1.1 Amaç ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı; NS'dan ticari önemi yüksek olan ve tekstil endüstrisinde azo boyar madde sentezinde kullanılan, sahip olduğu üç sülfonat grubu nedeni ile yüksek polariteye sahip ve oksidatif reaksiyonlara karşı direnç gösteren K-asitin (KA; 2-naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_9\text{NS}_3$), foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) İOP ile arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır.

Çalışmanın ilk aşamasında başlangıç pH değeri (3, 4 ve 5), giriş KOİ konsantrasyonu (300, 450 ve 600 mg/L), başlangıç H_2O_2 ve Fe^{3+} konsantrasyonları (H_2O_2 = 20, 30, 40 ve 60 mM; Fe^{3+} = 0.25, 0.50 ve 1.00 mM) gibi proses değişkenlerin arıtma performansına etkileri ana madde (KA), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) parametrelerinde elde edilen giderim verimleri ve bu parametreler için hesaplanan ileri oksidasyon hızları dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ışık şiddeti ve türünün (UV-C, UV-A ve Görünür ışık) KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtım performansı üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışma kapsamında ayrıca foto-Fenton benzeri prosesi ile KA giderim mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için kontrol deneyleri de yürütülmüştür. Bu kapsamda belirlenen koşullarda sadece fotoliz (UV-C, UV-A ve Görünür ışık), Fe^{3+} /ışık (UV-C, UV-A ve Görünür ışık), H_2O_2 /ışık (UV-C, UV-A ve Görünür ışık) ve karanlık Fenton deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında su ve atıksularda bulunabilecek nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve klorür (Cl^-) gibi inorganik iyonların ve KA ile beraber ikinci bir organik maddenin ortamda bulunması durumlarında KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile oksidasyonu üzerine etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda inorganik iyonlar için düşük ve yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları durumunu yansıtmak amacıyla iki farklı konsantrasyonda (1-100 mM) çalışılmıştır. KA ile beraber ortamda bulunabilecek bir diğer organik maddenin arıtma performansı üzerine etkisinin belirlenmesi için yürütülen deneylerde, tehlikeli ve zehirli yapısından dolayı çevre koruma dernekleri tarafından denetlenmesi istenenen, besin zinciri içinde birikmesi ve özellikle kanserojenik etkiye sahip olması nedeni ile tehlikeli kirleticiler arasında yer alan fenol kullanılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında KA model kirleticisinin $\text{HO}^\bullet$ radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç kapsamında kompetitif kinetik model uygulanmış ve referans madde olarak fenol (1.8 mM) seçilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Naftalen Sülfonatlar

2.1.1 Naftalen sülfonatların kullanım alanları ve fizikokimyasal özellikleri

NS, sülfonlanmış azo boyarmaddeler, nemlendirici maddeler, egaliz maddeleri, seyrelticiler, optik ağartıcılar, pestisitler, iyon değiştirici reçineler, tıbbi ilaçlar ve beton akışkanlaştırıcılar vb. kimyasal maddelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Redin ve diğ., 1999; Tan ve diğ., 2005). K-asit (KA), H-asit (HA), J-asit (JA) vb. NS'ın özellikle tekstil endüstrisi boyarmaddelerinin üretiminde kullanılması, çok büyük ekonomik önem taşımaktadır. Günümüzde Hindistan ve Çin azo boyarmadde sentezi ham maddelerinin ana sağlayıcılarıdır ve küresel boyarmadde endüstrisi neredeyse tamamen bu iki ülkenin naftalen sülfonat üretim oranına bağlıdır (Arslan-Alaton ve diğ., 2009). Son yıllarda özellikle ana sağlayıcı ülkelerde alıcı ortamlara deşarjlarının çok ciddi çevre kirliliği problemlerine yol açması sonucu KA vb. ticati önem taşıyan naftalen sülfonatların üretimi sınırlandırılmıştır (Lange ve diğ. 1998; Tan ve diğ., 2005; Url-1). Bunun sonucu olarak, azo boyarmadde fiyatlarında önemli ölçüde artış meydana gelmiştir.

Sülfonlanmış azo boyarmaddelerin deşarjı, estetik problemlerin yanısıra, anoksik bozunma ürünleri olan aromatik aminlerin zehirli ve kanserojen olma potansiyeli açısından da önem taşımaktadırlar. Sülfonlanmış aromatik aminlerin en önemli kaynaklarından biri, tekstil ve sepileme endüstrisinde kullanılan sülfonlanmış azo boyarmaddelerdir. Bu proses sırasında boyarmaddenin azo bağları kopmakta ve hidrojenasyon sonucunda aminlere dönüşmektedir (Tan ve diğ., 2005). Sülfonlanmış aromatik aminler, sülfon grubu taşımayanlara göre daha hidrofilik yapıda olduklarından, toksik etkiden çok biyolojik olarak ayrışmamaları ile çevresel açıdan problem yaratmaktadırlar (Jandera ve diğ., 2001; Alonso ve diğ., 2005).

Avrupa'da ve A.B.D'de yüzeysel sularda naftalen sülfonat konsantrasyonları 20-100 ng L⁻¹ seviyesinde olup, endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde ise µg L⁻¹-mg L⁻¹ gibi

oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Tan ve diğ., 2005; Arslan-Alaton ve diğ., 2010). Geleneksel yöntemle arıtılmış çıkış sularında 3-30 mg L⁻¹ naftalen sülfonat ölçülmüştür (Altenbach ve Giger, 1995; Song ve diğ., 2003).

Kanalizasyonlara karışan NS'in ana kaynağı, tekstil endüstrisinde uygulanan yıkama prosesinden çıkan, yüksek konsantrasyonda naftalen sülfonat içeren atıksulardır. Tekstil endüstrisinde uygulanan polyester boyama prosesinde dispersiyon maddesi olarak 500-1500 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında naftalen sülfonat kullanılır ve bu değer toplam tekstil boyama prosesi atıksuyuna 50-150 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında yansımaktadır. NS ayrıca çeşitli kumaş hazırlama adımlarında (yıkama, ıslatma vb.) ıslatıcı olarak kullanılmakta ve bazı durumlarda toplam tekstil endüstrisi atıksuyunda 500-1000 mg L⁻¹ gibi yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. Sülfonlanmış fonksiyonel gruplara sahip boya kalıntılarının çıkış suyundaki konsantrasyonları ise 10-50 mg L⁻¹ mertebesinde-dir. Bu nedenle NS'in ana kaynaklarını azo boya sentezi atıksuları ve tekstil endüstrisi atıksuları oluşturmaktadır (Arslan-Alaton ve diğ., 2010).

Türkiye'de atıksu deşarj limitlerinde azo boyarmaddeler ile ilgili herhangi bir sınır değeri yer almamakta, ancak 20.03.2011 tarih ve 27880 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan 'Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik' kapsamında azorenkendiriciler/ azoboyalar, fitalatlar, tris (2,3 dibromopropil) fosfat ve tris (aziridinil) fosfinoksit kullanımına ve piyasaya arzına kısıtlama getirilmiş olup, kısıtlama koşulları yönetmelikte yayımlanmıştır. Yönetmelikte, eşyalarda ya da bunların boyanmış kısımlarında 30 mg kg⁻¹ (% 0,003 ağırlıkça) değerinin üzerinde serbest bırakabilen azoboyaların, insan cildi ve oral yolla doğrudan ve uzun süreli temas edebilecek tekstil ve deri eşyalarında kullanılamayacağı belirtilmiştir.

2.1.2 Naftalen sülfonatların doğal su ortamlarında ve arıtma tesislerindeki davranışları

NS, uzun yıllardır üretilmelerine ve kullanılmalarına rağmen; çevresel davranışları, toksikolojik ve ekotoksikolojik etkileri hakkında edinilen bilgiler sınırlıdır. Akut biyotoksisitelerinin düşük olmasına ve sistemik toksisiteye (Toksik maddenin

absorbsiyon ve dağılımını gerektiren, temas yerinin uzağında meydana gelen toksik etki, Url-2), mutajenik ya da kanserojenik etkiye sahip olmamalarının yanında, sudaki yüksek çözünürlükleri ve düşük oktanol-su dağılım katsayıları (K_{ow}) gibi fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak, çevrede dirençli ve hareketli oldukları bilinmektedir (Lange ve diğ., 1998; Alonso ve diğ., 2005; Li ve diğ., 2006). Endüstriyel faaliyetlerde kullanılan NS, bu özelliklerinden dolayı, kolaylıkla suya karışarak çeşitli çevresel riskler doğurmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucu, boyama proseslerinde kullanılan sülfonlu reaktif boyaların % 5-10'unun atıksuya karıştığı tahmin edilmektedir (O'Neill ve diğ., 1999).

NS, yapılarında bulunan en az bir sülfonlanmış grup (SO_3H) nedeniyle, sülfonlanmış fonksiyonel grupların aktif olmayan yapısına bağlı olarak, suda yüksek oranda çözülürler ve elektrofilik reaksiyonlara direnç gösterirler (Rieger ve diğ., 2002). Bu nedenle, NS biyolojik çamur ya da sedimentlerde önemli ölçüde tutulurlar (Zerbinati ve diğ., 1997).

Yapılan çalışmalar, özellikle polisülfonlanmış formların atıksularda ve alıcı ortamlarda yapısal değişime uğramadan kaldıklarını ve aktif çamur, kimyasal çöktürme, koagülasyon/flokülasyon gibi geleneksel arıtma yöntemlerinin naftalen sülfatların giderilmesinde yetersiz kaldığını kanıtlamıştır (Lange ve diğ., 1998; Tan ve diğ., 2005). NS, yüksek polaritelerinden dolayı aktif karbon adsorpsiyonu ile tam olarak giderilememektedir (Alonso ve diğ., 2005). Ayrıca, karbon adsorpsiyonu, koagülasyon-flokülasyon gibi geleneksel yöntemler, özellikle NS gibi zor ayrışan kirleticileri atıksu ortamından diğer bir ortama taşımakta, kirliliği ortadan kaldırmamaktadır.

Çoğu zaman NS'nin indirgenmiş formları, orjinal formlarından daha ciddi çevresel sorunlar yaratmaktadır (Chung ve Cerniglia, 1992). Azo boyarmaddeler biyolojik arıtma prosesleri ile aerobik şartlar altında ayrıştırılamamakta, anaerobik şartlar altında ise azo bağları kırılarak sülfonlanmış aromatik aminler meydana gelmektedir (Oh ve diğ., 1997; Devi ve diğ., 2009). Oluşan sülfonlanmış aromatik aminlerin bir kısmının toksik, mutajenik ve kanserojenik potansiyele sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda; sülfonlanmış azo boyarmaddelerin, naftalen sülfatların ve anaerobik bozunma ürünlerinin alıcı ortamlara deşarjı ciddi ekotoksikolojik sonuçlar yaratmaktadır (Chung ve Cerniglia, 1992; Tan ve diğ., 1999).

2.2 Naftalen Sülfonatların Arıtılabilirlikleri

2.2.1 Biyolojik arıtılabilirlikleri

Sülfonlanmış aromatik aminlerin biyolojik olarak giderimi konusunda literatür bilgileri sınırlıdır ve çalışmalarda bu bileşiklerin çoğunun biyolojik olarak giderilemediği ifade edilmektedir (Razo-Flores ve diğ., 1996; Rieger ve diğ., 2002). Bununla birlikte literatürde NS'nin, biyolojik arıtma sistemlerinde kısmen ayrışabilmekte ve ayrışmaları oldukça yavaş gerçekleştiği, bu nedenle reaktörde bekletme sürelerinin uzun tutulması gerektiği de belirtilmektedir (Tan ve diğ., 1999; O'Neill ve diğ., 1999; Nicolellea ve diğ., 2007).

Kölbener ve diğ. (1994) yaptıkları çalışmada, 3-nitrobenzensülfonat (3-NBS) ve 3-aminobenzen-sülfonat (3-ABS) bileşiklerinin damlatmalı filtre ile biyolojik olarak arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Dört evsel atıksu arıtma tesisinden elde edilen aktif çamur numunelerinden hiçbirinin 3-NBS ya da 3-ABS'yi ayrıştıramadığı belirtilmiştir. Buna karşın tekstil endüstrisi atıksularını arıtan iki atıksu arıtma tesisinden elde edilen çamur numunelerinin 3-NBS ve 3-ABS'yi biyolojik olarak tamamen arıtabildiği bulunmuştur.

Membran biyoreaktörlerde (MBR) ve biyofilm reaktörlerde, yüksek bekletme süresi ve yüksek biyokütle konsantrasyonunda, aktif çamur üniteleri ile karşılaştırıldığında nispeten daha hızlı ayrışma gerçekleşmekte ve daha fazla verim elde edilmektedir. Laboratuvar koşullarında deneysel olarak elde edilen veriler, MBR'in 1,6- ve 2,7-naftalen disülfonat ve benzothiazole-2-sülfonat bileşiklerinin gideriminde yüksek verimler elde edildiğini göstermiştir (De Wever ve diğ., 2007). Buna karşılık, 1,5-naftalen disülfonat çok yüksek çamur yaşlarında bile geleneksel aktif çamur ve MBR sistemlerinin ikisi ile de giderilememektedir. 1,3-naftalen disülfonat ile yürütülen çalışmada, biyolojik ayrışma için minimum bir eşik seviyesi bulunduğu ve MBR sistemlerinde aril sülfonatların gideriminin proses değişkenlerine karşı daha az duyarlı olduğu belirtilmiştir (Arslan-Alaton ve diğ., 2010).

Biyolojik ayrışmaya karşı dirençli olan veya yavaş ayrışan sülfonlanmış bileşikler, biyofilm-hava köprüsü süspansiyon (BAS, biofilm airlift suspension) prosesi ile yüksek verimde giderilebilmektedir. Ancak yüksek miktarlarda çamur oluşumu bu sistemlerin en önemli dezavantajıdır (Fitch ve diğ., 1998). Literatürde yer alan bir

çalışmada, BAS prosesi, aromatik sülfonatlar ile kirlenmiş bir sanayi bölgesinin sızıntı suyunun arıtılması için kullanılmıştır. Sistem yüksek arıtım kapasitesine ulaşmış, ancak atıksuda bulunan biyolojik olarak yavaş ayrışan ve ayrışamayan organik maddelerin arıtma verimini kısıtladığı görülmüştür (Panizza ve diğ., 2006).

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında aerobik ve anaerobik arıtım yöntemleri birlikte ya da ayrı ayrı kullanılabilir. Azo boyarmaddelerin ortalama % 10'u (maksimum % 30'u) aerobik biyokütle üzerine adsorblanabilir. Azo boyarmadde içeren tekstil atıksularından renk gideriminde, aerobik arıtım etkili değildir; anaerobik olarak renk giderimi, aromatik aminlerin oluşturulması ile sağlanmaktadır. Oluşan aminler, anaerobik parçalanmaya dirençli olabilirler ancak aerobik olarak parçalanmaları mümkündür. Tekstil endüstrisi atıksularından KOİ gideriminde ise anaerobik arıtım kullanılabilir ve aerobik arıtmayla kıyaslandığında, düşük çamur oluşumu ve düşük enerji ihtiyacı gibi avantajlara sahiptir. Anaerobik arıtım % 97 renk giderimi ve % 60 KOİ giderimi sağlarken, aerobik arıtım aromatik aminleri uzaklaştırdığı da düşünülerek % 30 daha fazla KOİ giderimi sağlamaktadır (O'Neill ve diğ., 1999).

Literatürde yer alan başka bir çalışmada topraktan izole edilen bazı bakteri ve mantar suşlarının sülfonlanmış aromatik bileşiklerin varlığındaki aktiviteleri gözlenmiş ve ortamda başka kükürtlü bileşik yoksa söz konusu bileşikler kükürt kaynağı olarak kullandıkları tespit edilmiştir (Steinitz, 1981). Aerobik koşullar altında, bazı aril sülfonatlar karbon ve/veya enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Ancak bu bakteri izolatları oldukça dar substrat aralığına sahiptirler, bundan dolayı farklı sülfonat bileşiklerinin sınırlı oranda ayrıştığı bulunmuştur (Stolz, 1999; Stolz ve diğ., 2001).

2.2.2 Kimyasal ve fotokimyasal arıtılabilirlikleri

Su ve atıksularda bulunan biyolojik ayrışmaya dirençli bileşiklerin çoğu, ozonlama ve İOP ile arıtılabilir (Legrini ve diğ., 1993; Alvares ve diğ., 2001; Zhou ve Smith, 2001; Oppenländer, 2003). Kimyasal madde tüketimi ve enerji sarfıyatı ise İOP'nin dezavantajları arasında sayılabilir. Naftalen sülfonatların arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan İOP; ozonlama, Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto- ve elektro-Fenton, elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal prosesler, iyonlaştırıcı radyasyon,

mikrodalga destekli katalitik ıslak hava oksidasyonu ve heterojen fotokataliz (TiO_2/hv) yöntemleridir (Arslan-Alaton ve diğ., 2010).

2.2.2.1 Naftalen sülfonatların kimyasal arıtılabilirliği

Ozonlama

Sánchez-Polo ve diğ. (2001)'nin naftalen sülfonat olarak 1,3,6-naftalentrissülfonik asiti (NTS) seçerek yürüttüğü ozonlama çalışmasında, belirli giriş NTS konsantrasyonları (5.75×10^{-5} - 1.73×10^{-4} M), pH (2-9) ve sıcaklıklarda (15- 35 °C) ozonlama kinetiği incelenmiş, giriş NTS konsantrasyonundaki artışın tam oksidasyon için gereken sürenin artmasına neden olmadığı, reaksiyon sıcaklığı ve pH'daki artışın ise NTS oksidasyon hızını artırdığı görülmüştür. Ayrıca pH'daki artışın çözeltideki hidroksil radikali konsantrasyonu artırdığı, buna bağlı olarak da oksidasyon hızının arttığı sonucuna varılmıştır. $\text{HO}^\bullet$ tutucu olarak 25 °C, pH 2'de 0.01 M tert-bütül alkol varlığında NTS ve moleküler ozon arasındaki reaksiyon hızı $6.72 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Direkt ozon reaksiyon stokiyometrisi olarak bir mol NTS için bir mol ozon kullanıldığını rapor edilmiş, NTS ile serbest radikal reaksiyonu hız sabiti pH 9'da $3.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Tekstil endüstrisinde ve azo boyarmaddelerde kullanılan naftalen ve benzen sülfonik asitlerin halojenli ve nitro substituentlerden ve aromatik halkaların oluşumundaki esterik etkiden dolayı biyo-ayrışabilirlikleri oldukça zayıftır. Öte yandan ozonlama aromatik halkaları ve çift bağları kırarak biyo-ayrışabilirliği daha yüksek küçük moleküllere parçalamaktadır. Calderara ve diğ. (2001) 1-naftalen, 1,5-naftalen ve 3-nitrobenzen sülfonik asit ile ozonlama kinetik çalışması pH 3'te yürütmüştür ve biyomoleküler hız sabitlerini sırasıyla $252 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $41 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve $22 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulmuştur.

Calderara ve diğ. (2001; 2002) farklı pH değerlerinde (3-9) 20 °C sıcaklıkta 1-naftalen (1-NS), 1,5-naftalen (1,5-NDS) ve 3-nitrobenzen (3-NBS) sülfonik asitlerin ozonla doğrudan ve dolaylı olarak reaksiyonları incelemiş, çalışma sonunda, naftalen bileşiklerinde pH artışıyla oksidasyon hızlarının aniden arttığı, 3-NBS bileşiğinin ise pH'a karşı daha az duyarlı olduğu belirlenmiştir. Dolaylı reaksiyonda pH 3'te 1-NS, 1,5-NDS, ve 3-NBS sülfonik asitlerin giderim verimleri % 2, % 15 ve % 4; pH 9'da % 73, % 84 ve % 48 olarak bulunmuştur.

Chen ve diğ. (2002)'nin yürüttükleri çalışmada 2-naftalensülfonatin (2-NS) ozonlama mekanizması incelenmiş olup; ozon başlangıçta 2-NS'e yönelerek ya ozon 1,2-bağına iki polar halkalı eklenme gerçekleştirir ya da karbon ile ozonun elektrofilik süstitüsüyonu gerçekleşmektedir sonucuna varılmıştır. Ortaya çıkan ara ürünlerin 4-sülfo-o-ftalaldehit, peroksisilik benzensülfonik asit ve 4-sülfooftalaldehitik asit olduğu belirtilmiştir.

Breithaupt ve diğ. (2003) biyolojik olarak ayrışamayan naftalen-1,5-disülfonik asit (NADSA) bileşiği içeren sentetik bir atıksuyun arıtılmasında ozonlama ve biyolojik arıtmanın kombinasyonunu araştırmıştır. Çalışmada, NADSA'nın mineralizasyonu için toplam 1.8 mol O₃, optimum biyodegradasyon için ise 0.8 mol O₃ gerektiği sonucuna varılmıştır.

Ticari olarak büyük öneme sahip bir naftalen sülfonat olan H-asitin (1-amino-8-naftol-3,6-disülfonik asit) oksidasyonunun amaçlandığı bir çalışmada (Swaminathan ve diğ., 2005), H-asitin arıtımı ve renk giderimi üzerinde pH ve ozon dozunun etkisi araştırılmıştır. Etkin renk ve KOİ giderimi için ozonlama pH 11'de yürütülmüştür. 20 g/saat kapasitede ozon jeneratörü ile ozon dozu 4.33 mg/L sağlanarak 30 dk ozonlama reaksiyonu sonunda % 98 renk , % 87 KOİ giderimi elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda H-asite bağlı sülfat gruplarının asetat ve oksalat ara ürünlerini oluşturduğu belirtilmiştir.

Fenton ve elektro-Fenton prosesi

Swaminathan ve diğerleri (2003) yaptıkları çalışmada H-asit ve iki ticari boyanın (Red M 5B ve Blue MR) Fenton prosesiyle mineralizasyonlarını incelemişlerdir. Maksimum ayrışma için optimum koşullar pH=3, Fe²⁺ = 10-25 mg L⁻¹ ve H₂O₂= 400-500 mg L⁻¹ olarak bulunmuştur. 250 mg L⁻¹ H-asit konsantrasyonunda yüksek KOİ giderimleri için temas süresinin 120 dakikaya çıkarılması gerektiğini saptamışlardır.

Panizza ve Cerisola (2001) naftalen- ve antrakinin-sülfonik asit içeren bir endüstriyel atıksuyun, elektro-Fenton prosesi ile arıtılmasını incelemiştir. H₂O₂ reaktifi grafit katotlarda elektrokimyasal indirgeme ile yerinde üretilmiş, Fe²⁺ iyonları ise Fe³⁺'nın katodik indirgenmesi ile oluşturulmuştur. Maksimum KOİ (% 87) ve renk (% 89) giderim verimleri 3 mM Fe²⁺ konsantrasyonunda sağlanmıştır.

Arslan-Alaton ve diğerlerinin (2005) iki azo ve bir antrakinin boyarmadde ile iki boyarmadde yardımcısı içeren sentetik asit boya banyosu atıksuyu ile yapmış olduğu çalışmada, atıksu Fenton reaksiyonu ile ön arıtıma tabi tutulmuştur. 50 °C’ de % 30 KOİ, % 99 renk giderimi sağlanmış, atıksuyun biyolojik arıtmadaki inhibisyon etkisinin tamamen giderildiği belirtilmiştir.

Hsueh ve diğerleri (2005) tarafından yürütülen çalışmada, üç ticari azo boyarmaddenin (Red MX-5B, Reactive Black 5 ve Orange G) düşük demir konsantrasyonlarında ($\leq 10\text{mg/L}$) Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonları ile oksidasyonu incelenmiştir. Proseste hem renk giderimi sağlanmış, hem de çamur oluşumu minimize edilmiştir. Çok düşük demir konsantrasyonunda (1 mg/L) her iki proseste de rengin tamamen giderildiği gözlenmiştir.

Elektrokoagülasyon (EK) prosesi

Daneshvar ve arkadaşları (2004) azo boyarmaddesi içeren sentetik olarak hazırlanmış bir numuneden EK yöntemiyle renk giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada birkaç elektrotlu EK yönteminin basit bir elektrokimyasal pilden çok daha etkili olduğunu ve EK’da tek kutuplu elektrotlarla çift kutuplu elektrotlara göre daha yüksek verimler elde edilebildiği belirlenmiştir. Ayrıca tek kutuplu elektrotlarda seri bağlantının paralel bağlantıdan daha etkin olduğu sonucuna da varılmıştır.

Fernandes ve diğ. (2004) bir monoazo boya olan C. I. Asit Orange 7 (AO7) boyarmaddesinin bor ile kaplanmış elmas anot kullanılan elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile bozulmasını incelemişlerdir. Elektrolit olarak potasyum klorür (KCl) ve sodyum sülfatın (Na_2SO_4) kullanıldığı bu çalışmada; elektrolit konsantrasyonu, giriş boyarmadde konsantrasyonu ve akım yoğunluğu gibi işletme parametrelerinin giderme verimi üzerine etkileri incelenmiş ve bir yukarı akış yataklı reaktör (UASB) çıkışından alınan örneklerdeki renk ve KOİ giderim verimleri belirlenmiştir. Bu çalışmada renk gideriminde elektrolit olarak KCl’ün Na_2SO_4 nazaran çok daha etkili olduğu saptanmıştır.

Elektrokimyasal yöntemler

Panizza ve diğ. (2000) naftalen- ve antrakinin-sülfonik asit içeren gerçek kimyasal atıksuyun doğrudan ve dolaylı elektrokimyasal oksidasyon ile arıtımını incelemiştir.

Üç tip anotun (Ti/Pt, Ti-Ru-Sn-SbO₂ ve karbon) kullanıldığı çalışmada, doğrudan elektroliz ile organik maddelerin küçük bir kısmı oksitlenirken, dolaylı proses ile klorür oksidasyonuna bağlı hipoklorit oluşumunun sonucu olarak mineralizasyon sağlanmıştır. Panizza ve diğ. (2006) tarafından yürütülen bir diğer çalışmada, bölünmemiş akış hücresi, biyofilm-hava köprüsü süspansiyon (BAS) reaktörü ile birleştirilmiş ve NS (Naftalen-1,5-disülfonik asit ve 2-hidroksinaftalen-3,6,8-trisülfonik asit) içeren sanayi bölgesi sızıntı suyunun elektrokimyasal oksidasyon ile giderimi araştırılmıştır. Çalışma sonunda, naftalen sülfonatlar tamamen mineralize olmuştur.

Diğer bir çalışmada, platin yada titanyum kaplı TiO₂/RuO₂ anot ve platin katot kullanılarak 1-Aminonaftalen-3,6-disülfonik asit (ANDS) arıtımı araştırılmış, Socha ve diğ. (2005) ANDS oksidasyonu ile TOK parametresinin % 18, KOİ'nin ise % 36 azaltılabileceğini bulmuşlardır.

Mikroalg-destekli katalitik ıslak hava oksidasyonu

Zhang ve diğ. (2006) 3000 mg L⁻¹ konsantrasyonunda ve aktif karbon (AC) katalizörlüğünde, H-asit'in mikroalg-destekli katalitik ıslak hava oksidasyonunu (MW/CWAO) araştırmışlar ve optimum koşullarda (MW gücü: 800 W, AC dozu: 10 g/L, hava debisi: 0.5 L/dk) 20 dk sonunda % 93, 60 dk sonunda % 84 H-asit ve TOK giderimi sağlanmıştır.

İyonlaştırıcı radyasyon

Pálfi ve diğ. (2007), H-asit ve türevinin (4-hidroksinaftalen-2,7-disülfonik asit) yüksek-enerjili radyasyonu ile başlatılmış oksidasyon mekanizmasını araştırmış, suyun radyolizi ile H-asit ve türevinin yüksek verimle parçalanabileceği bulunmuştur. Radyolitik parçalanmanın ilk adımı olarak, yüksek irradyasyon dozlarında hidroksillenmiş moleküller ve kinon türü bileşikler meydana gelmiştir.

2.2.2.2 Naftalen sülfonatların fotokimyasal arıtılabilirliği

UV-C prosesi (UV-C fotolizi)

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

sonucu parçalanmalarını araştırmışlardır. Fotoliz deneyleri pH 7’de, 25.0 ± 0.2 °C’de ve 25 µM NS, NDS ve NTS konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar ışığında naftalensülfonik asitlerin 254 nm’de UV-C ışması ile foto ayrışabilirlikleri etkin olmadığı belirtilmiştir. Kuantum verimleri (Φ) sıfıra yakın olduğu ve orta basınçlı UV lamba kullanılan deneylerde aromatik halkalarda sülfonik grup sayısının artışıyla foto ayrışabilirlik hızlarının düştüğü ve NS, NDS ve NTS için Φ değerlerinin sırasıyla 0.019, 0.008 ve 0.002 olarak bulunduğu belirtilmiştir.

H₂O₂/UV-C prosesi

Arslan-Alaton ve diğerleri (2009) yaptıkları çalışmada H₂O₂/UV-C prosesi ile dört ticari NS (H-asit, K-asit, J-asit, Parabaz) sulu çözeltisinin arıtımını incelemişlerdir. Fotoayrışabilirlik kinetiği yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC) ile yapılan ölçümlerle gözlenen ana madde konsantrasyonundaki değişim ve kollektif çevresel parametreler olan KOİ ve TOK değişimleri incelenerek takip edilmiştir. H₂O₂/UV-C arıtım verimi kütle spektrometriyle tayin edilen ara ürünlerin oluşumu H₂O₂ tüketim hızına bağlı olarak da değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda özellikle K-asitin fotokimyasal ayrışmaya eğilim gösterdiği anlaşılmaktadır. En yüksek arıtma verimleri ve reaksiyon kinetikleri Parabaz maddesinde gözlenmiştir.

Heterojen fotokataliz (TiO₂/UV)

Sun ve diğerleri (2008) çalışmalarında birleşik fotokataliz ve ozonlama prosesinde H-asit giderim verimini artırmayı hedeflemişlerdir. TiO₂/UV-A and O₃ kombinasyonu bir sistem kullanıldığında sinerjistik etkiyle KOİ gideriminin % 73’e yükseldiği görülmüştür. KOİ giderim hızının artan ozon dozuyla arttığı, pH’dan ise daha az etkilendiği gözlemlenmiştir.

Yu ve diğ. (1998), H-asitin fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile (TiO₂/UV-A) arıtılabilirliğini incelemişlerdir. 50 mg/L’lik başlangıç konsantrasyonuna sahip olan çözeltiler, farklı yarı iletkenler ve 30 W gücündeki düşük cıva lambalarıyla (UV-A ışık kaynağı) oksidasyona sokularak en uygun iletken olarak 3 g/L ile TiO₂ bulunmuştur. Bu koşullarda H-asit için fotokatalitik oksidasyon verimi, 5 saat sonunda % 90 olarak elde edilmiştir. Çalışmada başlangıç pH değerinin 2-4 ve 8.5-10 arasında arttıkça oksidasyonun daha hızlı gerçekleştiği ancak kirletici giderme

verimini etkilemediği belirlenmiştir. Bu nedenle bu proses için arıtma öncesinde pH ayarının gerekmediği sonucuna varılmıştır.

Socha ve diğ. (2006), H-asit'in $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ kaplı titanyum ve platin elektrotlar kullanılarak foto-elektrokimyasal arıtımı üzerine çalışmışlardır. Belirli şartlar altında (anot: $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, elektrolit hacmi: 60 mL, sıcaklık: 70 °C, akım yoğunluğu: 0.02 A cm^2 , elektroliz süresi: 4 sa, λ : 254 nm (8 UV-C lambası), H-asit, TOK ve KOİ giderimleri % 88, % 45 ve % 26 olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal ve fotokimyasal oksidasyon proseslerinin eş zamanlı uygulanması ile TOK giderme verimi % 49'a, KOİ giderme verimi % 68'e yükselmiştir.

Foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri prosesi

Arslan-Alaton ve diğ. (2010a) tarafından H-asit'in (1-amino-8- hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit) sulu çözeltisinin foto-Fenton benzeri İOP ile arıtılabilirliği yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılarak optimize edilmiş, proses bağımsız değişkenleri olan başlangıç KOİ ve H_2O_2 konsantrasyonunun Hasitin oksidasyonunda ve mineralizasyonunda önemli bir rol oynadığı, Fe^{3+} konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin ise prosesi daha az etkilediği görülmüştür. Çalışma sonunda, H-asit tamamen giderilirken (5-6 dk), % 78 KOİ (20 dk) ve % 65 TOK (30 dk) giderimi sağlanmış, uygulanan fotokatalitik oksidasyon sistemi ile refrakter endüstriyel organik kirleticilerin yüksek verimde arıtılabildiği sonucuna varılmıştır. Heterotrof biyokütle ile yürütülen aktif çamur inhibisyon deneyleri ile, optimum reaksiyon koşullarında foto-Fenton arıtımının zehirli oksidasyon ürünleri oluşturmadığı görülmüştür.

Ayten ve diğ. (2011) H-asitin foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) İOP ile arıtılabilirliğini incelemiş, Başlangıç KOİ konsantrasyonu 450 mg/L olan sentetik H-asit çözeltisinde % 82 KOİ, % 51 TOK giderimi sağlanmıştır (pH = 5; Fe^{3+} = 1.5 mM; H_2O_2 = 35 mM; reaksiyon süresi = 24 dk). Kısmi oksidasyonun hedeflenmesi durumunda (pH = 5.0; Fe^{3+} = 1.0 mM; H_2O_2 = 40 mM; reaksiyon süresi = 12 dk), aynı başlangıç KOİ konsantrasyonunda KOİ ve TOK parametrelerinde sırasıyla % 67 ve % 44 giderme verimi sağlanmıştır. Aktif çamur inhibisyon deneyleri ile, foto-Fenton oksidasyonu süresince toksik ileri oksidasyon ürünleri oluşmadığı kanıtlanmıştır.

Naftalen sülfonatların gideriminde, homojen foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri proseslerinin kullanımı ile yüksek verimler elde edilebilmektedir. Buna rağmen, literatürde NS'ın foto-Fenton prosesleri kullanılarak arıtılabilirliğinin araştırıldığı başka bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.3 İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yıllarda, artan çevresel kirlenmeye bağlı olarak, çevre ve insan sağlığına duyarlılığın artması ile, çevresel düzenlemelere ilişkin katı kurallar getirilmeye ve uygulanmaya başlanmıştır. Bu kurallara daha az maliyetle uyabilmek için geliştirilen ileri arıtım teknolojileri, İOP olarak tanımlanmaktadır (Oppenländer, 2003; Erdinç 2006).

Bununla beraber geleneksel arıtma yöntemleri atıksularda bulunan toksik ve dirençli kirleticilerin gideriminde ve deşarj standartlarına ulaşmada yetersiz kalmakta, artan maliyetler endüstrileri geri kazanım ve tekrar kullanım gibi ileri arıtma teknolojilerinin ihtiyaç duyulduğu su yönetimi yaklaşımlarına yönelmektedir. Fizikokimyasal arıtma proseslerinin çoğu (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, vb.) yüksek arıtma verimine sahip olmasına rağmen, kirleticileri gidermeden bir ortamdan diğer bir ortama transfer ederek bertaraf edilmesi gereken atık oluşturdıklarından tercih edilmezler (Çatalkaya ve diğ., 2004). Biyolojik prosesler ise toksik ve dirençli kirleticilerin gideriminde yetersiz kalmakta, boyarmaddelerin anaerobik parçalanması sonucunda toksik ve kanserojen aromatik aminler oluşabilmektedir. Bütün bu sebeplerden dolayı, arıtma yöntemleri arasında daha az maliyetli ve uygulanabilirlik açısından daha avantajlı, daha az işletme problemine sahip ve daha yüksek arıtma verimi sağlayan İOP, son yıllarda toksik ve organik yapıda maddeler içeren endüstriyel atıksuların arıtımında ön plana çıkmıştır (EPA, 1998; Gogate ve Pandit, 2004).

İOP, sudaki zararlı bileşiklerin ya kısmi oksidasyon ile daha az toksik ve biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen ara ve/veya son ürünlere dönüşmesini ya da tam mineralizasyonunu sağlamaktadır. Buna ek olarak İOP, oksidasyon son ürünlerinin birikimini engelleyecek şekilde çok geniş aralıktaki mikrokirleticilerin mineralizasyona uğramasını sağlamaktadır (Rivas ve diğ. 2008).

2.3.1 Genel prensipler

İOP, yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin ($\text{HO}^\bullet$, oksidasyon potansiyeli=2.8 eV) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Masten ve Davies, 1994; Esplugas ve diğ., 1994; EPA, 1998). Hidroksil radikalleri seçici olmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğrayarak, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır. Reaksiyon son ürünleri toksik niteliğe sahip olmadıkça organik kirleticinin tam mineralizasyonu gerekmemektedir (Buxton ve diğ., 1988; Legrini ve diğ., 1993; EPA, 1998; Çokay ve Şengül, 2006).

Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (EPA,1998).

Oksidan	Oksidasyon potansiyeli (eV)
$\text{HO}^\bullet$	2.8*
$\text{SO}_4^{\bullet-}$	2.6**
$\text{O}(^1\text{D})$	2.42
O_3	2.1
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2.0
$\text{HO}_2^\bullet$	1.9
H_2O_2	1.8
MnO_4^-	1.7
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1.6
Cl_2	1.4
O_2	1.2

*bazı kaynaklara göre 3.2 eV

**bazı kaynaklara göre 2.4 eV

Reaksiyon kinetiği genellikle hidroksil radikallerinin ve okside olan türlerin konsantrasyonuna bağlı olarak birinci derecedendir. Hız sabitleri 10^8 – 10^{11} $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ aralığında, $\text{HO}^\bullet$ konsantrasyonu 10^{-10} ve 10^{-12} mol L^{-1} aralığında değişmektedir (Glaze ve Kang, 1989).

$\text{HO}^\bullet$, organik ve inorganik kirleticilerin çoğu ile mertebeleri 10^7 – 10^{11} $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ arasında değişen ikinci dereceden (biomoleküler) hız sabitleri ile radikal rekombinasyonu, ayrılma, katılma ve elektron transferi tepkimelerine girer. Bunlara istisna olarak alkanlar, klorlu alkanlar, klorlu alkenler ve poliklorlanmış difeniller verilebilir.

Çizelge 2.2’de, bazı organik ve inorganik bileşiklerin HO• ile 2. dereceden hız sabitleri ($k_{HO\bullet,B}$) verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Bazı organik ve inorganik bileşiklerin (B) HO• ile 2. dereceden (bimoleküler) hız sabitleri ($k_{HO\bullet,B}$) (EPA, 1998).

Bileşik	$k_{HO\bullet,B} (M^{-1} s^{-1}) \times 10^9$
Asetik asit	0.016
Benzen	7.8
Naftalen	5.0
Fenol	6.6
Metanol	0.97
Formik Asit	0.13
Trikloretilen	4.2
Vinil klorür	12.0
Bikarbonat	0.0085
Karbonat	0.36
Klorür	0.11

Biyolojik olarak ayrışamayan, çoğunlukla toksik ve/veya inert kirleticilerin oksidasyonu için gerekli hidroksil radikali, fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan (kimyasal) yollarla üretilir. Fotokimyasal yolla HO• oluşumu, oksidanların (H₂O₂, O₃ vb.) UV ışığı ile bir araya gelmesiyle gerçekleşmektedir (Legrini ve diğ., 1993).

Bu proseslerin en önemli özelliği, bazı düşük konsantrasyonlardaki kirleticilerin tam mineralizasyonunu kısa sürelerde sağlayabilmeleri, endüstriyel atıksuların toksisitesini azaltabilmeleri ve biyolojik ayrışabilirliklerini arttırmalarıdır (Ledacowicz ve Gonera, 1998). Ancak bazı durumlarda organik asitler gibi refrakter karakterdeki kirleticilerin gideriminde (oksidasyonunda) HO• ile oksidasyon yetersiz kalabilmektedir. HO•’ne alternatif olarak, organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyona girebilen, sülfat radikali (SO₄•⁻, oksidasyon potansiyeli=2.6 eV) gibi oksidasyon potansiyeli yüksek olan başka radikallerin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır (Goldstein ve diğ., 1994; Anipsitakis ve Dionysiou, 2003; De Laat ve Le, 2005; Anipsitakis ve diğ., 2006).

İOP’nin en önemli avantaj ve dezavantajları ise Çizelge 2.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 : İleri oksidasyon proseslerinin başlıca avantajları ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
• Kuvvetli oksitleyici olan HO• oluşumu • Kısa arıtım süreleri • Uygulama sırasında gaz emisyonu oluşmaması • İlk yatırım maliyeti düşük, küçük hacimli reaktörler • Birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için uygulanabilir • Atık çamur oluşumu azdır (Fenton) veya yoktur • Sudaki kirletici parametrelerin değişimine karşı esneklik • Atıksuların toksisitelerini azaltıp, biyolojik arıtılabilirliğini artırması	• Hidroksil radikallerinin (HO•) seçici olmaması • Atıksu içeriğinde bulunan inorganik ve organik bileşiklerin radikal tutucu etkisi • pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, oksidan konsantrasyonu kontrolü gerekliliği • Fotokimyasal İOP'nin bulanıklıktan olumsuz yönde etkilenmesi • KOİ ≤ 1000 mg/L için etkin • Yüksek işletim maliyetleri (elektrik enerjisi tüketimi, pahalı oksidanların kullanımı) • Reaktif kimyasal maddelerin (ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. İOP, farklı moleküler yapıdaki birçok organik ve inorganik kirletici ve yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip (<1000 mg/L) atıksular için oldukça etkindir. Ayrıca İOP sayesinde arıtım süresi oldukça kısalmakta, proses genelde dakikalar mertebesinde, en fazla birkaç saatte tamamlanabilmektedir. İOP'nin en önemli avantajları, hidroksil radikallerinin oluşumu ile toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmeleridir. Yüksek hızlarda ve kısa arıtma sürelerinde gerçekleşen reaksiyonlar için gereken reaktör haciminin küçük olması söz konusu proseslerin avantajları arasında yer alır.

İOP'nin dezavantajları arasında, oksidanın seçici olmayışı ve bu sayede hidroksil radikallerinin hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, hedeflenen kirleticilerin yanında hedeflenmeyen diğer organiklerin de oksitlenmesine neden olması sayılabilir (CCOT, 1995). UV ışığı ile gerçekleştirilen İOP'nin en önemli sorunlarından biri ise UV lambasının yüksek düzeyde elektrik enerjisi gereksiniminin işletme masraflarının artmasına neden

olmasıdır. Bu nedenle reaksiyon süresinin en aza indirilmesi ve ayrıca diğer reaksiyon koşullarının da (pH, katalizör ilavesi ve konsantrasyonu, kirletici/oksidan madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir (Çokay ve Şengül, 2006).

2.3.2 Türleri

Hidroksil radikalleri; O_3 , H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 , vakum ultraviyole (VUV) fotolizi, O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, Fenton prosesi (Fe^{2+}/H_2O_2), Fenton benzeri prosesi (Fe^{3+}/H_2O_2), foto-Fenton prosesi ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$), foto-Fenton benzeri prosesi ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$), sonokimyasal oksidasyon (ultrason/ H_2O_2 , ultrason/ O_3 vb.), fotokataliz prosesi (TiO_2/UV) gibi kombine ileri oksidasyon prosesleri ile oluşturulabilirler. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan UV ışığı türleri; UV-A (yakın-UV) ve UV-C'dir (EPA, 1998). Tablo 2.4 su ve atıksu arıtımında en yaygın kullanılan İOP'ni göstermektedir.

Çizelge 2.4 : Su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan İOP (Parsons ve Williams, 2004).

Kimyasal prosesler	Fotokimyasal prosesler
• Ozonlama • O_3/OH^- • O_3/H_2O_2 • O_3/Mn^{2+} • O_3/Fe^{2+} • Sonoliz • Fenton, Feton benzeri • H_2O_2/Sonoliz, O_3/Sonoliz, • Fenton/Sonoliz • Elektrokimyasal oksidasyon • İyonlaştırıcı radyasyon • Elektron-beam radyasyonu • Islak su oksidasyonu • Süper kritik su oksidasyonu • Islak hava oksidasyonu	• Doğrudan UV fotolizi • UV-C prosesleri ($O_3/UV-C$, $O_3/H_2O_2/UV-C$, $H_2O_2/UV-C$) • O_3/UV • $H_2O_2/O_3/UV$ • Sonoliz /UV • Vakum UV (VUV) fotolizi • Foto-Fenton, foto-Fenton benzeri • Heterojen Fotokataliz (UV-A/TiO_2, CdS, vb yarı iletkenler ile) • Sonofotokataliz ($Sonoliz/TiO_2/UV$)

K-asit ve naftalen sülfonatlara uygulanan başlıca İOP; ozonlama, fenton prosesi, foto-fenton prosesi, elektro-fenton prosesi, genellikle boron ile doplanmış elmas anod ve paslanmaz çelik katodun kullanıldığı elektrokimyasal arıtma yöntemleri, süspanse edilmiş TiO_2 ile heterojen fotokataliz ve sabit film yataklı TiO_2 ile heterojen fotokatalizdir (Sanchez-Polo ve diğ., 2001; Panizza ve diğ., 2006).

2.3.2.1 Kimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Ozonlama

Ozonun yüksek kimyasal enerjisi, onun parçalanabilirliğinin bir sonucudur. Ozonun parçalanması, pH, sıcaklık, ortamdaki organik ve inorganik bileşiklerin konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur (Wang ve diğ., 2003). Ozonlamanın asıl amacı dezenfeksiyon olsa da, biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşiklerin arıtımında ve endüstriyel atıksuların ön oksidasyonu amacı ile de ozonlama prosesi kullanılmaktadır (Glaze ve diğ., 1987).

Ozon çözeltilerde, suda çözünmüş olan organik bileşiklerle doğrudan ya da HO[•] gibi serbest radikallerle dolaylı olarak reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyonlar, farklı oksidasyon ürünleri oluşturmaktadır ve farklı tipte kinetiklerle kontrol edilmektedirler. Doğrudan ozonlamada pH<4'te ve pH 4-9 aralığında her iki mekanizma, pH>9'un üzerindeki değerlerde ise radikal oluşumu ile oksidasyon mekanizması gerçekleşmektedir (Staehelin ve Hoigné, 1985).

H₂O₂/O₃

H₂O₂/O₃ sisteminde H₂O₂, HO[•] radikali oluşumunu geliştirmek amacıyla ozonla birleşir. Ozonun H₂O₂ ile reaksiyonu, HO[•] radikallerinin oluşumuyla sonuçlanan zincirleme reaksiyonları başlatır (Denklem 2.1). Bütün reaksiyon ise Denklem 2.2'de verilmiştir. Konjuge baz olan H₂O₂ (HO₂⁻; pKa = 11.8), hidroksil radikali oluşumu ile ozonun parçalanmasını sağlamaktadır (Arslan-Alaton, 2003).



Islak hava oksidasyonu

Islak hava oksidasyonu (Wet Air Oxidation), oksidan olarak hava ya da saf oksijenin kullanıldığı, yüksek sıcaklıklarda (100-350 °C) ve 0.5-20 MPa basınç aralığında organik maddenin sulu fazdaki oksidasyonudur. Islak hava oksidasyonu prosesinde, yüksek sıcaklık ve basınç, çözünmüş oksijen konsantrasyonunu artırarak, oksidasyon hızının artmasını sağlar (Kuşvuran ve diğ., 2004).

Süperkritik su oksidasyonu

Süperkritik su oksidasyonu, karışımın kritik noktalarının üzerinde, sulu ortamda gerçekleşen termal oksidasyon prosesidir. Saf su için bu noktalar, 374 °C ve 22.1 MPa'dır. Belirtilen şartlar altında su, düşük polariteli gibi davranır. Moleküler oksijen ile bazı organik bileşikler birbirleriyle karışabilir durumdadır. Süperkritik su oksidasyonu, tekstil boyaları içeren atıksular gibi çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılmasında etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu proseste, reaksiyon süresi genelde birkaç dakikadır. Ancak, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmesi nedeniyle oldukça pahalı bir teknolojidir (Söğüt ve Akgün, 2007; Matsumura ve diğ., 2002). Reaktör korozyonu ve tuz oluşumu, bu prosesin endüstriyel alanda kullanımını kısıtlayan temel problemlerdir (Kritzer ve Dinjus, 2001).

Fenton

Fe^{2+} ve H_2O_2 'in ışıksız ortamdaki reaksiyonu Fenton reaksiyonu olarak adlandırılır ve ilk olarak 1894 yılında Fenton tarafından uygulanmıştır. Bundan 40 yıl sonra, Haber-Weiss (1934) Fenton reaksiyonunda etkili oksidatif maddenin hidroksil radikali olduğunu meydana çıkarmış ve mekanizmayı bu şekilde kabul edilir hale getirmiştir.

Fenton prosesi, asidik şartlarda hidroksil radikallerinin oluşturulduğu, homojen katalitik oksidasyon prosesidir (Walling, 1975; Barbeni ve diğ., 1987).

Asidik sulu çözeltide, Fe^{2+} ve H_2O_2 'in reaksiyonu sonucu, Fe^{2+} iyonu Fe^{3+} 'e yükseltgenir ve yüksek derecede reaktif olan hidroksil radikalini oluşturur. Reaksiyon ışık etkisi olmadan, kendiliğinden gerçekleşir:



Fe^{2+} , hidrojen peroksitin katalitik ayrışması sonucu oluşan $HO^{\bullet}$ ile de reaksiyona girerek Fe^{3+} iyonunu oluşturur:



Oluşan radikaller, çözeltide bulunan organik bileşikler ile de reaksiyona girerek oksitlenmiş ürünler meydana getirir (Denklem 2.6) (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997):



Seçici olmayan $\text{HO}^\bullet$, biyolojik olarak zor parçalananlar (boyarmaddeler, pestisitler vb.) da dahil olmak üzere birçok organik bileşik ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek, H^+ koparıp doymamış $\text{C}=\text{C}$ bağlarına ekleyerek organik bileşikleri parçalar (Huang ve diğ., 2007; Lucas ve Peres, 2007).

Fenton oksidasyonu, zehirli ve biyolojik arıtmayı inhibe eden atıksuların oksidasyonu için uygun ve etkili bir yöntemdir. Buna ek olarak, Fe zehirli olmayan ve koagülasyon ile kolayca ayrılabilen bir elementtir; H_2O_2 ise sonsuz çözünürlükte, kullanımı kolay, çevresel açıdan güvenli ve genellikle ayrışma sırasında tükenen bir oksidandır (Carneiro ve diğ., 2007).

Fenton prosesi asidik şartlarda ($\text{pH} = 2-5$), 2.8-3.0 optimum pH aralığında gerçekleşir (Pignatello, 1992). Bazı durumlarda çözelti pH'sının yüksek olması ve prosesin gerçekleşmesi için reaksiyon ortamının asidik hale getirilmesinin gerekmesi, Fenton prosesinin pratikte uygulanabilirliğini kısıtlar. Bunun yanı sıra, reaksiyon sonunda ayrıca arıtılması gereken fazla miktarda demir çökeltisi oluşur (Jeong and Yoon, 2005).

Birçok organik kirletici Fenton prosesi ile arıtılabilmesine rağmen, kirleticilerin bir kısmının tam mineralizasyonu gerçekleşmez ve oksitlenmeye direnç gösteren yan ürünler meydana gelir. Bu durum, ara ürünlerin Fe^{3+} ile kompleks oluşturması ya da $\text{HO}^\bullet$ tüketen bazı reaksiyonların gerçekleşmesinin sonucudur (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).

Fenton benzeri

Dışarıdan Fe^{3+} eklendiğinde H_2O_2 bozunması hız kazanır ve bu durumda oluşan reaksiyon Fenton benzeri reaksiyon olarak bilinir.



Bu reaksiyon sırasında Fe^{2+} oluşur ve katalitik reaksiyon mekanizması ortamdaki yüksek oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikali konsantrasyonu artırır (Nunez ve diğ., 2007; Emilio ve diğ., 2002; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).



H_2O_2 'nin başlangıç bozunma hızı ve organik kirleticinin oksitlenme hızı $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ kullanıldığında, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ kullanıldığındaki hızlara göre daha yavaştır. Çünkü ferrik iyonunun reaktivitesi hidrojen peroksit'e kıyasla daha düşüktür. Fenton benzeri reaksiyonun ilk aşamasında oluşan hidroperoksil radikali ($\text{HO}_2^\bullet$), organik maddenin oksitlenmesi açısından daha yavaş ve seçicidir. Fakat reaksiyonun sonunda her ikisi için de aynı oksitleme hızı ve verimi elde edilmektedir (Perez ve diğ., 2002; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997; Pignatello, 1992).

Demir bazlı ileri oksidasyon proseslerinde ferrik iyonu ile H_2O_2 arasındaki yavaş katalitik reaksiyonların hız sınırlayıcı basamak olduğu görülmektedir. Fenton reaksiyonu ile pek çok kirleticinin oksidasyonu aynı zamanda Fenton benzeri prosesi olarak görülmektedir. Başka bir ifadeyle, aşırı H_2O_2 kullanılan Fenton prosesi, Fenton benzeri prosesidir.

Fenton benzeri prosesi optimum pH değeri 2.8-3 olmak üzere asidik pH koşullarında etkilidir (Pignatello, 1992). Prosesin en belirgin dezavantajı Fenton prosesi ile aynıdır: pH aralığının sınırlayıcı faktör olması ve reaksiyon sonunda aşırı çamur oluşumu. Fenton benzeri proste % 40-60 civarında mineralizasyonun mümkün

olduğu rapor edilmiştir. Bu durum Fenton benzeri proseste kullanılan demir, H_2O_2 miktarı ve çözelti sıcaklığına da bağlı olmak üzere aynıdır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997). Fenton prosesi ile etkin bir şekilde hidroksil radikali oluşturulmasına rağmen, Fenton benzeri prosesi ile boya oksidasyonunu konu alan birkaç çalışma rapor edilmiştir.

2.3.2.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Fotokimyasal İOP'nin gerçekleşmesi için iki parametre gerekmektedir; bu parametreler ışık ve radikal oluşturan maddedir. Fotokimyasal oksidasyon 100-1000 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. Dalga boyu 100 nm'den düşük olan fotonların enerjisi radyasyon ve iyonizasyona sebep olacak kadar fazla, dalga boyu 1000 nm'den büyük olan fotonların enerjisi ise kimyasal değişime neden olmayacak kadar düşüktür (Bolton, 2001; Kılıç ve Kestioğlu, 2008). Fotonların dalga boyu sınırları ve spesifik olarak adlandırılan bantlar Çizelge 2.5'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.5 : Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton, 2001).

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})	Enerji Aralığı (kJ/einstein)
Yakın -IR	700-1000	10000-14286	120-171
Görünür Işık	400-700	14286-25000	171-299
UV			
UV-A	315-400	25000-31746	299-380
UV-B	280-315	31746-35714	380-427
UV-C	200-280	35714-50000	427-598
Vakum-UV(VUV)	100-200	50000-100000	598-1196

Fotokimyasal İOP'nde oksidasyon için elektromagnetik spektrumun doğal bir bileşeni olan UV ışık kullanılmaktadır. UV ve yakın UV, Çizelge 2.5'te görüldüğü gibi, görünür ışıktan düşük dalga boyu aralığındadır ($\lambda = 100-400$ nm). Çevresel uygulamalarda, ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan UV ışığı türleri; UV-A ve UV-C'dir (EPA, 1998). Fakat bazı fotokimyasal prosesler 500 nm'ye kadar olan ışığı absorbe edebilmektedirler. Foto-Fenton heterojen fotokatalitik prosesleri ise 580 nm'ye kadar ışığı kullanabilmektedirler (Baycan ve Akten, 2007).

Çizelge 2.6'da elektromanyetik spektrumun farklı dalga boylarındaki enerji seviyeleri ve meydana gelebilecek reaksiyonlar görülmektedir.

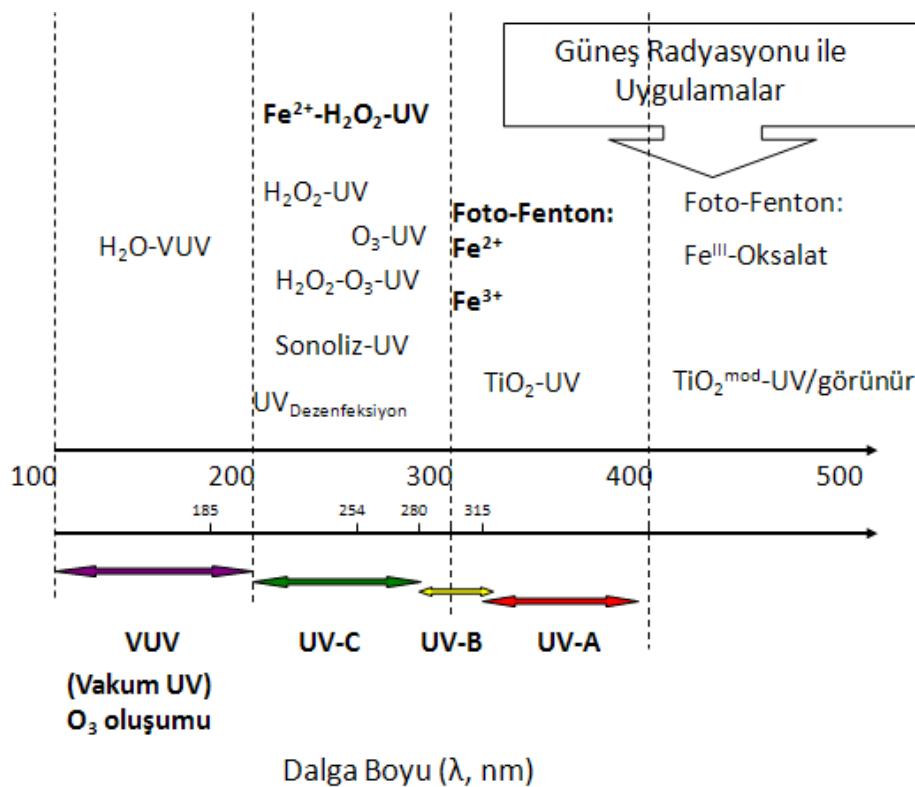
Çizelge 2.6 : Elektromanyetik spektrumun farklı dalga boylarında enerji seviyeleri ve meydana gelebilecek reaksiyonlar (EPA, 1998)

Dalga Boyu (nm)	Elektromanyetik Spektrum	Absorplanan Enerji (kcal/einstein*)	Absorplanan Enerjinin Sebep Olduğu Değişiklik
200	UV-C	143	Halojenli alifatiklerin fotolizi**
250	UV-B	114.4	Halojenli alifatiklerin fotolizi**
300	UV-A	95.8	Halojenli aromatiklerin fotolizi**
350	Yakın UV	81.2	Halojenli aromatiklerin fotolizi**
400	Görünür Spektrum	71.5	Elektronik tranzisyonlar
500	Görünür Spektrum	57.2	Elektronik tranzisyonlar
600	Görünür Spektrum	49.7	Elektronik tranzisyonlar
700	Görünür Spektrum	40.9	Elektronik tranzisyonlar
1000	Kızılötesi (IR)	28.6	Nükleer migrasyon
10000	Kızılötesi (IR)	2.86	Nükleer migrasyon
10 ⁹	Mikrodalga	0,03 – 0,0003	Elektron spin

*1 einstein = 1 mol foton = $6.22 \cdot 10^{23}$ foton

** (genel olarak) elektron orbital hareketleri

Şekil 2.1’de fotokimyasal İOP, gerçekleştirildiği dalga boylarına göre şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Gerçekleştiği dalga boyuna göre fotokimyasal İOP (Akin, 2009).

UV fotolizi

Doğrudan UV fotolizi, kirleticilerin parçalanması amacıyla uygulanan ilk fotokimyasal yöntem olarak bilinmekte; klorlu veya nitratlı aromatiklerin, fenollerin, halojenli alifatiklerin ve suda bulunan diğer tehlikeli atıkların giderilmesi için kullanılabilir. Sistemin etkinliği, HO• radikal oluşumu gerçekleşen sistemlere göre daha düşük olmakla birlikte, radikal reaksiyonlarının çok yavaş gerçekleştiği durumlarda, UV fotolizi önemli olabilmektedir.

Doğrudan UV fotolizin uygulanabilirliği kısıtlıdır; sadece vakum ultraviyole fotolizinde (VUV), $\lambda < 185$ nm veya UV ışığı: $\lambda > 200$ nm aralığında fotokimyasal parçalanma gerçekleşebilmektedir (Prousek, 1996).

VUV fotolizi

VUV, güçlü derecede ışıınımı absorbe edebilen havayı içinde bulunduran, ultraviyole spektral alanından oluşmaktadır. VUV alanındaki hareket, kimyasal bağların homolizindeki pek çok duruma olanak sağlar (Legrini ve diğ., 1993).

VUV fotolizi, 190 nanometreden daha düşük dalga boyunda UV ışığı kullanılarak suyun fotoliziyle gerçekleşir. Bu proses, suyun fotolizi ile HO• ve H radikali (H•) üretilmesi esasına dayanmaktadır (Prousek, 1995). VUV fotolizi, suyun fotoliziyle gerçekleşmektedir.



VUV prosesi, sudaki kirleticilerin HO• ile yükseltgenmesi ve H• ile indirgenmesinin, nem oranı yüksek ortamlarda gerçekleşmesi ile yürütülmektedir. Ancak ticari boyutta VUV fotoliz uygulamaları bulunmamaktadır (EPA, 1998).

Bunun yanı sıra hedef maddenin fotohomolizi için de suyun VUV fotolizi kullanılır ve maddeyi parçalamak veya çözmek için saldırıda bulunan hidroksil radikalleri yüksek verimlilikte üretilir (Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

Ozonun UV fotolizi (O₃/UV)

UV spektrumunda fotonlar, su varlığında ozonu oksijen ve hidrojen peroksit parçalarlar. Daha sonra H₂O₂, UV ışığı ya da ozonla reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturur. Organik moleküllerin oksidasyonu, hidroksil radikalleri ile reaksiyonuna bağlı olarak gerçekleşir. Genelde kullanılan dalga boyu ozonun maksimum absorpsiyon veriminin olduğu 254 nm'dir (EPA, 1998). Ozonun 254 nm'deki ekstinksiyon (molar absorpsiyon) katsayısı 3300 L mol⁻¹ cm⁻¹ iken, H₂O₂'in ekstinksiyon katsayısı 19.6 L mol⁻¹ cm⁻¹'dir. Bu sistem HO• üretmek ve organik maddeleri oksitlemek amacıyla üç bileşen içerir; UV radyasyonu, O₃ ve H₂O₂. Bu ileri oksidasyon yöntemi, ozonun fotolizi ile başlar (Peyton and Glaze, 1988).

O₃/UV proseslerinin kombinasyonun kullanıldığı sistemlerde, sadece ozon ve sadece UV'nin kullanıldığı koşullardan daha fazla giderim verimi elde edilmektedir.



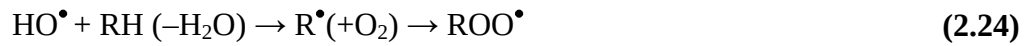
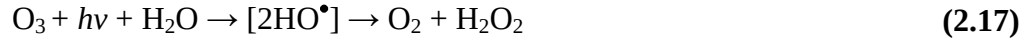
O₃/UV-C ve O₃/H₂O₂/UV-C

O₃/UV-C prosesi, ozonla giderilemeyen organik kirleticilerin etkili şekilde giderimi için sıkça uygulanan bir İOP türüdür. Diğer HO• radikali üreten degradasyon proseslerinin tersine, O₃/UV-C prosesiyle birçok organik bileşiğin oksitlenmesi mümkündür. Proses kesikli veya sürekli olarak işletilebilmekte ve sürekli izleme gerektirmemektedir. Ancak, O₃'ün H₂O₂'in tersine sudaki düşük çözünürlüğü ve taşınmasındaki kısıtlamalar prosesin dezavantajlarıdır (Legrini, 1993).

O₃/UV-C prosesi esnasında, UV-C fotonlarının kullanımı ozon moleküllerini aktive etmekte ve bu proses sonucunda hidroksil radikalleri meydana gelmektedir (Zhou ve Smith 2002). Bu proses organik maddelerin giderimi için uzun zamandır kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden biridir. Bu prosesin uygulama alanının yayılmasında ozonun su arıtımında kullanımı oldukça etkili olmuştur (Prousek, 1995).

Ozon moleküllerinin absorpsiyonu 253.7 nm dalga boyunda maksimum olduğu için, ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kolla sarılmış orta basınçlı, 200-280 nm dalga boyunda UV ışık üreten civa lambalar kullanılmaktadır (Kılıç ve Kestioğlu,

2008). Ozonun sudaki fotolizi ara ürün olarak H₂O₂'in oluşumuna neden olmakta ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek HO• oluşumunu sağlamaktadır (Gottschalk ve diğ., 2000). Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar:



O₃/H₂O₂/UV-C/ prosesinde, O₃/UV-C prosesinden farklı olarak, H₂O₂'in sisteme eklenmesiyle HO• oluşumunda net bir artış elde edilmektedir (Legrini ve diğ.,1993; Prousek 1996). O₃/H₂O₂/UV-C prosesi için reaksiyon denklemleri şu şekilde özetlenebilir (Legrini, 1993):



Heterojen fotokataliz (TiO₂/UV-A)

Fotokatalitik prosesler, yarı iletken metal oksitlerin oksijeni, oksidan ve katalizör olarak kullanarak HO• üretilmesi esasına dayanmaktadır. Birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında, UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana

gelmiş bir sistemdir. Fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlar HO[•] radikalleridir (Bahnemann ve diğ., 1991).

Metal oksitlerden birçoğunun yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin fotokatalitik bozunma prosesi için Fe₂O₃, SrTiO₃, In₂O₃, K₄NbO₁₇, WO₃, V₂O₅, MoO₃, MoS₂, SiC ve ZnFe₂O₄ gibi çok sayıda madde; fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati, 1995; Ha ve Anderson, 1996). TiO₂, bu proses için denenen bu katalizörler arasından stabilitesi en yüksek olan ve maliyeti en düşük olan katalizör olarak belirlenmiştir. Ayrıca TiO₂ geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa da sahiptir. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. H₂O₂ gibi katalizörlerin ilavesi ile HO[•] üretimi arttırılabilmektedir (Wang ve Hong, 1999; Mehos ve Turchi, 1993).

Fotokatalizörler, yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandı (İB) olmak üzere iki banttan meydana gelmektedir. Kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri; yarı iletkenin bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ısınması durumunda meydana gelmektedir (Pelizzetti ve diğ., 1990). Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.

Yarı iletkenlerde HO[•] oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır (Akbal ve Balkaya 2002):

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu yoluyla;



2. O₂^{•-}'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O₂^{•-}) vermek üzere reaksiyona girer. O₂^{•-} ile H⁺ asidik koşullarda reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO₂[•]) oluşabilir. HO₂[•] daha sonra H₂O₂ oluşturur.



H₂O₂/UV-C

H₂O₂/UV-C prosesi, bilinen en eski İOP'nden biridir. Fenton ve foto-Fenton proseslerinin tersine atık çamur üretmemesi, geniş pH aralıklarında çalışma imkanı sunması, H₂O₂'in ticari açıdan kolay bulunur ve depolanabilir bir kimyasal olması ve ayrıca uygun maliyetli bir HO[•] kaynağı olması prosesi avantajlı kılmaktadır (Legrini ve diğ., 1993; Prousek, 1996). H₂O₂'in maksimum absorplama kapasitesinin olduğu dalgaboyu 220 nm'dir (EPA, 1998).

H₂O₂/UV-C prosesinde, 280 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı altında, H₂O₂'nin fotolizi sonucunda iki adet HO[•] oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girmekte veya bir H₂O₂ parçalanma-oluşma döngüsüne uğramaktadır (Crittenden ve diğ., 1999; Andreozzi, 1999).

Bu proste gerçekleşen reaksiyonlar; başlama, ilerleme ve sonlanma zincir reaksiyonları olarak sayılabilmektedir.



Denklemlerde de görüldüğü gibi bazı durumlarda HO[•], HO₂[•]'yi oluşturmaktadır, bu oluşum fazla H₂O₂ kullanılması halinde meydana gelmektedir. HO₂[•], HO[•]'a göre çok

daha düşük reaktiviteye sahiptir. Kirletici konsantrasyonu, pH, reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonu H₂O₂/UV-C prosesinin verimini etkilemektedir.

H₂O₂'nin bu parçalanma-oluşma döngüsü, arıtma süresince sabite yakın bir H₂O₂ konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır (Benitez ve diğ., 1996). Aşırı H₂O₂ dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olması burada dikkat edilmesi gereken bir noktadır bunun yanında hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebilmesi için yeterli miktarda H₂O₂ kullanılması gereklidir.

Sonikasyon/UV-C

Sonikasyon/UV-C prosesi, ses dalgaları kullanılarak UV ışığıyla radikal türlerin (H[•], HO[•], HO₂[•]) oluşumuna dayalı bir prosestir. Ses ötesi (ultrasonik) dalgalar, su, organik çözücü, sıvı helyum gibi akışkanlara verildiğinde, ya direk olarak kirleticilerin kimyasal bağlarını parçalar veya ortamda önce mikrokabarcıklar oluşur, büyür ve aniden patlar. Bu olay kaviteasyon olarak adlandırılmaktadır. Bu olay süresince bölgesel olarak kabarcıklarda yüksek sıcaklık (5000 °K) ve basınç (1000 atm) gözlenmektedir. Bu sıcaklık ve basınç artışı HO[•], HO₂[•], H[•] ve H₂O₂ gibi radikal yapıların oluşumuna neden olmaktadır (Gümüştöre, 2007). Prosesin en genel reaksiyon denklemleri aşağıdaki şekildedir (Prousek, 1996):



Sonikasyon prosesi ayrıca çeşitli İOP ile de kombinlenebilmektedir: O₃, O₃/UV, TiO₂/UV, Fenton, Fe³⁺/UV proseslerinin sonikasyon prosesleriyle modifiye edilmiş uygulamaları mevcuttur (Okitsu ve diğ., 2008) .

Foto-Fenton

Foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri prosesleri, poliklorlu bifeniller (PCB), klorlu herbisitler, fenollü atıklar, klorofenoller, perhalojenli alkenler, boyarmadde atıksuları gibi çeşitli refrakter yapıdaki kirleticilerin mineralizasyonunda etkilidir (Pera-Titus ve diğ., 2003; Arslan ve Balcıoğlu, 1999).

UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük

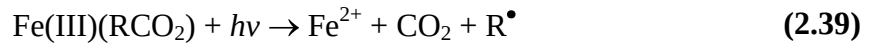
ölçüde arttırılabilmektedir (Nogueira ve diğ., 2005). UV elektromagnetik spektrumun doğal bir bileşenidir. UV ve yakın UV, görünür dalga boyundan düşük ($\lambda = 100\text{--}390$ nm) dalga boyu aralığındadır. Bu yöntemde $\text{HO}^\bullet$, H_2O_2 ve Fe^{+2} fotolizi ve Fe^{+2} ile H_2O_2 reaksiyonu ile oluşmaktadır.

Foto-Fenton prosesinde H_2O_2 , direk Fenton reaksiyonu, Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} iyonlarına foto indirgenmesi ve H_2O_2 'in fotolizi olarak adlandırılan, eş zamanlı üç reaksiyon ile çok hızlı bir şekilde tüketilir. H_2O_2 ve Fe^{+2} kombinasyonu Denklem 3'te gösterildiği gibi stokiometrik olarak $\text{HO}^\bullet$ vermek üzere reaksiyona girer (EPA, 1998):



Foto-Fenton reaksiyonu ile Fenton reaksiyonuna göre daha fazla $\text{HO}^\bullet$ meydana gelir. Reaksiyon, ışınlama dalga boyu ve pH'nın kuvvetli bir fonksiyonudur, pH ve dalga boyunun arması, reaksiyonu azaltır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).

Organik kirleticilerin kısmi oksidasyonu sonucu oluşan ara ürünler Fe^{3+} iyonu ile reaksiyona girerek, fotokimyasal olarak aktif kompleksleri oluşturur. Bu komplekslerin fotolizi sonucu Fe^{2+} , CO_2 ve organik radikaller ($\text{R}^\bullet$) meydana gelir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).



UV ya da görünür ışık kullanılması ve yukarıda belirtilen demir komplekslerinin oluşturulması ile $\text{HO}^\bullet$ oluşturma veriminin arttırılması sonucu, organik kirleticilerin parçalanma miktarı ve mineralizasyon derecesinin arttırıldığı kanıtlanmıştır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996; Ruppert ve diğ., 1993; Sedlak ve diğ., 1987). Bu nedenle, foto-fenton prosesi boyarmaddeler vb. çeşitli organik bileşiklerin oksidasyonunda etkili bir yöntemdir.

Foto-Fenton prosesi de Fenton prosesi gibi optimum pH aralığı 2.8-3.0 olan asidik şartlarda yürütülür (Nunez ve diğ., 2007).

Foto-Fenton benzeri

Katalizör olarak Fe^{3+} iyonlarının kullanıldığı foto-Fenton prosesi, foto-Fenton benzeri prosesi olarak bilinmektedir.

Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) prosesi, yüksek oksitleme potansiyeline sahip ve seçici olmayan hidroksil radikallerinin üretilmesi esasına dayanır ve biyolojik ayrışmaya direnç gösteren bileşikler ile hızlı bir şekilde reaksiyon verir. Proseste oksidan olarak H_2O_2 , katalizör olarak Fe^{3+} kullanılarak UV ışığı altında $\text{HO}^\bullet$ oluşturulur. Bu reaktanlar uygulanması kolay, çevresel açıdan zararı bulunmayan maddelerdir.

Prosesin genel reaksiyon denklemleri şu şekilde özetlenebilir (Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997; Emilio ve diğ., 2002; Huang ve diğ., 2007; Nunez ve diğ., 2007):



Bu yöntemde $\text{HO}^\bullet$, Fe^{+3} fotolizi, H_2O_2 fotolizi ve Fe^{+2} ile H_2O_2 reaksiyonu ile oluşmaktadır. Reaksiyon boyunca Fe^{3+} iyonu Fe^{2+} iyonuna dönüşmekte, H_2O_2 , su ve oksijen molekülüne indirgenmektedir (EPA, 1998).

Yapılan araştırmalar UV, ya da görünür ışığın organik bileşiklerin Fe^{+3} ile foto-oksidadasyonunu hızlandırdığını kanıtlamıştır. UV ile bileşiklerin direkt fotolizi mümkündür. Bu özellikle $\text{HO}^\bullet$ radikalleri ile yavaş reaksiyona giren bileşikler için önemli bir özelliktir. UV, reaksiyon hız sabitlerini yükseltir, ışığın büyük kısmı H_2O_2

tarafından absorblandığı sürece $\text{HO}^\bullet$ radikalinin üretilmesi için güç tüketimi düşük olduğundan işletme masrafları düşüktür (Oliveros, 1997).

Prosesin uygulandığı 2–5 pH aralığı söz konusu kirleticinin üretimi sonucunda oluşan atıksulardaki pH değerine yakın olması, ayrıca pH ayarı gerektirmemekte ve prosesin uygulanabilirliği açısından kolaylık sağlamaktadır.

2.3.3 Uygulama alanları

İOP, endüstriyel atıksuların arıtımında, içme suyunun dezenfeksiyonunda, dezenfeksiyona dayanıklı mikroorganizmaların gideriminde, yeraltı sularının ve yüzeysel suların arıtımında, atıksuların yeniden kullanımında, pestisitler, endokrin bozucu kimyasallar, farmasötikler ve biyotoksinler gibi mikrokirleticilerin, biyolojik olarak zor ayrılan/ayırışmayan bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra saflıkta su üretiminde, evsel ve endüstriyel çamurların minimizasyonunda, sızıntı sularının arıtımında uygulanabilmektedir (Parsons ve Williams, 2004).

İleri oksidasyon proseslerinin birçok organik kirleticinin (klorlu organikler, deterjanlar, pestisitler, boyalar, fenoller vb.) gideriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, ileri oksidasyon yöntemleri siyanür gideriminde de denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. En önemlisi, bu prosesler doğanın kendi kendini temizleme mekanizması ile pek çok benzerliğe sahiptir (Auguliaro ve diğ., 1990). İleri oksidasyon prosesleri, naftalen sülfonatlar gibi su ve atıksularda bulunan refrakter organik kirleticilerin büyük kısmının parçalanmasında da kullanılırlar.

2.3.4 Foto-Fenton benzeri prosesini etkileyen faktörler

2.3.4.1 pH

Fenton proseslerinde pH oldukça önemli bir faktördür. Çözeltinin pH'ı $\text{HO}^\bullet$ üretim hızını ve demir iyonu konsantrasyonunu kontrol eder. Optimum pH değerlerinin (2.8-3.0) altında H_2O_2 stabil olduğundan ve $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az $\text{HO}^\bullet$ üretilmektedir (Modirshahla ve diğ., 2007). Optimum pH değerlerinin üzerinde ise H_2O_2 'in HO_2^- ve H^+ iyonlarına ayrışması ve Fe^{3+} komplekslerinin oluşması nedeniyle $\text{HO}^\bullet$ üretimi ve demirin katalizör etkisi azalmakta, KOİ giderme veriminde hızlı bir düşüş gerçekleşmektedir (Bidga, 1995).



Ayrıca, HO_2^- molar ekstinksiyon katsayısının, H_2O_2 'inkinden 10 kat fazla olması nedeniyle, HO_2^- iyonları daha fazla UV ışığı absorplamakta ve radikal üretimi için gerekli olan H_2O_2 'in UV absorpsiyon oranı azalmaktadır (Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006).

2.3.4.2 Oksidan konsantrasyonu

Oksidan konsantrasyonu, Fenton ve foto-Fenton proseslerinde çok önemli bir rol oynamaktadır. H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla kirleticilerin giderim hızı artmaktadır. Ancak; fazla miktarda H_2O_2 aşağıda verilen reaksiyona göre $\text{HO}^\bullet$ ile reaksiyona girerek radikal tutucu etki göstermektedir. (Sun ve diğ., 2006).



2.3.4.3 Katalizör konsantrasyonu

Demir iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla kirleticilerin giderim hızı artmaktadır. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde bu giderim hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş katı madde miktarı artmaktadır.

Ortama fazla miktarda demir tuzu ilave edilmesi bulanıklığa neden olmakta, fotoliz için gerekli olan UV ışığının absorplanmasına engel olmakta ve $\text{HO}^\bullet$ tutucu etki göstermektedir. Ayrıca demirin uzaklaştırılması için ilave bir arıtma basamağı gerekmektedir (Ghaly ve diğ., 2001).

2.3.4.4 Atıksu bileşenleri

Fenton prosesi ile renk giderimi boya tipinden etkilenmemekte, ancak mineralizasyon oranı boyanın moleküler yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bunun yanında, reaktif boyalarda renk giderimi, yüksek çözünürlük ve düşük askıda madde konsantrasyonundan dolayı dispers boyalara göre daha yüksek olmaktadır (Szpyrkowicz ve diğ., 2001; Kusic ve diğ., 2006; Kim ve diğ., 2004).

2.3.4.5 Kirletici konsantrasyonu

Kirletici konsantrasyonu artarken, H_2O_2 konsantrasyonunun sabit kalması oksidasyon verimini düşürmektedir (Arslan-Alaton ve Balcıoğlu, 2001).

Boya konsantrasyonundaki artış boya moleküllerinin sayısını artıracığından renk giderimi azalmaktadır (Muruganandham ve Swaminathan, 2004).

2.3.4.6 Sıcaklık

Yapılan birçok çalışmada reaksiyon sıcaklığının artmasının KOİ ve renk giderimi bakımından Fenton oksidasyon verimini artırdığı, hidrojen peroksitin katalitik bozunmasını ve reaksiyon süresini kısalttığı belirtilmektedir (Bozarslan ve diğ., 1997; Lunar ve diğ., 2000; Gob ve diğ., 2001).

Ancak, sıcaklığın 40-50 °C'nin üzerine çıkmasıyla hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanması arttığından 25-35 °C arasındaki sıcaklıklar Fenton prosesi için tavsiye edilmektedir. Tekstil atıksularının yüksek sıcaklıklarda deşarj edilmesi Fenton prosesi için bir avantaj oluşturmaktadır (Meriç ve diğ., 2005).

2.3.4.7 Reaksiyon süresi

Yapılan çalışmalarda, oksidasyon tamamlanıncaya kadar reaksiyon süresinin proses verimini arttırdığı görülmüştür (Hwang ve diğ., 2003; Kurbus ve diğ., 2003).

2.3.4.8 Işık akısı

Farklı ışık akılarına sahip fotoreaktörler ile yapılan çalışmalarda ışık akısının artışıyla, giderim veriminin arttığı belirtilmiştir (Qiao ve diğ., 2005; Xu ve diğ., 2007; Xu ve diğ., 2009).

2.3.4.9 Organik Şelatlar

Organik şelatlar, foto-Fenton prosesinde Fe^{3+} için kompleks yapıcı olarak kullanılırlar ve kullanılan şelat türü proses verimini etkiler. Sun ve Pignatello (1992) çok sayıda şelatlaştırıcı ile yürüttükleri çalışmada, karanlık Fenton prosesinde şelatlaştırıcıların güçlerini, katalitik aktivitelerini ve stabilitelerini değerlendirmiş; çalışma sonunda pikolinik asit, galik asit, rodizonik asit, nitrilotriasetik asit (NTA),

hidroksietiliminodiasetik asit (HEIDA), tetrahidroksi-1,4-kinon ve heksaketosikloheksanın (HKCH) katalitik olarak en aktif şelatlar olduğu belirlenmiştir.

Çeşitli pestisitlerin pikolinik asit, galik asit ve rodizonik asit ligantları kullanılarak parçalanması ile ilgili yürüttükleri bir diğer çalışmada, Sun ve Pignatello (1993) proses veriminin hem kullanılan pestisit türüne hem de ligant türüne bağlı olduğunu belirlemişlerdir.

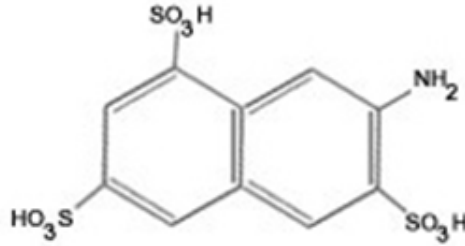
Aplin (2001) tarafından yürütülen çalışmada ise, Reaktif Red 235 boyarmaddesinin foto-Fenton prosesi ile parçalanması araştırılmış, en etkili ligant seçiminin işletme pH'sına bağlı olduğu, boyarmaddenin pH 3 ve pH 4.5'te oksalat ile, pH 6'da ise sitrat ile en hızlı parçalandığı bulunmuştur.

Bazı uygulamalarda, şelat yapıcı ligantın oksidasyonu, demirin uzun süre çözünmüş ve katalitik olarak aktif halde kalmasını sağladığı için avantaj olarak nitelendirilmektedir (Sun ve Pignatello, 1992).

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 K-Asit

Bu çalışmada azo boyar madde sentezinde kullanılan ve ticari öneme sahip, aril sülfonat grubuna dahil bir naftalen sülfonat olan K-asit (KA; 2-Naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit) kullanılmıştır. Toz (katı) formda KA ve distile su kullanılarak sentetik KA çözeltisi hazırlanmıştır. KA'nın molekül yapısı Şekil 3.1'de fizikokimyasal özellikleri ise Çizelge 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1 : KA'nın molekül yapısı (Url-3).

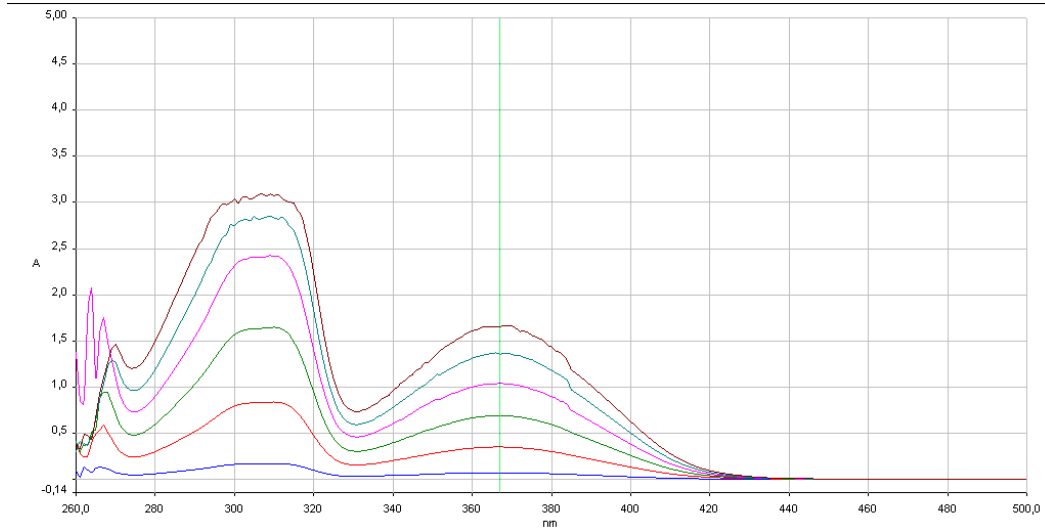
Çizelge 3.1 : KA'nın fizikokimyasal özellikleri (Reife ve Freeman, 1995).

Özellik	Değer
Molekül Adı	2-Naftilamin-3,6,8-trisülfonik asit
Molekül Formülü	$C_{10}H_9O_9NS_3$
Molekül Ağırlığı	383 g mol^{-1}
Görünümü	Açık sarı toz
Formu	Katı
Çözünürlüğü	Suda çözünür
Eşdeğer KOİ (mg KOİ/mg KA)	0.64
Eşdeğer TOK (mg TOK/mg KA)	0.20

*Eşdeğer KOİ ve eşdeğer TOK değerleri oluşturulan KOİ-KA ve TOK-KA kalibrasyon eğrilerinden hesaplanmıştır.

3.1.1 UV spektroskopisi tarama sonuçları

Deneyisel çalışma kapsamında incelenen KA model kirleticisinin UV spektroskopisi taraması, 1 cm'lik ışık yoluna sahip kuartz küvetler kullanılarak Perkin-Elmer Lambda 25 marka spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Uygun konsantrasyon (0-250 mg/L) aralıklarında hazırlanan standart KA çözeltilerin UV taraması sonuçları sırası ile Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2 : Sulu KA kalibrasyon çözeltileri (0-250 mg/L) için UV spektrofotometrik tarama sonuçları.

Şekil 3.2 incelendiğinde KA model kirleticisi, 310 nm ve 367 nm dalga boylarında maksimum absorban vermektir. 367 nm dalga boyunda elde edilen absorbanlar artan KA konsantrasyonu (0-250 mg/L) ile lineer bir artış göstermektedir. 310 nm dalga boyunda elde edilen absorbanlar ise 200 mg/L'den yüksek konsantrasyonlarda lineerlikten sapmaktadır.

Deneyisel çalışma kapsamında foto-Fenton benzeri prosesi ile KA giderim mekanizmasının daha iyi ortaya konabilmesi için, ortamda sadece katalizörün (Fe^{3+} iyonu), ana maddenin (hedef kirletici, KA), Fe^{3+} iyonu ve KA'nın ($\text{Fe}^{3+} + \text{KA}$) ve Fe^{3+} , KA ve H_2O_2 'nin ($\text{Fe}^{3+} + \text{KA} + \text{H}_2\text{O}_2$) beraber bulunması durumlarında çalışılan dalga boylarında gösterdikleri ışık absorbanlarının belirlenmesi için UV spektroskopisi taramaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan standart çözeltilerde 6.9 mg/L KA, 5×10^{-3} mM Fe^{3+} ve 3×10^{-1} mM H_2O_2 konsantrasyonları kullanılmıştır.

3.1.2 KA Analizi

KA model kirleticisinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile analizinde, 1000 mg/L KA içeren standart stok çözeltisinden çeşitli konsantrasyonlarda (100, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/L) standart çalışma çözeltileri hazırlanmıştır. KA model kirleticisinin HPLC kalibrasyonu için hazırlanan standart çözeltiler kullanılmış ve her bir bilinen KA konsantrasyonuna karşılık gelen kromatogramlarda oluşan pik altında kalan alanlar hesaplanarak KA HPLC kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. KA model kirleticisinin HPLC ile kantitatif analizinde; Agilent 1100 Series HPLC cihazında ters fazlı C18 (Nova-pack C18, 3.9x150 mm, 5 µm, Waters) kolunu kullanılmıştır. KA'nın HPLC analizlerinde kullanılan kromatografik koşullar ve kolon özellikleri aşağıda görülmektedir:

Kolon: Novapack C18 (3.9×150 mm, 5 µm, Waters, USA)

Mobil faz: 60/40 (v/v) asetonitril/su

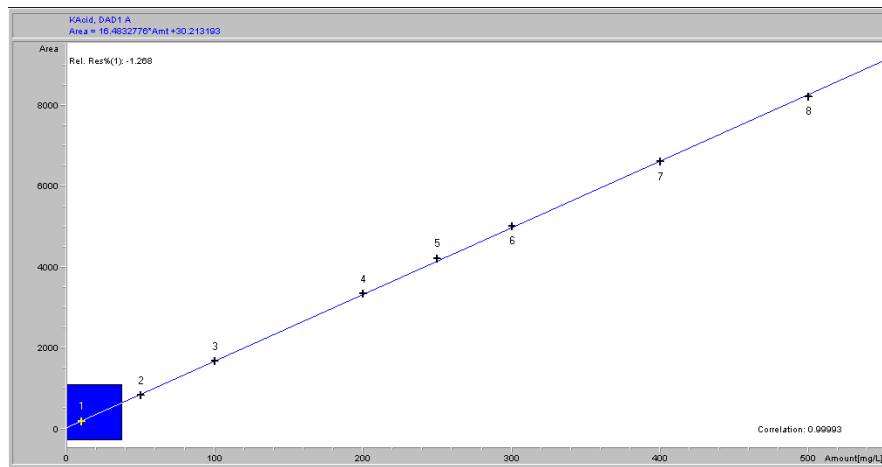
Mobil faz akış hızı: 1 ml dk⁻¹

Kolon sıcaklığı: 30 °C

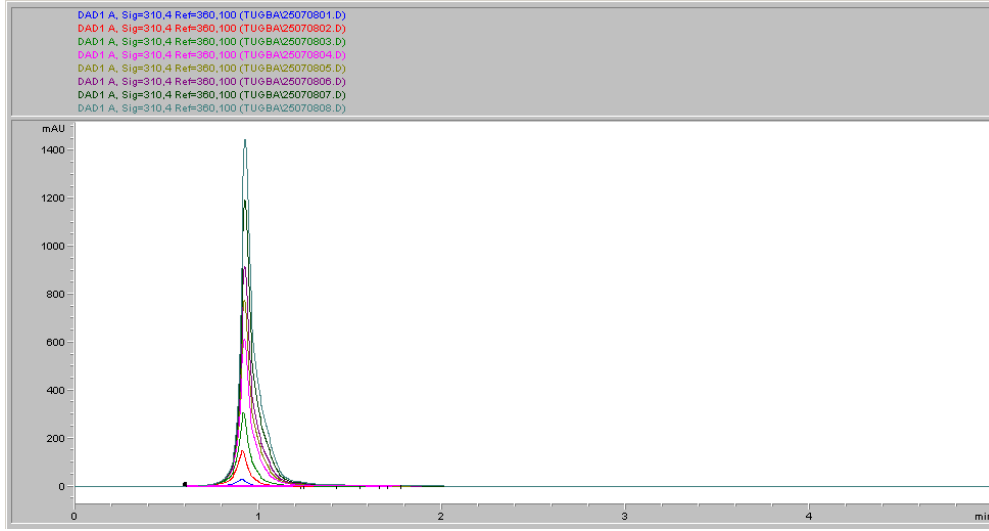
Enjeksiyon hacmi: 30 µL

Dedektör: DAD (Diode Array Dedector, G1315A, Agilent Series), 367 nm

Ölçümler maksimum absorbansın sağlandığı 367 nm'de gerçekleştirilmiş, kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0.9999, denklemi ise $\text{Alan} = 16.4833 \times \text{konsantrasyon} + 30.2132$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.3). KA model kirleticisinin standart çalışma çözeltileri için elde edilen HPLC kromatogramları Şekil 3.4'te verilmiştir.



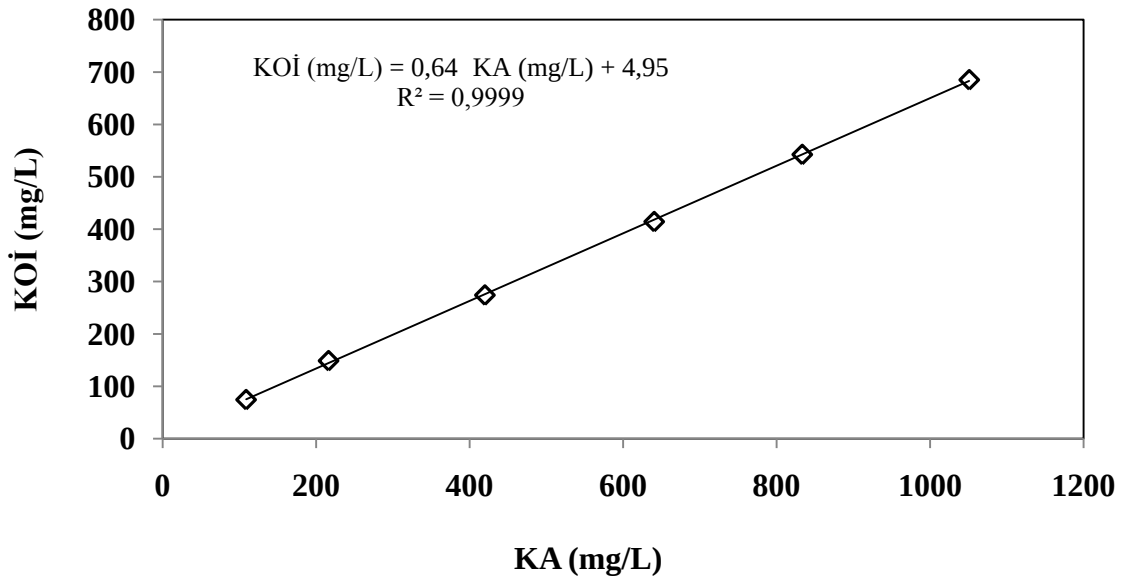
Şekil 3.3 : KA model kirleticisi için oluşturulan HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



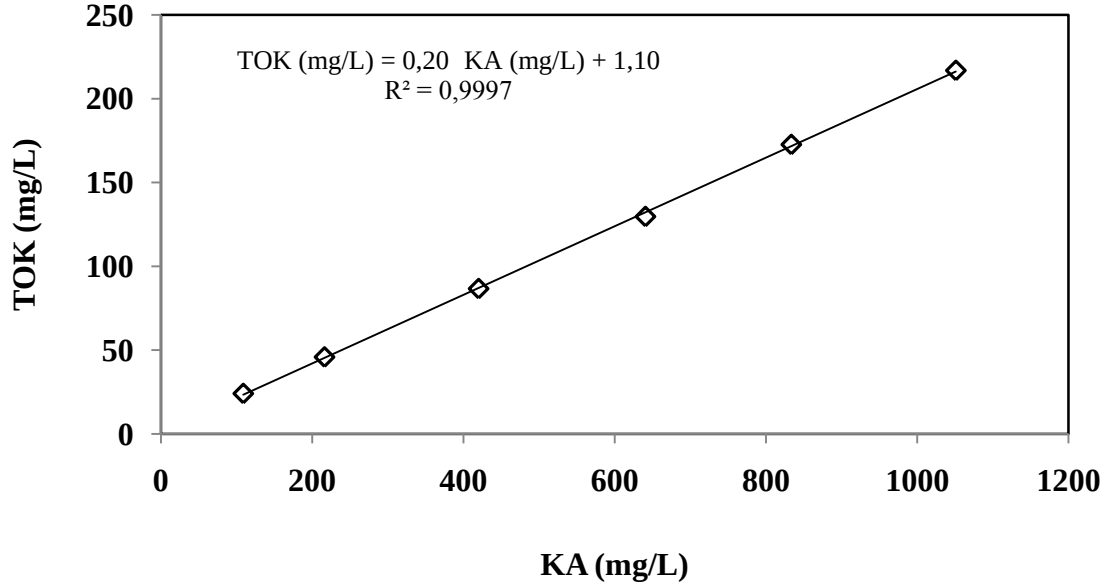
Şekil 3.4 : KA model kirleticisi standart çalışma çözeltileri HPLC kromatogramları.

3.1.3 KOİ ve TOK kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması

KA model kirleticinin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) cinsinden eşdeğerlerini belirlemek amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda (100, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/L) KA içeren standart çalışma çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde KOİ ve TOK analizleri yürütülerek mg/L KA – mg/L KOİ, mg/L KA – mg/L TOK kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5 ve Şekil 3.6’da görülmektedir.



Şekil 3.5 : KA için mg/L KA – mg/L KOİ kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.6 : KA için mg/L KA – mg/L TOK kalibrasyon eğrisi.

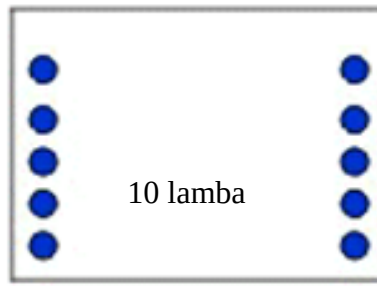
3.2 Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Foto-Fenton benzeri prosesi deneylerinde kullanılan H_2O_2 (ağırlıkça % 35’lik) ve demir(III) nitrat nona hidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) Fluka markadır. Reaksiyona girmeyen ve KOİ analizi sırasında girişime neden olan H_2O_2 ’yi parçalamak için Fluka marka katalaz enzimi (*Micrococcus Iysodeikticus*, 153272 AU/mL) kullanılmıştır. Numunelerin pH’sı farklı molaritelerde H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Foto-Fenton benzeri deneylerinde oluşan $Fe(OH)_3$ çökeltisi, por çapı 0.45 μm olan Sartorius Stedim marka (Sartorius Stedim Biotech. S.A., Fransa) filtre ile çözeltiden ayrılmıştır. Kullanılan diğer kimyasal maddeler (KI, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, HNO_3 , Nişasta, $NaNO_3$, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, Na_2SO_4 ve NaCl) analitik saflıktadır (Merck, Almanya).

3.3 Fotoreaktör ve Işık Kaynakları

Foto-Fenton benzeri ileri oksidasyon deneyleri, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de gösterilen, 32×33×21 cm ölçülerinde ışın haznesi bulunan, dijital sıcaklık ve zaman kontrollü, dahili manyetik karıştırıcısı bulunan Luzchem marka (Luzchem Research Inc., Kanada) LZC-ORG model fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörde, iki kenarda beşer tane olmak üzere toplam 10 adet lamba bulunmaktadır. Lambalar değiştirilerek farklı ışık türlerinde (UV-A, UV-C, Görünür ışık) çalışılabilmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan florasana tipi lambaların her biri 8 Watt gücündedir. Deneysel

Çalışmalarda kullanılan UV-A lambaları 350 nm’de, UV-C lambaları 254 nm’de, görünür ışık lambaları ise 420 nm’de maksimum ışık emisyonuna sahiptir. Fotoreaktrn ışık şiddeti deney başlangıcında ve sonunda olmak üzere iki kez, lüksmetre kullanılarak ölçülmüştür. Lksmetrenin UV-C, UV-A ışık şiddetinin ve görünür ışık şiddetinin ölçümlerinde kullanılan iki adet probu mevcuttur. Foto-Fenton benzeri deneyleri reaktörün merkezine yerleştirilmiş 500 mL kapasiteli  boyunlu kuartz cam reaktör kullanılarak (Şekil 3.9) gerekleştiriilmiş ve homojen bir karışım sağlanabilmesi amacı ile reaksiyon zltisi çalışılan süre boyunca 100 rpm sabit hızda manyetik olarak karıştırılmıştır.



LZC-ORG

Şekil 3.7 : Deneyssel çalışmalarda kullanılan fotoreaktörün şematik olarak gösterimi (Url-4).



Şekil 3.8 : Foto-Fenton benzeri deney düzeneği (Url-5).



Şekil 3.9 : Deneyisel çalışmalarda kullanılan üç boyunlu kuartz cam reaktör.

3.4 Deneyisel Prosedürler

3.4.1 Foto-Fenton benzeri prosesi deneyleri

Çalışmada kullanılan sentetik KA çözeltileri, KA – KOİ kalibrasyon eğrisinden elde edilen 450 mg/L KOİ'ye eşdeğer KA içerecek şekilde model kirletici tartılıp distile suda oda sıcaklığında çözülerek hazırlanmıştır. Bu KOİ konsantrasyonu bu tür model kirleticileri içeren tekstil endüstrisi atıksularının ayırık akımlarında tipik olarak karşılaşılan ortalama KOİ değeri olarak karşımıza çıkmaktadır. Tekstil boya üretim fabrikalarında tipik proses çeşitleri dikkate alındığında, atıksuların organik yükü genellikle 400-500 mg/L KOİ arasında değişmektedir (Zollinger, 2003).

Bir set foto-Fenton benzeri oksidasyon deneyi için yaklaşık 1200 mL KA çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan KA çözeltisinin pH'sı foto-Fenton benzeri prosesinin optimum pH değeri olan 3'e ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanmış orjinal numuneden 30 mL alınarak, kalan hacme göre H₂O₂ çözeltisi (% 35'lik) eklenmiş, manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve t=0 numunesi alınmıştır. Foto-Fenton benzeri deneylerine başlamadan 20 dakika önce reaktör çalıştırılarak lambalar açılmış ve sabit ışık emisyon koşulları sağlanmıştır. 20 dakika sonunda reaktörün ışık şiddeti ölçülerek istenilen seviyeye ulaşip ulaşmadığı kontrol edilmiştir. Karanlık Fenton benzeri reaksiyonunu başlatmamak için Fe³⁺ (ağırlıkça % 10'luk stok demir çözeltisinden) iyonları mümkün olduğunca hızlı olarak, reaktör düzeneği içerisine yerleştirilen H₂O₂ eklenmiş KA çözeltisi üzerine ilave edilmiş ve foto-Fenton benzeri prosesi başlatılmıştır. Belirlenen reaksiyon süreleri (2-5-10-20-30-40-60-90-120

dakika) sonunda alınan numunelerin belli bir hacmi (2 mL) H_2O_2 ölçümü için ayrılmış, kalan numune hacmine ise baz damlatılarak reaksiyonun durması sağlanmıştır. Bakiye H_2O_2 'in KA, KOİ ve TOK ölçümlerinde girişim yapmaması için numunelerin pH'sı 6.5-8 aralığına ayarlanarak katalaz enzimi ilave edilmiş ve H_2O_2 'in bozunması sağlanmıştır. pH'sı ayarlanmış numuneler, Fe^{3+} 'nın hidroksit formundaki ($Fe(OH)_3$) çöktürülmesinin uzaklaştırılması amacıyla 0.45 µm'lik filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntüde KA, KOİ ve TOK ölçömleri yapılmıştır.

Foto-Fenton benzeri deneylerinde oksidasyon reaksiyonunun hızı $HO^\bullet$ radikali konsantrasyonu, reaksiyon koşulları ve pH ile doğrudan ilişkilidir (Pignatello, 1992). Bilimsel literatürde çeşitli organik kirleticilerin giderimi amacıyla yürötülen foto-Fenton benzeri prosesi deneylerinde pH= 2-5 aralığında (optimum 2.8-3, Pignatello 1992) olumlu sonuçlar alındığı ifade edilmektedir (Arslan-Alaton ve Gürses, 2004). Fe^{3+} konsantrasyonunun foto-Fenton benzeri prosesler üzerindeki katalitik, hızlandırıcı etkisi olduğu ayrıca oksidan olarak kullanılan H_2O_2 'in oksidasyonun verimini arttırdığı belirtilmektedir (Arslan-Alaton ve Teksoy, 2007). Bu bilgilerden yola çıkılarak bu çalışmanın ilk aşamasında KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile oksidasyonunda başlangıç H_2O_2 ve Fe^{3+} konsantrasyonlarının, farklı başlangıç pH değeri lerinin ve farklı giriş KOİ konsantrasyonlarının proses performansı üzerine etkisinin belirlenmesi ve KA arıtımı için en uygun deneysel koşulların seçilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda farklı H_2O_2 (20-30-40-60 mM) ve Fe^{3+} (0.25-0.50-1.0 mM) konsantrasyonlarında, pH=2-5 arasında ve farklı giriş KOİ konsantrasyonlarında (300, 450 ve 600 mg/L) deneysel çalışmalar yürötmöştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında ışık türünün KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtım performansı üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı ışık türlerinde (UV-C, UV-A ve Görünür ışık) çalışılmıştır. Işık şiddetinin etkisi ise UV-A ışığı kullanılarak, reaktör içine yerleştirilen lambaların sayılarının değışimi ile incelenmiştir. UV-A ışık türü için reaktör içinde 10 lamba takılı olması durumunda 5550 lüks ($8.1 W/m^2$), 8 lamba takılı olması durumunda 4900 lüks ($7.2 W/m^2$), 6 lamba takılı olması durumunda 3375 lüks ($4.9 W/m^2$) ve 4 lamba takılı olması durumunda ise 2225 lüks ($3.3 W/m^2$) değeri lerinde ışık şiddeti elde edilmektedir.

Deneysel çalışma kapsamında foto-Fenton benzeri prosesi ile KA giderim mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için kontrol deneyleri de yürütülmüştür. Bu kapsamda belirlenen optimum koşullarda sadece fotoliz (UV-C, UV-A ve Görünür ışık), Fe^{3+} /ışık (UV-C, UV-A ve Görünür ışık), H_2O_2 /ışık (UV-C, UV-A ve Görünür ışık) ve karanlık Fenton benzeri deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında su ve atıksularda bulunabilecek nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve klorür (Cl^-) gibi inorganik iyonların ve KA ile beraber ikinci bir organik maddenin ortamda bulunması durumlarında KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile oksidasyonu üzerine etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda inorganik iyonlar için düşük ve yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları durumunu yansıtmak amacıyla iki farklı konsantrasyonda (1-100 mM) çalışılmıştır. KA ile beraber ortamda bulunabilecek bir diğer organik maddenin arıtma performansı üzerine etkisinin belirlenmesi için yürütülen deneylerde, tehlikeli ve zehirli yapısından dolayı çevre koruma dernekleri tarafından denetlenmesi istenenen, besin zinciri içinde birikmesi ve özellikle kanserojenik etkiye sahip olması nedeni ile tehlikeli kirleticiler arasında yer alan fenol kullanılmıştır. Bu deneysel çalışmada 450 mg/L KOİ eşdeğeri KA konsantrasyonuna eşit fenol konsantrasyonunda (1.8 mM) çalışılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında KA model kirleticisinin $\text{HO}^\bullet$ radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi amacı ile kompetitif kinetik model uygulanmıştır. Kompetitif kinetik model uygulanmalarında referans madde olarak fenol kullanılmıştır.

3.5 Analitik Prosedürler

Foto-Fenton benzeri prosesi deneyleri boyunca belirlenen zaman aralıklarında reaktörden numuneler alınarak, çeşitli ön işlemlerden (pH ayarı, çöktürme, filtrasyon, H_2O_2 giderme) geçirilmiş, KOİ, TOK ve HPLC ölçümleri yapılmış, zamana bağlı olarak bu parametrelerde meydana gelen değişimler izlenmiştir. Ön işlemlerden geçirilmeden önce ayrılan numunelerde bakiye H_2O_2 tayin edilmiştir.

3.5.1 KOİ ölçümleri

KOİ ölçümleri, ISO 6060 (1989) kapalı reflaks titrimetrik yöntem ile yapılmıştır.

3.5.2 TOK ölçümleri

TOK ölçümleri, Shimadzu Marka V_{PCN} model cihazla yapılmıştır.

3.5.3 Bakiye H₂O₂ ölçümleri

Bakiye H₂O₂ miktarları, molibdat ile katalizlenen iyodimetrik metot (Official Methods of Analysis, 1980) ile tayin edilmiştir.

3.5.4 pH Ölçümü

Foto-Fenton benzeri deneyler için, pH ölçümleri Orion marka 720 A+ model pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

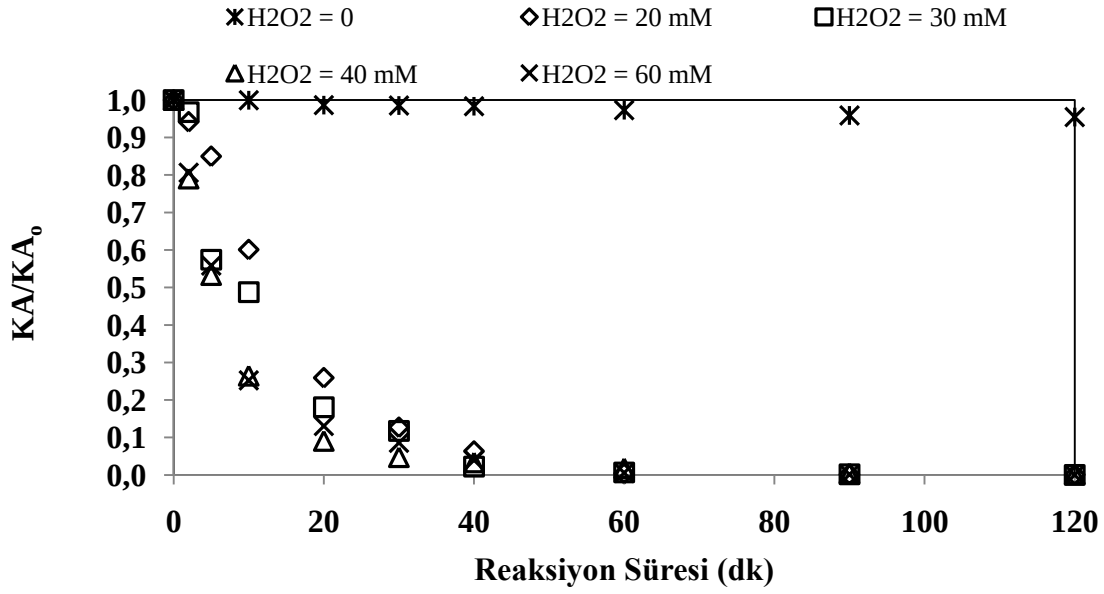
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 K-Asidin Foto-Fenton Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda İşletme Parametrelerinin Etkisi

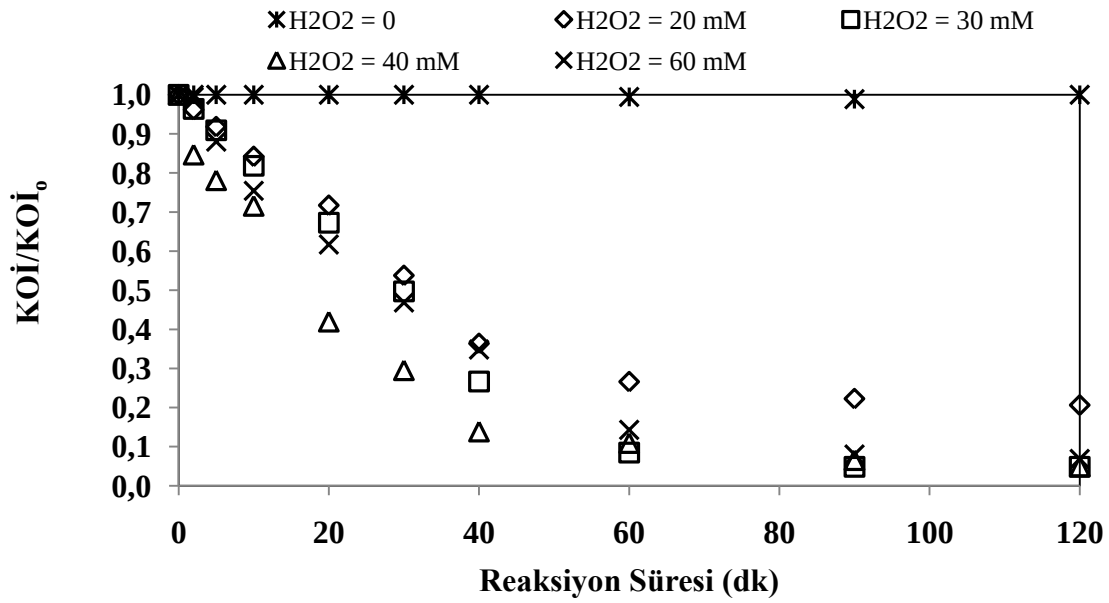
KA'nın foto-Fenton benzeri İOP ile arıtılabilirliğinin incelendiği bu çalışma kapsamında, ilk aşamada farklı giriş KOİ konsantrasyonlarında, farklı başlangıç Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında ve farklı başlangıç pH değerlerinde ön deneyler yürütülerek, işletme parametrelerinin arıtma verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde UV-A ışık kaynağı kullanılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde KA, KOİ ve TOK ölçümleri yapılarak; giriş KOİ konsantrasyonu, başlangıç Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları ve pH değerlerindeki değişimin arıtma verimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Bu kapsamda yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar EK A'da kapsamlı olarak verilmiştir.

4.1.1 Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi

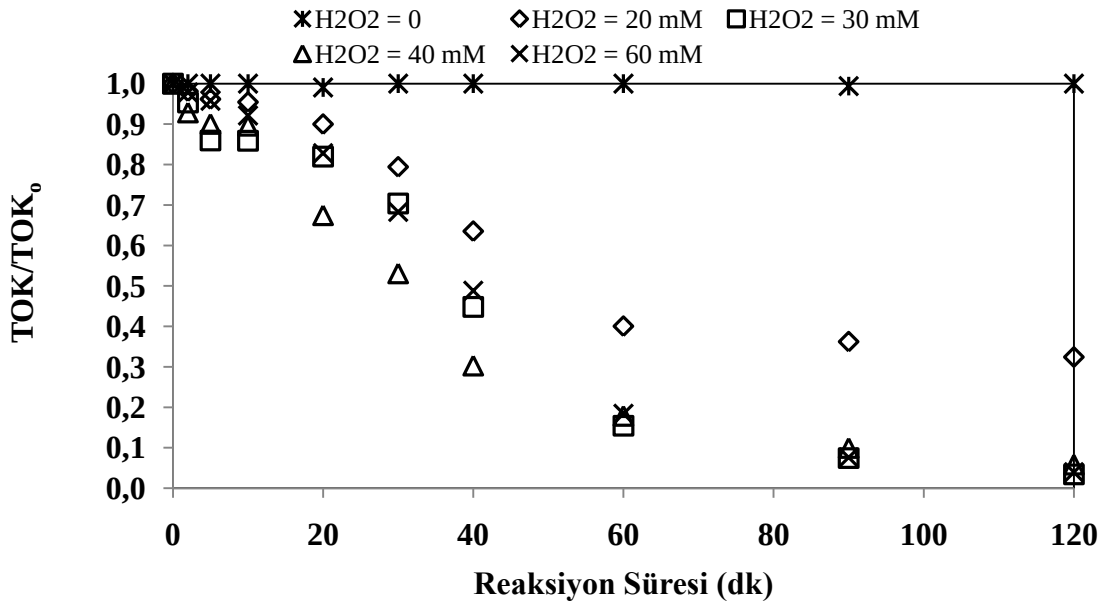
Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun foto-Fenton benzeri prosesi performansı üzerine etkisini belirlemek amacı ile 450 mg/L giriş KOİ değerinde ve 0.5 mM başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunda, pH 3'te, farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında (0, 20, 30, 40 ve 60 mM) foto-Fenton deneyleri yürütülmüştür. Deneylerin sonucunda elde edilen KA, KOİ ve TOK değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.1 : Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında KA değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.2 : Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.3 : Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOI_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).

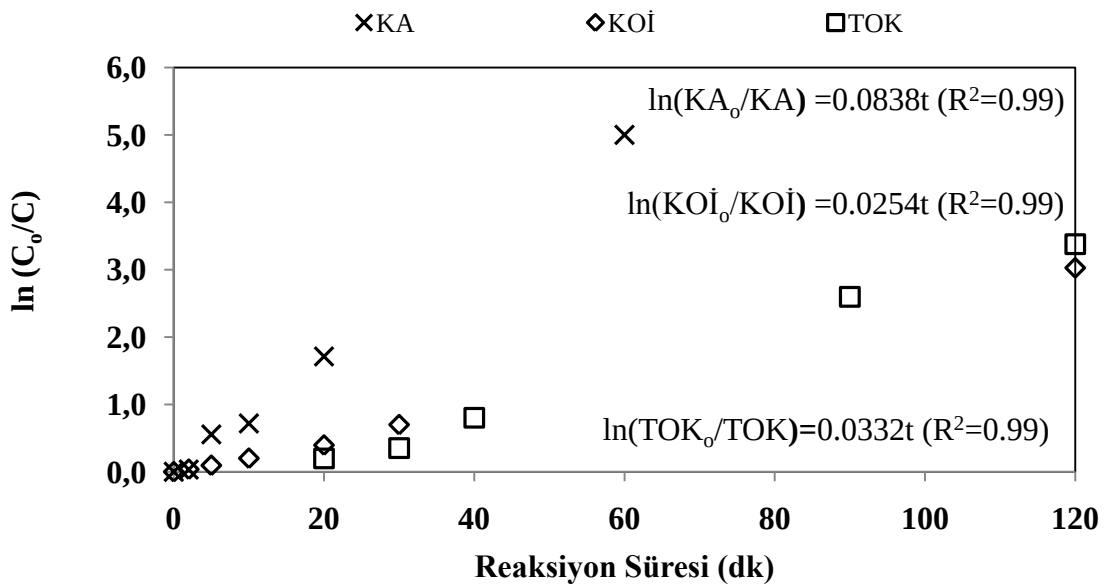
Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 incelendiğinde, 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda en yüksek KA, KOİ ve TOK giderim verimlerinin 40 mM H_2O_2 başlangıç konsantrasyonunda sağlandığı görülmektedir. H_2O_2 ilavesi yapılmadan yürütülen kontrol deneyinde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda KA gideriminin çok az olduğu (% 5), KOİ ve TOK parametrelerinde ise herhangi bir giderim gerçekleşmediği görülmüştür. 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda KA tamamen giderilirken, KOİ % 95, TOK % 97 oranında giderilmiştir. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun 60 mM'a çıkarılması durumunda 120 dakika sonunda KA'nın tamamen giderimi sağlanırken, KOİ ve TOK giderimleri ise sırası ile % 93 ve % 96 olarak elde edilmiştir.

KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile gideriminde, KA, KOİ ve TOK değerlerinin zamanla azalması görünür birinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmektedir. Buna göre KA, KOİ ve TOK giderim hızları;

$$\ln(C_0/C_t) = k_c \times t \quad (4.3)$$

denkleminde bulunabilmektedir. Bu ifadede C_0 giriş KA, KOİ veya TOK konsantrasyonunu (mg/L), C_t reaksiyonun t anındaki KA, KOİ veya TOK konsantrasyonunu (mg/L), k_c birinci dereceden KA, KOİ veya TOK giderim hız sabitini (dk^{-1}), t ise reaksiyon süresini (dk) göstermektedir. Denklem 4.3'ün

kullanımı ile farklı reaksiyon koşullarında KA, KOİ ve TOK giderim hızları hesaplanabilmektedir. Şekil 4.4'te, $KA_0 = 690$ mg/L, $KOI_0 = 450$ mg/L, $TOK_0 = 142$ mg/L, $H_2O_{20} = 30$ mM, $Fe^{3+} = 0.50$ mM, $pH = 3$ koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları kullanılarak oluşturulan $\ln(C_0/C)$ – reaksiyon süresi (dk) grafikleri örnek olarak verilmektedir. Benzer şekilde farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında yürütülen foto-Fenton benzeri oksidasyon deneyleri için de $\ln(C_0/C)$ – reaksiyon süresi (dk) grafikleri oluşturulmuş ve Çizelge 4.1'de verilen görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri korelasyon katsayısının 0.98 değerinden yüksek olması durumu dikkate alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4 : KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile oksidasyonunda, KA, KOİ ve TOK giderimleri için oluşturulan $\ln(C_0/C)$ – reaksiyon süresi (dk) grafikleri (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L, $KOI_0 = 450$ mg/L, $TOK_0 = 142$ mg/L, $H_2O_{20} = 30$ mM, $Fe^{3+} = 0.50$ mM, $pH = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks)

Çizelge 4.1 incelendiğinde başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hız sabitlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek KA giderimi hız sabiti (0.1043 dk^{-1}) 40 mM H_2O_2 konsantrasyonu için elde edilmiştir. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun 60 mM değerine artırılması ile KA giderim hız sabitinin (0.0802 dk^{-1}) tekrar düştüğü Çizelge 4.1'den görülmektedir. Benzer sonuçlar KOİ ve TOK parametreleri için de söylenebilmektedir. En yüksek KOİ ve TOK giderim hızları 40 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Literatürde, foto-Fenton reaksiyonlarında H_2O_2 konsantrasyonunun artması ile $HO^\bullet$ radikalının meydana gelme potansiyelinin arttığı ve buna paralel olarak proses veriminin arttığı, ancak belli bir H_2O_2 konsantrasyonundan sonra ise, proses veriminin düştüğü belirtilmektedir (Buxton ve diğ., 1988; Kurbus ve diğ., 2003; Aleboyeh ve diğ., 2003; Tukhanen, 2004; Behnajady ve diğ., 2004; Shu ve diğ., 2004; Arslan-Alaton ve diğ., 2009a). Bunun nedeni, foto-Fenton benzeri prosesinde kullanılan Fe^{3+} iyonunun, reaksiyona girmeyen fazla miktardaki H_2O_2 'in H_2O ve O_2 'e parçalanmasını katalize etmesi veya H_2O_2 'in radikal tutucu etkisi olabilmektedir (Walling, 1975; Rodriguez ve diğ., 2002).



Denklem 4.1 sonucu oluşan $HO_2^\bullet$ radikalının oksidasyon potansiyeli (OP=1.9 eV), $HO^\bullet$ radikalının oksidasyon potansiyelinden (OP=3.2 eV) daha düşüktür (Buxton ve diğ., 1988). Bu nedenle prosesin optimum H_2O_2 konsantrasyonunda gerçekleştirilmesi, maksimum giderme veriminin sağlanması açısından önem taşımaktadır.

Çizelge 4.1 : Farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında KA , KOI ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

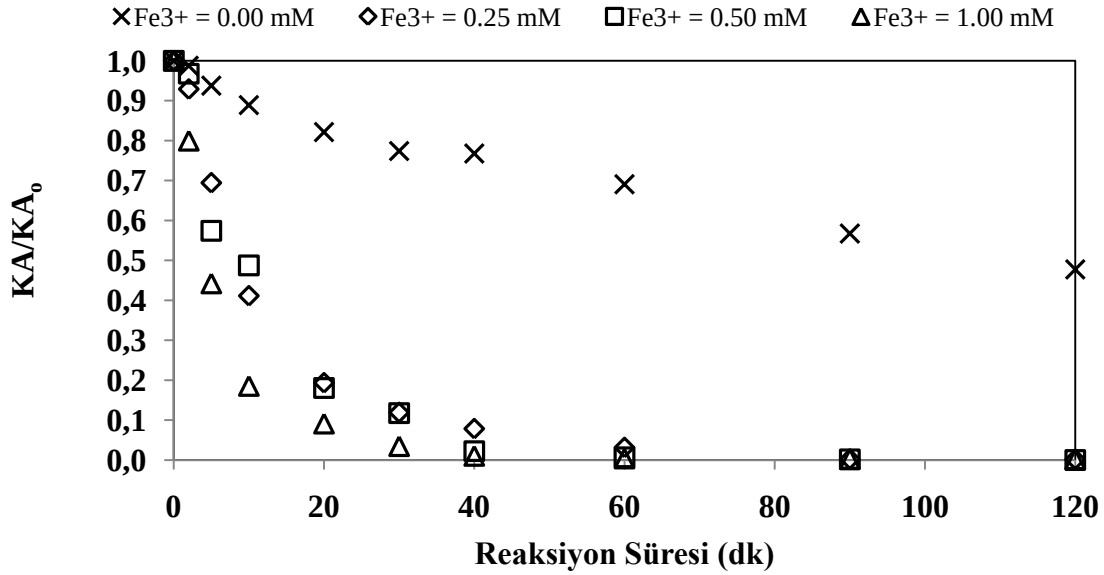
Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonu (mM)	k_{KA} (dk^{-1})	k_{KOI} (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
0	0.0004	*	*
20	0.0716	0.0221	0.0105
30	0.0838	0.0254	0.0332
40	0.1043	0.0312	0.0344
60	0.0802	0.0294	0.0322

* Sınırlı giderimden dolayı hesaplanamamıştır.

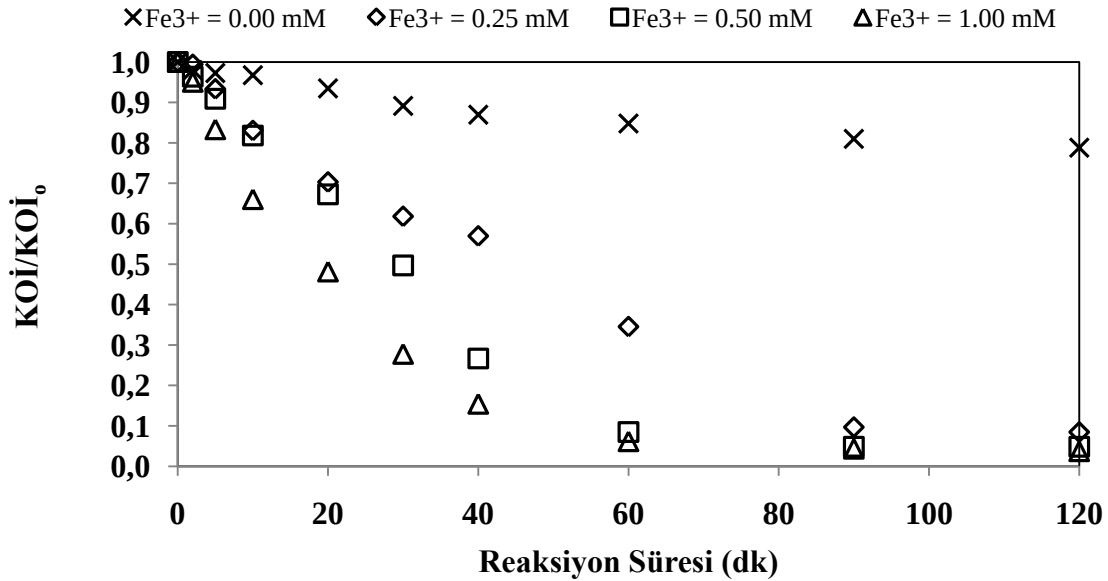
4.1.2 Başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi

Fe^{3+} iyonu, foto-Fenton benzeri reaksiyonlarında, H_2O_2 'nin $HO^\bullet$ radikallerini oluşturmak için bozunması reaksiyonunda katalizör görevi görerek oksidasyon reaksiyonlarını başlatmaktadır. Ayrıca Fe^{3+} konsantrasyonu, Fenton reaksiyonlarının hızı ve veriminde tamamlayıcı rol oynamaktadır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997).

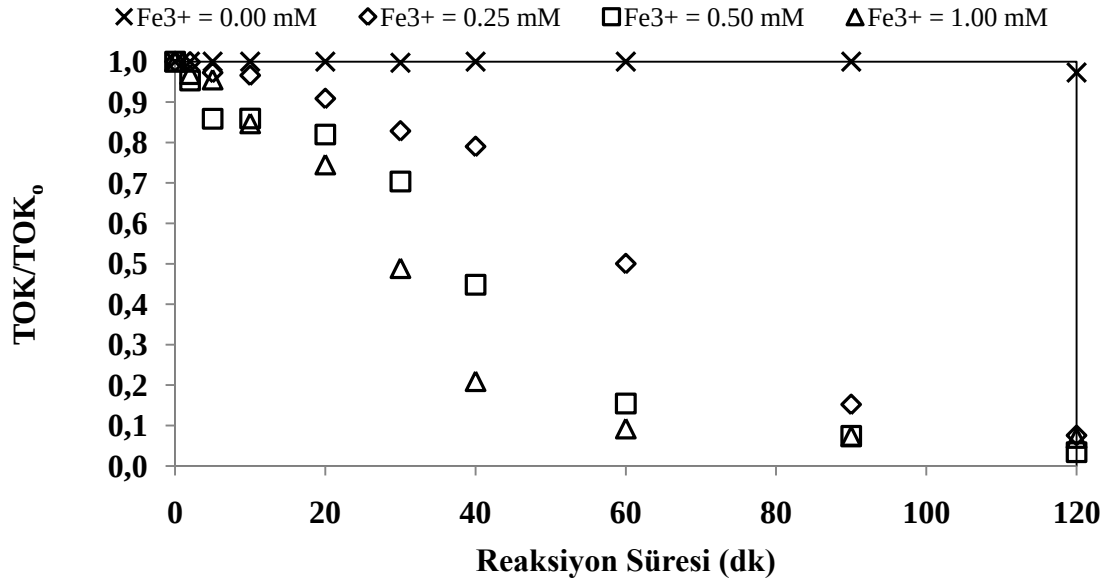
Başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun foto-Fenton benzeri prosesi verimine etkisini belirlemek amacıyla, 450 mg/L giriş KOİ konsantrasyonunda, 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda ve pH 3'te, farklı Fe^{3+} başlangıç konsantrasyonları (0.00, 0.25, 0.50, 1.00 mM) seçilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen KA, KOİ ve TOK değerlerinin reaksiyon süresine karşı çizilen grafikleri Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5 : Farklı başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonlarında KA değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690$ mg/L; $\text{KOİ}_0 = 450$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 142$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30$ mM; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.6 : Farklı başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690$ mg/L; $\text{KOİ}_0 = 450$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 142$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30$ mM; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.7 : Farklı başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).

Fe^{3+} ilavesi gerçekleştirilmeden yürütülen kontrol deneyinde 120 dakika sonunda KA % 52, KOİ % 21 oranlarında giderilirken, ancak % 3'lük TOK giderimi sağlanabilmiştir. 0.25 mM, 0.50 mM ve 1.00 mM başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonlarında 60 dakikada için KA giderim verimleri sırasıyla % 97, 99 ve 100 olarak elde edilirken reaksiyon süresinin 90 dakikaya artırılması ile çalışılan her üç Fe^{3+} başlangıç konsantrasyonunda % 100 KA giderimi sağlanabilmektedir. 0.25 mM başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunda 120 dakika sonunda elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri % 92 ve % 92 olarak karşımıza çıkmaktadır. Başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun 1.00 mM değerine yükseltilmesi ile reaksiyon sonunda elde edilen KOİ (% 96) ve TOK (% 93) giderim verimleri de artmıştır. Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de görüldüğü üzere, başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun artırılması ile KA, KOİ ve TOK giderim verimleri de artmaktadır. Farklı başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonları için hesaplanan görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2 incelendiğinde, reaksiyon hızlarında başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun artmasına paralel olarak bir artış olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2 : Farklı başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

Başlangıç Fe^{3+} Konsantrasyonu (mM)	k_{KA} (dk^{-1})	k_{KOI} (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
0.00	0.0056	0.0035	*
0.25	0.0538	0.0203	0.0258
0.50	0.0838	0.0254	0.0332
1.00	0.0954	0.0469	0.0537

* Sınırlı giderimden dolayı hesaplanamamıştır.

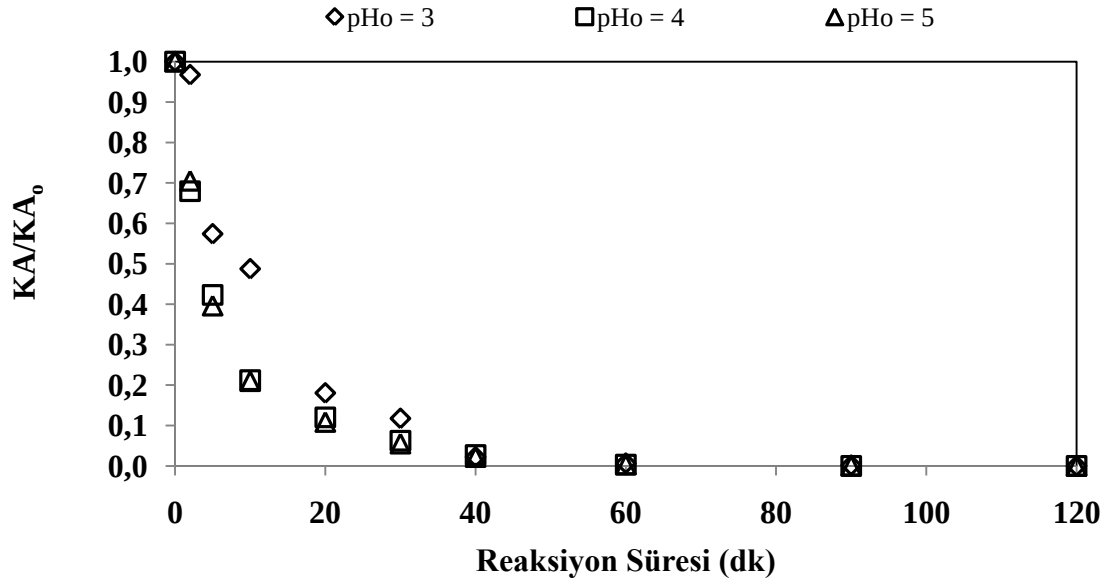
4.1.3 Başlangıç pH'sının etkisi

Foto-Fenton benzeri oksidasyon prosesinde çözelti pH değeri, $\text{HO}^\bullet$ radikali üretim hızını ve Fe^{3+} konsantrasyonunu kontrol ettiğinden oldukça önemli bir parametredir.

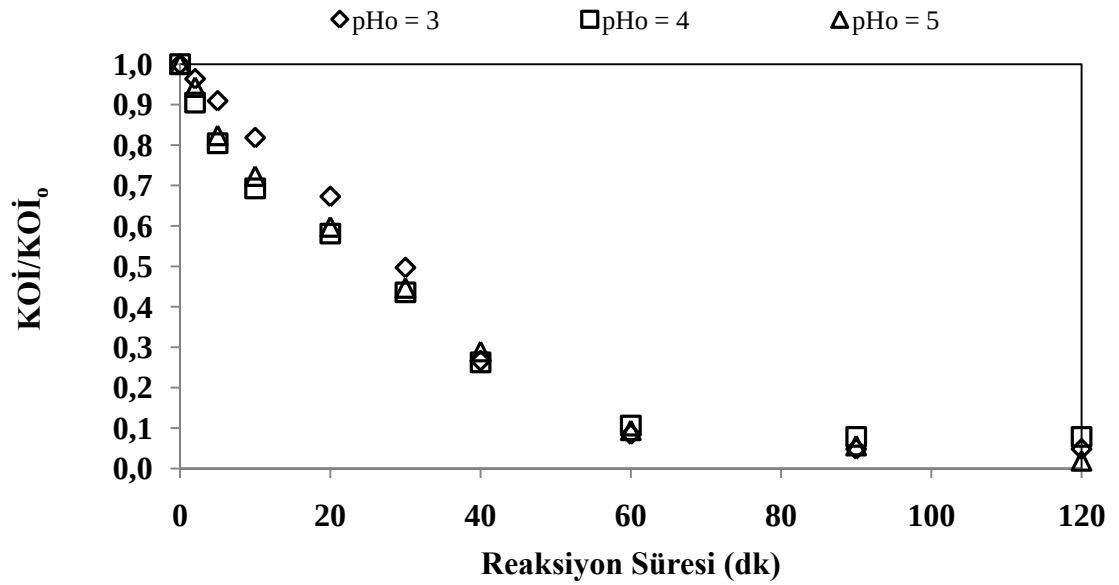
Foto-Fenton benzeri prosesi asidik şartlarda daha verimli olmakla birlikte, optimum pH değeri 2.8-3.0 aralığındadır (Pignatello, 1992). Kang ve diğ. (1999), yaptıkları çalışmada, tekstil endüstrisi atıksularında bulunan toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerin pH 3, 3.5 ve 5'te foto-Fenton prosesi ile etkili olarak giderildiğini rapor etmişlerdir.

Muruganandham ve Swaminathan (2004) tarafından yapılan çalışmada, reaktif azo boyar madde olan Reaktif Turuncu 4, farklı pH'larda (1-7) foto-Fenton prosesine tabi tutulmuştur. Bu çalışma sonucunda foto-Fenton prosesi için optimum pH'nın 3 olduğu sonucuna varılmış, pH değerinin 3'ten büyük olduğu durumlarda ise reaksiyon veriminin düştüğü belirtilmiştir.

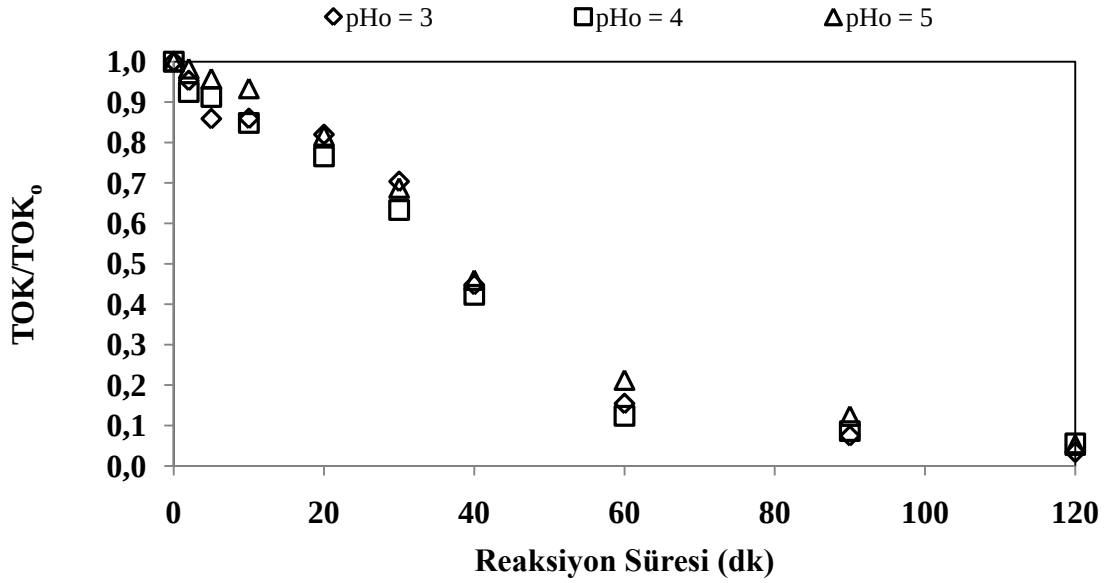
Bu bilgiler dikkate alınarak, başlangıç pH değerinin proses verimine etkisini belirlemek amacıyla, 450 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonunda, 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda ve 0.5 mM başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunda, farklı pH değerlerinde (pH 3, 4 ve 5) deneysel çalışmalar yürütülmüş, elde edilen KA, KOİ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8 : Farklı başlangıç pH'larında KA değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOI_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $H_2O_{20} = 30$ mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.9 : Farklı başlangıç pH'larında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOI_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $H_2O_{20} = 30$ mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.10 : Farklı başlangıç pH'larında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOI_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $H_2O_{20} = 30$ mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; Işık şiddeti = 5550 lüks).

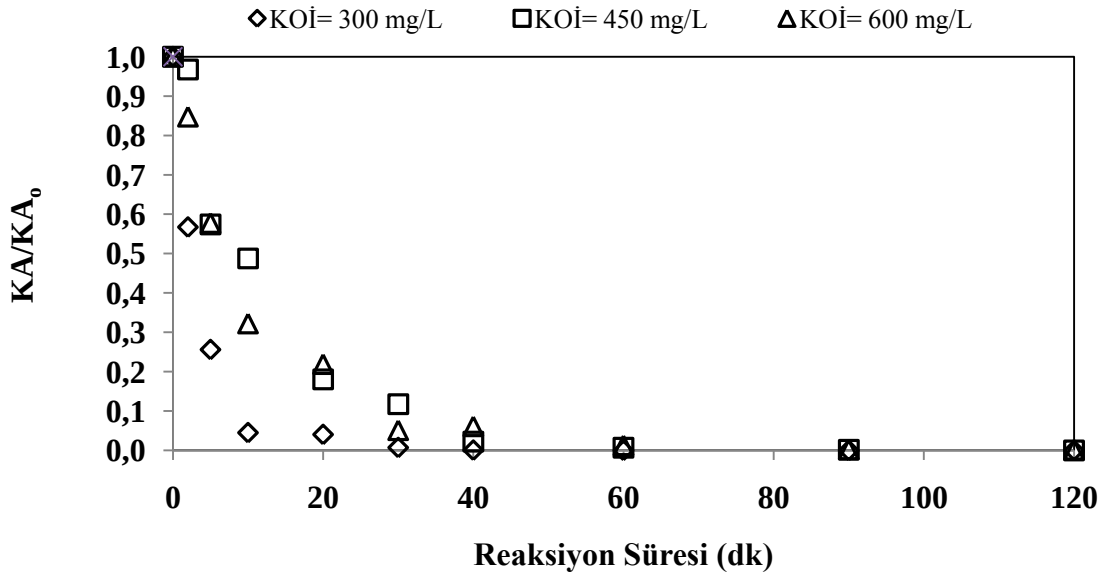
Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 incelendiğinde, başlangıç pH değerlerinin KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımında önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir. Çalışılan her üç pH değerinde (pH 3, 4 ve 5) 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda KA tamamen giderilmiştir. 120 dakika sonunda ise KOİ ve TOK giderim verimleri pH 3, 4 ve 5 değerleri için sırasıyla % 95, 92, 98 ve % 97, 94, 95 olarak bulunmuştur. Farklı başlangıç pH değerlerinde yürütülen oksidasyon deneyleri için hesaplanan KA, KOİ ve TOK giderim hızları incelendiğinde (Çizelge 4.3) ise literatür verileriyle uyumlu bir şekilde en yüksek KA, KOİ ve TOK giderim hız sabitlerinin başlangıç pH değerinin 3 olduğu durumda elde edildiği görülmektedir (Pignatello, 1992).

Çizelge 4.3 : Farklı başlangıç pH'larında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

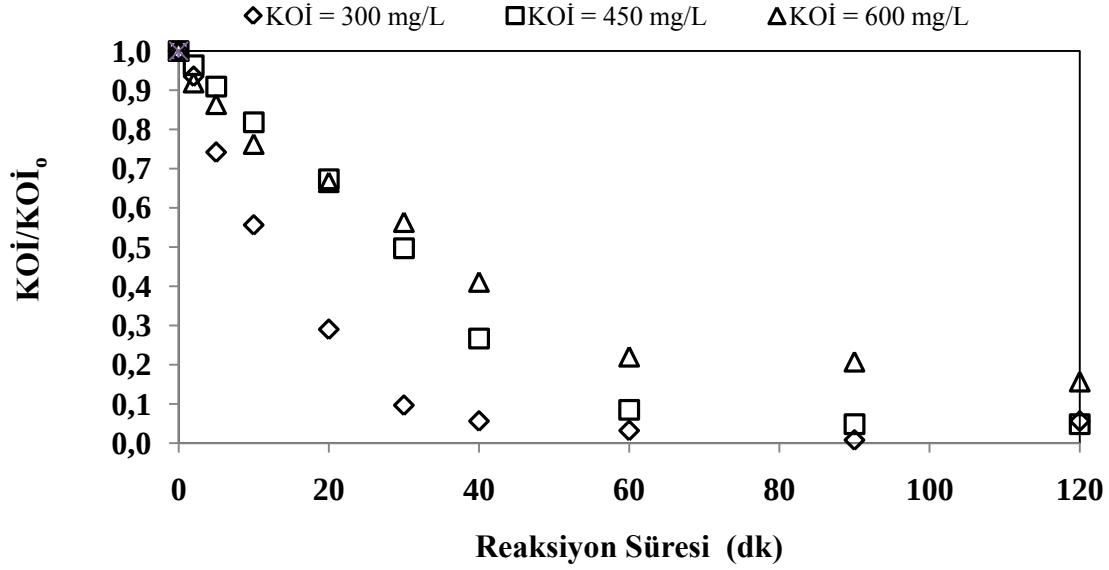
Başlangıç pH'sı	k_{KA} (dk^{-1})	k_{KOI} (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
3	0.0838	0.0254	0.0332
4	0.0713	0.0304	0.0277
5	0.0716	0.0290	0.0277

4.1.4 Başlangıç KOİ konsantrasyonunun etkisi

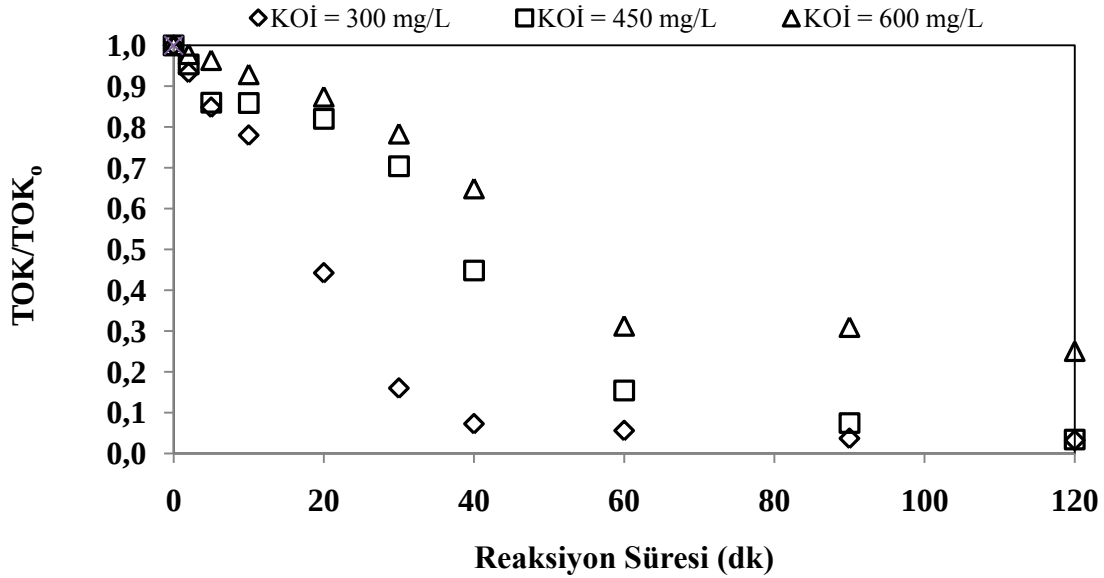
Başlangıç KOİ konsantrasyonunun proses verimine etkisini belirlemek için, 30 mM başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda, 0.5 mM başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunda ve pH 3'te, farklı giriş KOİ konsantrasyonları (300, 450, 600 mg/L) seçilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Seçilen KOİ konsantrasyonları bu tür model kirleticileri içeren tekstil endüstrisi atıksularının ayırık akımlarında tipik olarak karşılaşılan KOİ değerleri olarak karşımıza çıkmaktadır (Zollinger, 2003). Bu kapsamda gerçekleştirilen foto-Fenton benzeri oksidasyon deneylerinde KA, KOİ ve TOK parametrelerinin reaksiyon süresine boyunca değişimi sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4.11 : Farklı giriş KOİ konsantrasyonlarında KA değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: H_2O_{20} = 30 mM; Fe^{3+} = 0.50 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.12 : Farklı başlangıç KOİ konsantrasyonlarında KOİ değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $H_2O_{20} = 30$ mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.13 : Farklı başlangıç KOİ konsantrasyonlarında TOK değerlerinin zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $H_2O_{20} = 30$ mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).

Şekil 4.11, Şekil 4.12, ve Şekil 4.13 incelendiğinde, 300, 450 ve 600 mg/L KOİ konsantrasyonları için KA giderme verimlerinin 40 dakika sonunda sırasıyla % 100, 98, 94 olduğu; ve 90 dakikadan itibaren ise ortamda KA'nın tamamen giderildiği görülmektedir. 120 dakika sonunda KOİ giderimleri ise 300 mg/L KOİ giriş konsantrasyonu için % 100, 450 mg/L KOİ konsantrasyonu için % 95, 600 mg/L KOİ konsantrasyonu için ise % 84 olarak elde edilmiştir. Aynı reaksiyon süresi için TOK

giderimleri ise 300, 450 ve 600 mg/L giriş KOİ konsantrasyonları için sırası ile % 97, 96, 75 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ışığında artan giriş KOİ konsantrasyonu ile KA, KOİ ve TOK giderimlerinin olumsuz etkilendiği söylenebilmektedir. Bu olumsuz etki, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonun sabit kalması nedeni ile, kirleticiyi oksitleyecek radikal miktarının sabit kalmasıyla ortaya çıkmaktadır. Çizelge 4.4'te verilen görünür birinci derece reaksiyon hız sabitlerine bakıldığında, başlangıç KOİ konsantrasyonundaki artışın KA, KOİ ve TOK giderim hızlarını yavaşlattığı görülmektedir.

Çizelge 4.4 : Farklı giriş KOİ konsantrasyonlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk⁻¹).

Giriş KOİ konsantrasyonu (mg/L)	k _{KA} (dk ⁻¹)	k _{KOI} (dk ⁻¹)	k _{TOK} (dk ⁻¹)
300	0.1700	0.0543	0.0813
450	0.0838	0.0254	0.0332
600	0.0687	0.0173	0.0128

4.2 K-Asidin Foto-Fenton Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda Işık Türünün ve Şiddetinin Etkisi

Organik maddelerin fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile arıtımlarında kullanılan ışığın türü ve kullanılan ışık şiddeti en önemli faktörlerden biridir. UV ışınları tek başına kullanıldığında sınırlı oksidasyon gücüne sahip olmakla birlikte, bazı organik maddeleri moleküllerde bağ ayrılması ve serbest radikal oluşumu ile parçalayabilmektedirler (Parsons ve Williams, 2004). Görünür saha ışınları ise daha çok renkli maddeler üzerinde etkili olmaktadır. Fotokimyasal reaksiyonlarda artan ışık şiddeti ile organik madde giderim veriminin de doğru orantılı olarak arttığı literatürde belirtilmektedir (Parsons ve Williams, 2004).

Bu deneysel çalışma kapsamında foto-Fenton benzeri prosesinde farklı ışık türlerinin kullanımı ile KA arıtımının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda UV-C, UV-A ve görünür ışık kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Işık şiddetinin etkisini incelemek için yürütülen çalışmalar ise UV-A ışığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma kapsamında ayrıca foto-Fenton benzeri prosesi ile KA giderim mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için kontrol deneyleri de yürütülmüştür. Bu kapsamda sadece fotoliz (UV-C, UV-A ve görünür ışık), Fe³⁺/ışık (UV-C, UV-A ve görünür ışık), H₂O₂/ışık (UV-C, UV-A ve görünür

ışık) ve karanlık Fenton benzeri deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar kapsamlı olarak Ek B’de verilmektedir.

450 mg/L giriş KOİ konsantrasyonunda ($KA_0 = 690$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L) yürütülen karanlık Fenton benzeri oksidasyon deneyinde ($H_2O_{20} = 30$ mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$) 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 88 KA giderimi elde edilirken KOİ ve TOK parametrelerinde bir giderim gözlenmemiştir. KA model kirleticisi için görünür birinci derece reaksiyon hız sabiti ise 0.0689 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.

4.2.1 Kontrol deneyleri

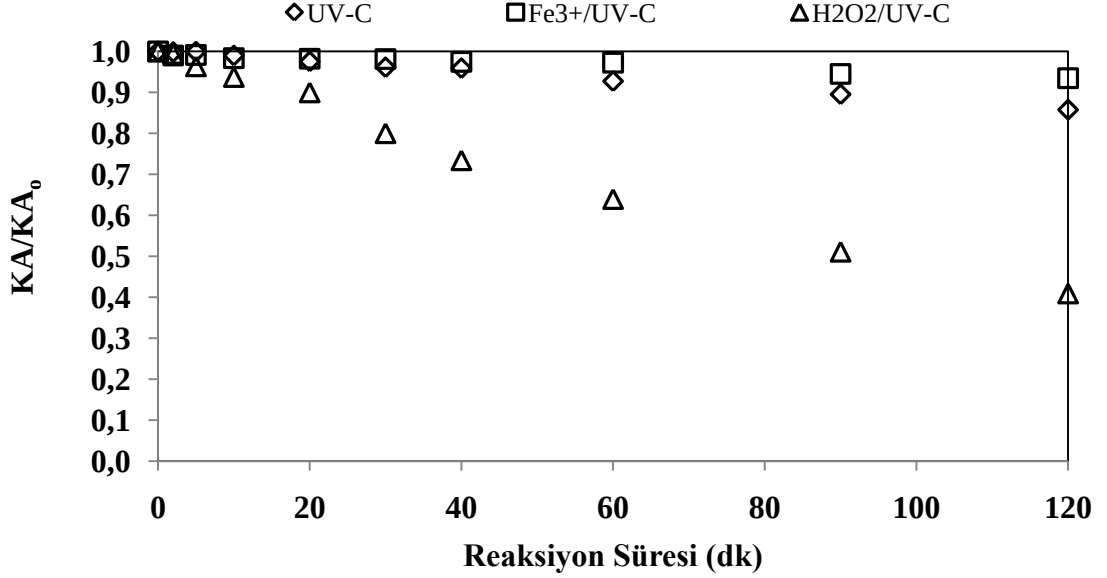
4.2.1.1 Sadece UV-C

UV-C ışığı kullanılarak yürütülen kontrol deneylerinde (UV-C fotolizi, $Fe^{3+}/UV-C$ ve $H_2O_2/UV-C$) elde edilen KA, KOİ ve TOK parametrelerinde gözlenen değişimler normalize değerler olarak Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da verilmektedir (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOI_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $H_2O_{20} = 30$ mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 1750 lüks).

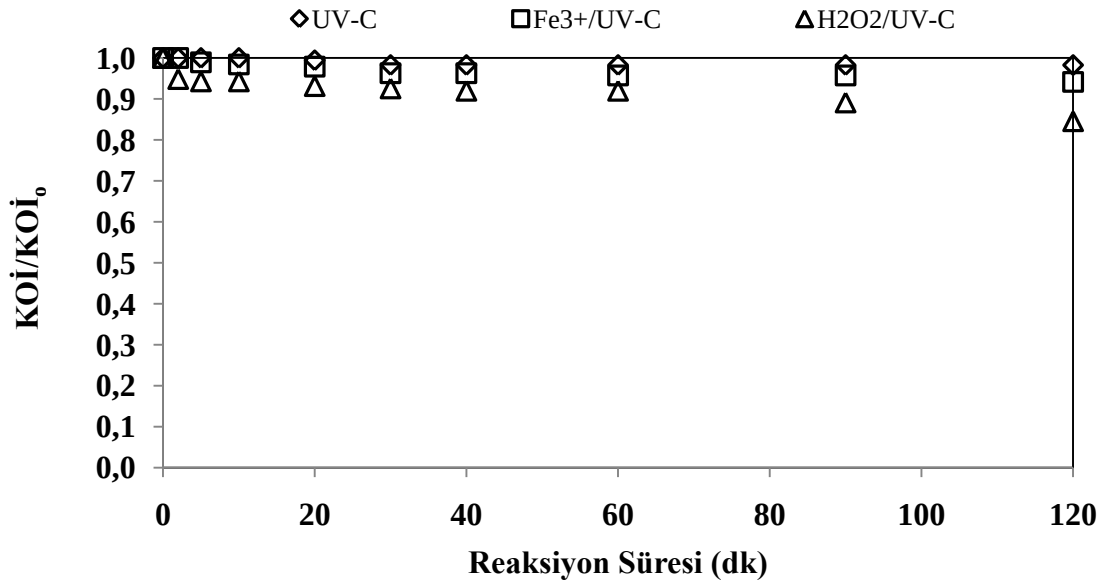
Şekil 4.14’te sadece UV-C fotolizi durumunda 120 dakika reaksiyon süresi sonunda KA gideriminin çok az olduğu (% 14), $Fe^{3+}/UV-C$ prosesinde ortama sadece Fe^{3+} ilave edilmesi ile KA gideriminin yarı yarıya düştüğü (% 7) ve $H_2O_2/UV-C$ prosesinde ise KA gideriminde belirgin bir artış olduğu (% 59) gözlenmiştir. $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile ana madde (KA) gideriminde elde edilen bu yüksek verim beklenen bir sonuçtur. Verimdeki bu artış, güçlü bir oksidan olan $HO^\bullet$ radikallerinin bu proses ile üretimine dayanmaktadır (Behnajady ve diğ., 2004; Daneshvar ve diğ., 2004). Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da incelendiğinde, 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda, UV-C fotolizi, $Fe^{3+}/UV-C$ ve $H_2O_2/UV-C$ proseslerinde KOİ giderimlerinin sırası ile % 2, % 6, % 15, TOK giderimlerinin ise sırası ile % 2, % 3, % 8 gibi düşük kabul edilebilecek değerlerde olduğu görülmektedir. Bununla beraber, $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile nispeten daha yüksek KOİ ve TOK giderim verimlerine ulaşılabilmektedir.

UV-C fotolizi, $Fe^{3+}/UV-C$ ve $H_2O_2/UV-C$ prosesleri için hesaplanan görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4.5’te verilmektedir. Sadece UV-C ışığı varlığında 0.0013 dk^{-1} olan KA reaksiyon hız sabiti ortama Fe^{3+} ilave edilmesi

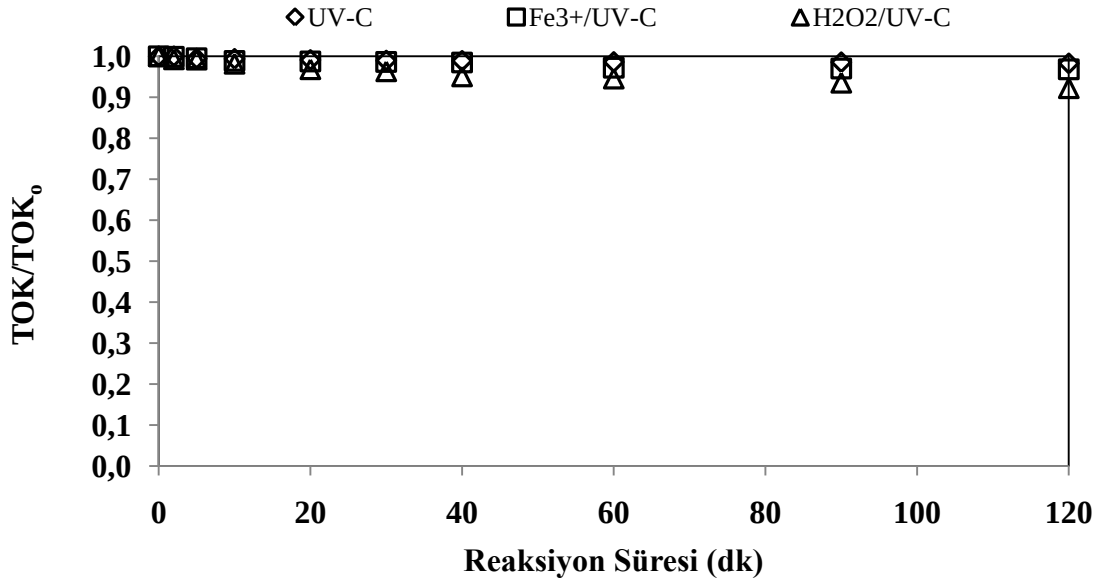
durumunda 0.0005 dk^{-1} değerine düşmekte, sadece H_2O_2 ilave edilmesi durumunda ise 0.0075 dk^{-1} değerine yükselmektedir. Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere sadece UV-C, Fe^{3+} /UV-C ve H_2O_2 /UV-C prosesleri için KOİ ve TOK parametrelerinin birinci derece reaksiyon hız sabitleri bu parametrelerde elde edilen sınırlı giderimlerden dolayı hesaplanamamıştır.



Şekil 4.14 : UV-C fotolizi, Fe^{3+} /UV-C ve H_2O_2 /UV-C proseslerin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı KA değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 1750 lüks).



Şekil 4.15 : UV-C fotolizi, Fe^{3+} /UV-C ve H_2O_2 /UV-C proseslerin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 1750 lüks)



Şekil 4.16 : UV-C fotolizi, Fe^{3+} /UV-C ve H_2O_2 /UV-C proseslerinin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı TOK değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 1750 lüks)

Çizelge 4.5 : UV-C fotolizi, Fe^{3+} /UV-C ve H_2O_2 /UV-C oksidasyon deneylerinde KA , KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

Proses	k_{KA} (dk^{-1})	$k_{\text{KOİ}}$ (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
UV-C	0.0013	*	*
Fe^{3+} /UV-C	0.0005	*	*
H_2O_2 /UV-C	0.0075	*	*

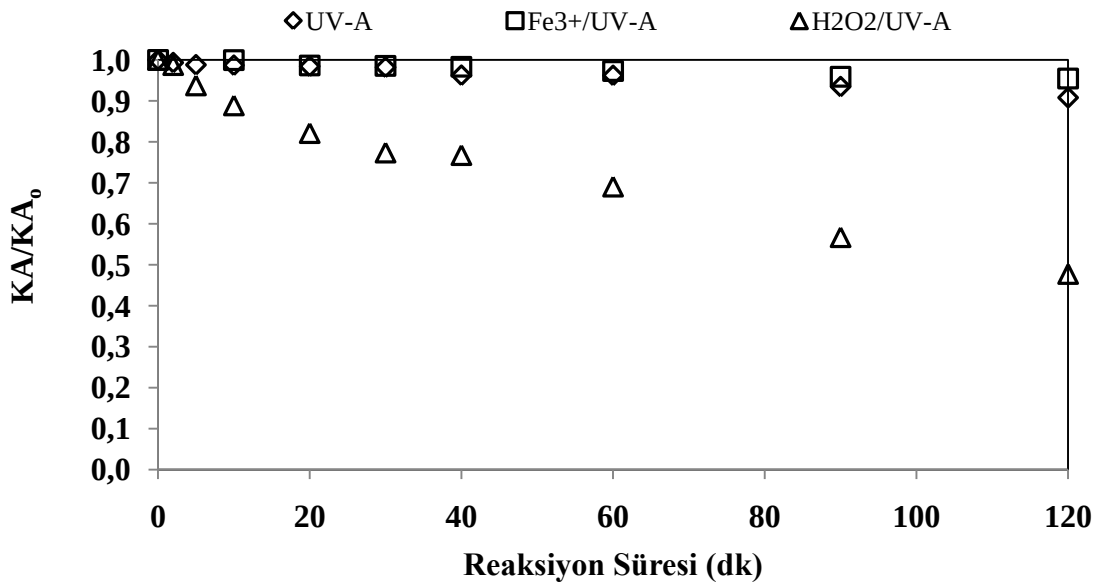
* Sınırlı giderimden dolayı hesaplanamamıştır.

4.2.1.2 Sadece UV-A

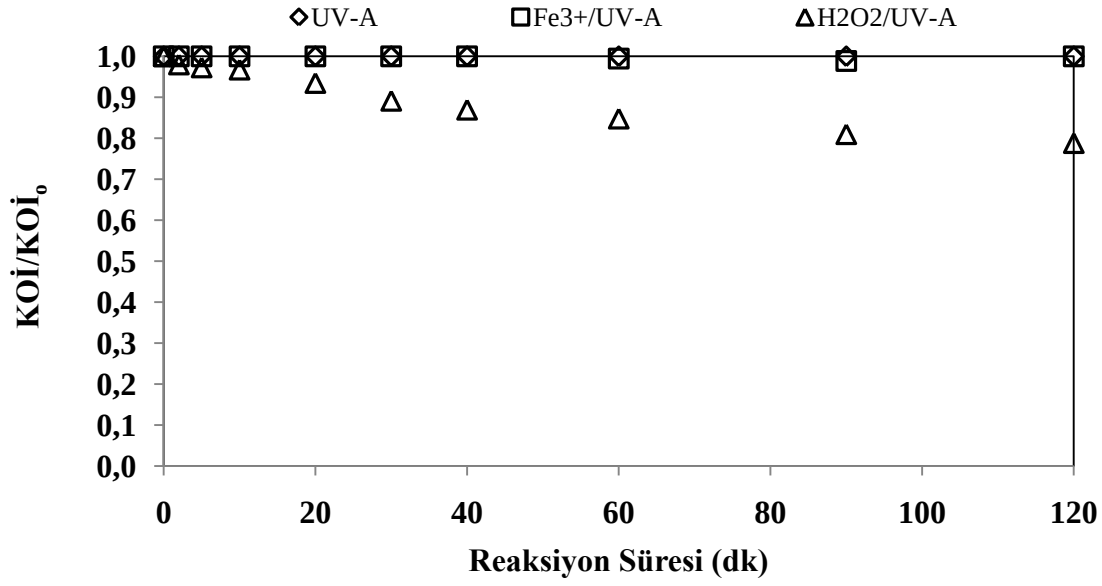
Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da UV-A ışığı kullanılarak yürütülen kontrol deneylerinin sonuçları görülmektedir (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks). UV-A fotolizi, Fe^{3+} /UV-A ve H_2O_2 /UV-A prosesleri için hesaplanan KA , KOİ ve TOK parametreleri görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri ise Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi, KA ’nın sadece UV-A fotolizi ile gideriminde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 9 mertebesinde KA giderimi elde edilmiştir. Ortama Fe^{3+} iyonlarının ilave edilmesi durumunda (Fe^{3+} /UV-A prosesi) ise KA

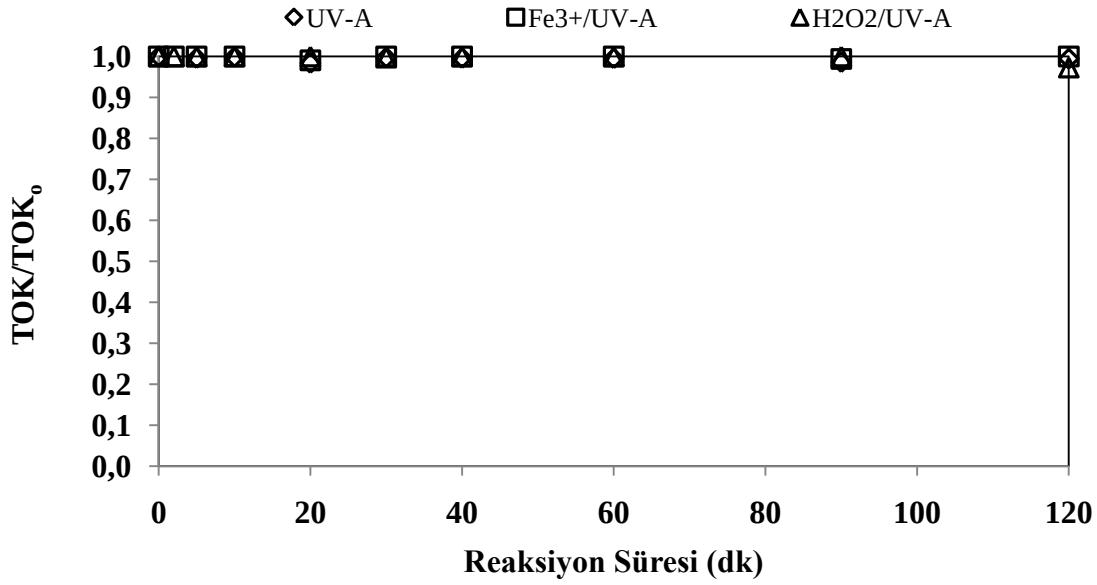
giderim verimi % 5 değerine düşmektedir. H_2O_2 'nin UV-A ışığı ile beraber kullanılması durumunda ise % 52'lik bir KA giderimi olduğu görülmektedir. UV-C kullanılarak gerçekleştirilen kontrol deneylerine benzer şekilde H_2O_2 /UV-A kullanımı ile gerçekleştirilen arıtma prosesinin verimi ana madde (KA) gideriminde diğer proseslere göre daha etkindir. Bununla beraber ortama sadece Fe^{3+} iyonlarının ilave edilmesi gerek UV-C gerekse UV-A ışık türleri ile gerçekleştirilen deneylerde KA giderimini sadece fotoliz uygulamalarına göre inhibe etmektedir. UV-A fotolizi ve Fe^{3+} /UV-A proseslerinin uygulanması durumunda çalışılan reaksiyon koşullarında KOİ ve TOK giderimi sağlanmamıştır. H_2O_2 /UV-A prosesi ile ise % 21 mertebelerinde KOİ giderimi elde edilirken mineralizasyon gerçekleşmemiştir. Sadece UV-A ışığı varlığında 0.0008 dk^{-1} olan KA reaksiyon hızı, Fe^{3+} /UV-A prosesinde yarı yarıya azalmakta (0.0004 dk^{-1}), H_2O_2 /UV-A prosesinde ise 0.0056 dk^{-1} değerine artmaktadır (Çizelge 4.6). UV-A fotolizi, Fe^{3+} /UV-A ve H_2O_2 /UV-A proseslerinde TOK parametresi için bir giderim hızından söz etmek mümkün değildir. Benzer şekilde UV-A fotolizi ve Fe^{3+} /UV-A prosesi için KOİ giderim hızları da hesaplanamamıştır. % 21'lik bir KOİ gideriminin elde edildiği H_2O_2 /UV-A prosesi için ise 0.0035 dk^{-1} mertebelerinde bir KOİ giderim hızı söz konusudur.



Şekil 4.17 : UV-A fotolizi, Fe^{3+} /UV-A ve H_2O_2 /UV-C proseslerin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690 \text{ mg/L}$; $KOİ_0 = 450 \text{ mg/L}$; $TOK_0 = 142 \text{ mg/L}$; $H_2O_{20} = 30 \text{ mM}$; $Fe^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.18 : UV-A fotolizi, Fe^{3+} /UV-A ve H_2O_2 /UV-C proseslerin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.19 : UV-A fotolizi, Fe^{3+} /UV-A ve H_2O_2 /UV-C proseslerin karşılaştırılması - normalize değerler olarak zamana karşı TOK değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).

Çizelge 4.6 : UV-A fotolizi, Fe^{3+} /UV-A ve H_2O_2 /UV-A oksidasyon deneylerinde KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

Proses	k_{KA} (dk^{-1})	$k_{\text{KOİ}}$ (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
UV-A	0.0008	*	*
Fe^{3+} /UV-A	0.0004	*	*
H_2O_2 /UV-A	0.0056	0.0035	*

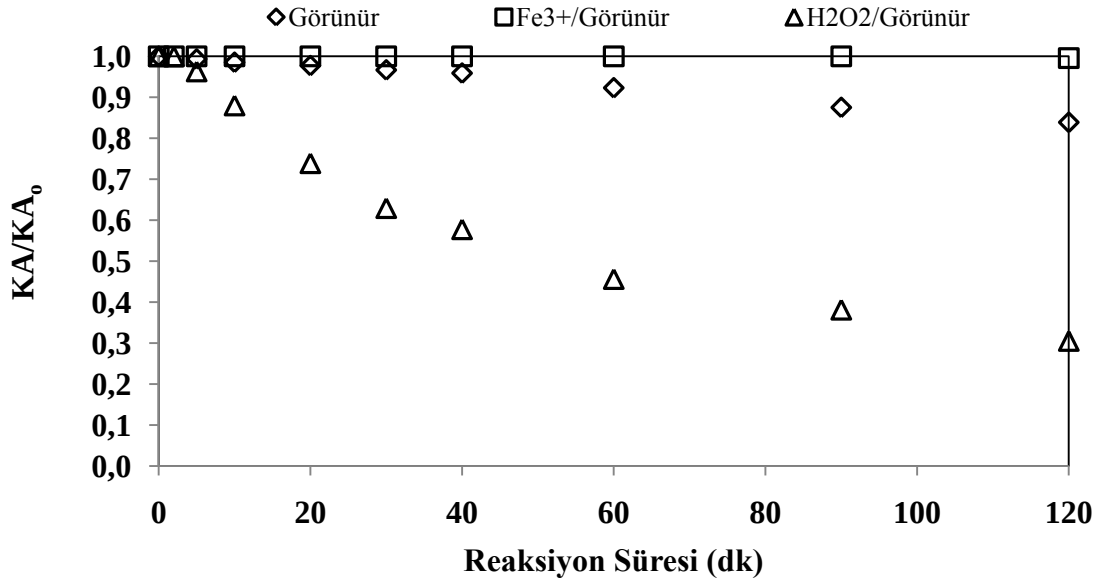
* Sınırlı giderimden dolayı hesaplanamamıştır.

4.2.1.3 Sadece görünür ışık

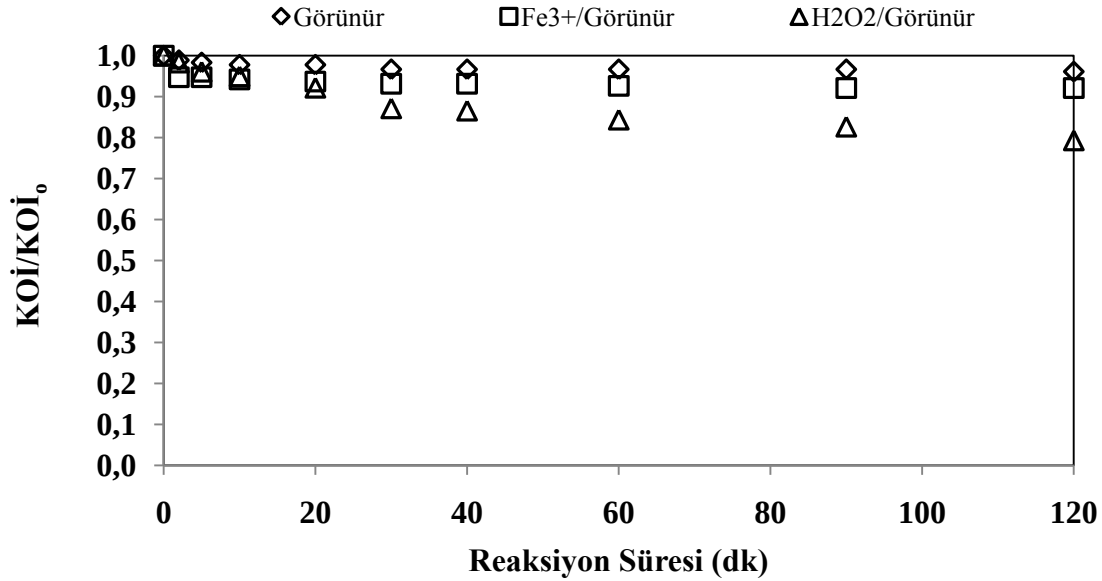
Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de görünür ışık kullanılarak yürütülen kontrol deneylerinin (görünür ışık fotolizi, Fe^{3+} /görünür ışık ve H_2O_2 /görünür ışık) sonuçları verilmektedir (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 8300 lüks).

Şekil 4.20 incelendiğinde, 120 dakika reaksiyon süresi sonunda KA gideriminin sadece görünür ışık fotolizinde % 16, H_2O_2 /UV-C prosesinde % 69 olduğu görülmektedir. Fe^{3+} /UV-C prosesinde ise KA giderimi elde edilmemiştir. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de görüldüğü üzere, görünür ışık fotolizi ve Fe^{3+} /görünür ışık prosesi ile pratik olarak KOİ (% 4 ve % 8) ve TOK (% 2 ve % 4) giderimleri elde edilememiştir. H_2O_2 /görünür ışık prosesi ise % 21 mertebelerinde KOİ giderimi sağlarken mineralizasyonda (TOK giderimi) ise yetersiz kalmaktadır (% 6).

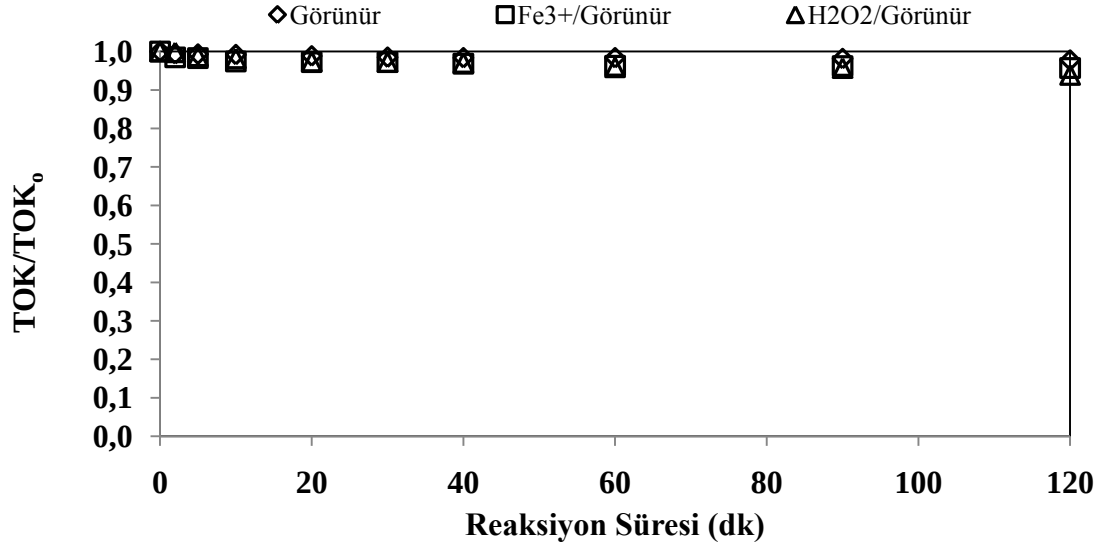
Çizelge 4.7 incelendiğinde görünür ışık fotolizi için elde edilen 0.0015 dk^{-1} değerindeki birinci derece reaksiyon hız sabitinin, ortama H_2O_2 ilavesi ile 0.0137 dk^{-1} değerine çıktığı görülmektedir. UV-C ve UV-A ışık türleri ile yürütülen kontrol deneylerine benzer şekilde ortama Fe^{3+} iyonlarının ilave edilmesi ile KA giderimi inhibe olmuştur. Anlamlı KOİ giderimlerinin elde edildiği H_2O_2 /görünür ışık prosesi için KOİ görünür birinci derece reaksiyon hız sabiti 0.0046 dk^{-1} olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 4.20 : Görünür ışık fotolizi, Fe³⁺/Görünür ışık ve H₂O₂/Görünür ışık proseslerin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı KA değişimi (DeneySEL Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L; H₂O₂₀ = 30 mM; Fe³⁺ = 0.50 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 8300 lüks).



Şekil 4.21 : Görünür ışık fotolizi, Fe³⁺/Görünür ışık ve H₂O₂/Görünür ışık proseslerin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimi (DeneySEL Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L; H₂O₂₀ = 30 mM; Fe³⁺ = 0.50 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 8300 lüks).



Şekil 4.22 : Görünür ışık fotolizi, Fe^{3+} /Görünür ışık ve H_2O_2 /Görünür ışık proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı TOK değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 8300 lüks).

Çizelge 4.7 : Görünür ışık fotolizi, Fe^{3+} /Görünür ışık ve H_2O_2 /Görünür ışık oksidasyon deneylerinde KA , KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

Proses	k_{KA} (dk^{-1})	$k_{\text{KOİ}}$ (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
Görünür ışık	0.0015	*	*
Fe^{3+} /Görünür ışık	*	*	*
H_2O_2 /Görünür ışık	0.0137	0.0046	*

* Sınırlı giderimden dolayı hesaplanamamıştır.

4.2.2 Foto-Fenton deneyleri

DeneySEL çalışmanın bu bölümünde, UV-C, UV-A ve görünür ışık türlerinin kullanımı ile ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{görünür ışık}$) KA 'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımında KA , KOİ ve TOK giderim verimleri incelenmiş ve tüm prosesler arıtma performansları açısından karşılaştırılmıştır. KA , KOİ ve TOK değerlerinin zamana bağlı değişimleri normalize değerler olarak Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te gösterilmiştir. $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{görünür ışık}$ prosesleri için elde edilen KA , KOİ ve TOK giderim hızları Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Farklı ışık türleri kullanılarak gerçekleştirilen foto-Fenton benzeri oksidasyon deneylerinin mekanizmasının daha iyi ortaya konabilmesi için, ortamda sadece

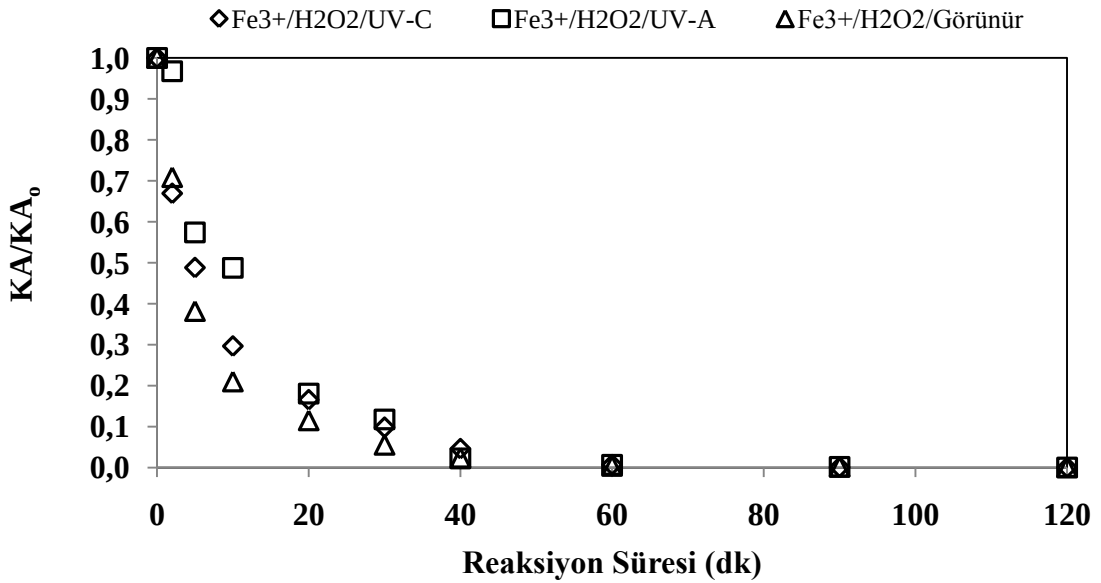
katalizörün (Fe^{3+} iyonu), ana maddenin (hedef kirletici, KA), Fe^{3+} iyonu ve KA'nın ($\text{Fe}^{3+} + \text{KA}$) ve Fe^{3+} , KA ve H_2O_2 'nin ($\text{Fe}^{3+} + \text{KA} + \text{H}_2\text{O}_2$) beraber bulunması durumlarında çalışılan dalga boylarında gösterdikleri ışık absorbanslarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda hazırlanan standart çözeltiler UV spektroskopisi taramasına tabi tutulmuştur. Ek B'de verilen UV spektroskopisi tarama sonuçları incelendiğinde KA içeren standart çözeltinin 400 ila 700 nm arasında kalan görünür ışık bölgesinde 425 nm'den başlayarak absorbans verdiği görülmektedir. Sadece Fe^{3+} iyonunu içeren standart çözelti ise bu dalga boyları arasında herhangi bir absorbans vermemektedir. UV-A bölgesinde ise (315-380 nm dalga boyları arası) KA model kirleticisi yüksek miktarda ışık absorblamakla birlikte Fe^{3+} iyonu da ışık absorbansı yapmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan UV-C ışık bölgesinde (254 nm) ise KA model kirleticisi maksimum absorbans vermekte, Fe^{3+} iyonunun ışık absorbansı ise bu bölgede yükselmektedir.

UV spektroskopisi tarama sonuçlarından da görüleceği gibi $\text{Fe}^{3+} + \text{KA}$ ve $\text{Fe}^{3+} + \text{KA} + \text{H}_2\text{O}_2$ standart çözeltilerinde ise KA model kirleticinin çalışılan tüm ışık bölgeleri (türleri) için absorblama eğilimi baskın olarak ortaya çıkmaktadır.

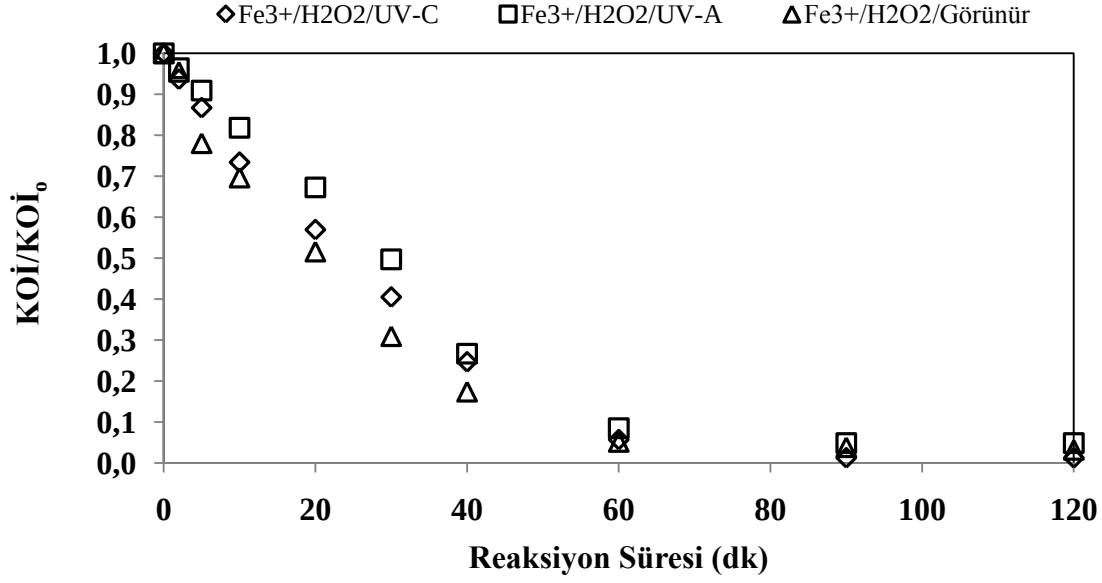
Bölüm 4.2.1'de ayrıntıları ile sonuçları verilen kontrol deneylerinin ve UV spektroskopisi taramalarının ışığında, etkin KA arıtımının (ana madde, KOİ ve TOK giderimi) çalışılan tüm ışık türleri için ancak Fe^{3+} , H_2O_2 ve ışığın beraber kullanımı ile sağlanabileceği söylenebilmektedir. Fenton benzeri prosesi ile ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) KA model kirleticisi nispeten yüksek reaksiyon hızları ile giderilebilmekle birlikte KOİ ve TOK giderimi sağlanamamaktadır. Fotoliz uygulaması KA model kirleticisini moleküllerde bağ ayrılması ve serbest organik radikallerin oluşumu ile (Parsons, 2004) çok düşük hızlarla da olsa giderebilmekle beraber, ortama Fe^{3+} iyonu ilavesi ile bu reaksiyon inhibe olmaktadır. Bu inhibisyon Fe^{3+} iyonu ile KA model kirleticisinin reaksiyona girerek, fotokimyasal olarak aktif olmayan kompleksleri oluşturması ile açıklanabilmektedir. Oluşan $\text{Fe}^{3+} - \text{KA}$ kompleksleri KA model kirleticisi seviyesinde ışık absorblamakla beraber fotoliz ile giderilememektedir. Ortama oksidan (H_2O_2) ilavesi ile gerçekleşen foto-Fenton benzeri reaksiyonları sonucu (Bkz Bölüm 2.3.2.2) oluşan $\text{HO}^\bullet$ radikalleri ile incelenen tüm parametreler (KA, KOİ ve TOK) bazında daha yüksek giderim verimleri elde edilmektedir.

Şekil 4.23'te normalize değerler olarak verilen KA konsantrasyonundaki değişimler incelendiğinde, 40 dakika reaksiyon süresi sonunda incelenen üç proses için de KA giderim verimleri çok yüksek olup, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesi için % 95, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$ ışık prosesleri için ise % 98 mertebelerindedir. $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesi için 0.0766 dk^{-1} olarak hesaplanan KA giderim hız sabiti, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ (0.0838 dk^{-1}) ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$ ışık (0.0868 dk^{-1}) proseslerinde artış göstermiştir (Çizelge 4.8).

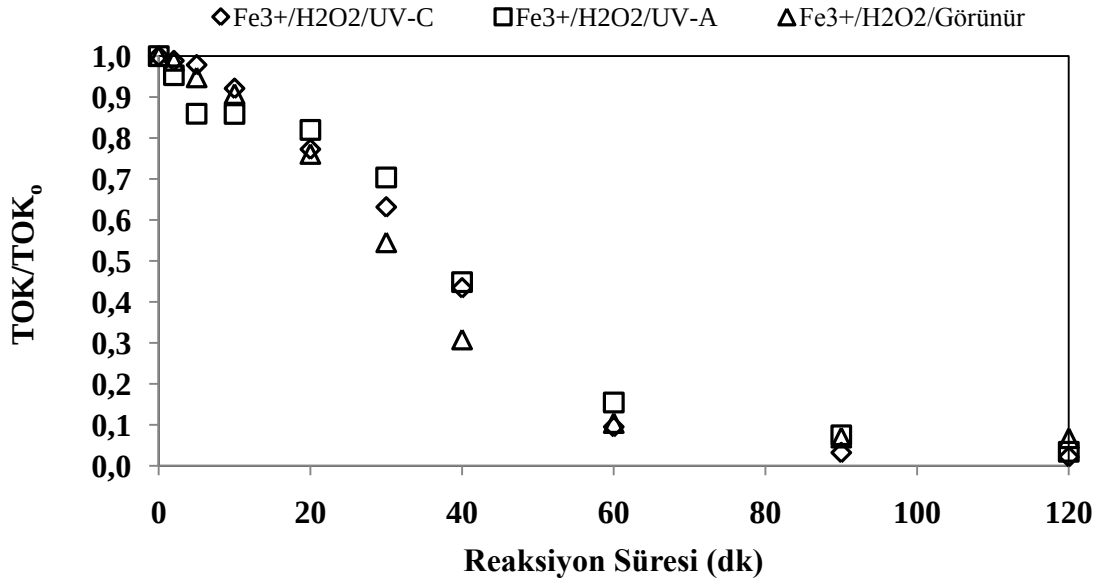
KOİ giderme verimleri, 60 dakika reaksiyon süresi sonunda $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$ ışık prosesleri için sırasıyla % 94, % 92 ve % 95'tir ve birbirine çok yakındır. Benzer şekilde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda TOK giderme verimleri (% 98, % 97, % 93) birbirine yakın olmakla birlikte, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{görünür}$ ışık prosesinde nispeten daha düşük verim elde edilmiştir. Çizelge 4.8 incelendiğinde KOİ ve TOK giderim hızları artan sıra ile KOİ parametresi için $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A} < \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C} \cong \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$ ışık, TOK parametresi için $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$ ışık $< \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A} < \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ olarak bulunmaktadır.



Şekil 4.23 : $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$ ışık proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı KA değişimleri (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti-UV-C = 1750 lüks; Işık şiddeti-UV-A = 5550 lüks; Işık şiddeti-görünür ışık = 8300 lüks).



Şekil 4.24 : $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$ ışık proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı KOİ değişimleri (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOI}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti-UV-C = 1750 lüks; Işık şiddeti-UV-A = 5550 lüks; Işık şiddeti-görünür ışık = 8300 lüks).



Şekil 4.25 : $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$ ışık proseslerinin karşılaştırılması – normalize değerler olarak zamana karşı TOK değişimleri (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOI}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti-UV-C = 1750 lüks; Işık şiddeti-UV-A = 5550 lüks; Işık şiddeti-görünür ışık = 8300 lüks).

Çizelge 4.8 : $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$ ışık oksidasyon deneylerinde KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

Proses	k_{KA} (dk^{-1})	$k_{\text{KOİ}}$ (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$	0.0766	0.0488	0.0489
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$	0.0838	0.0254	0.0332
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür}$	0.0868	0.0480	0.0322

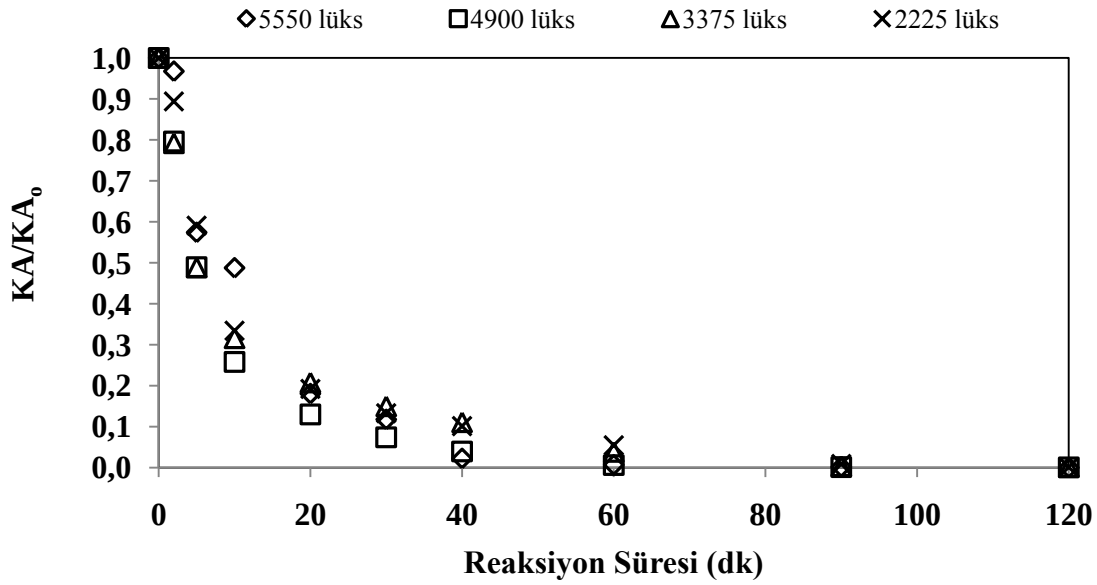
4.2.3 Işık şiddetinin etkisi

Işık şiddetinin foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesi reaksiyonu üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalarda UV-A ışık türü kullanılmış ve reaktörde bulunan aktif lamba sayısı azaltılarak, farklı ışık şiddetlerinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. KA, KOİ ve TOK parametrelerindeki değişimlerin normalize değerler olarak reaksiyon süresine (dk) karşı oluşturulan grafikleri Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de verilmektedir.

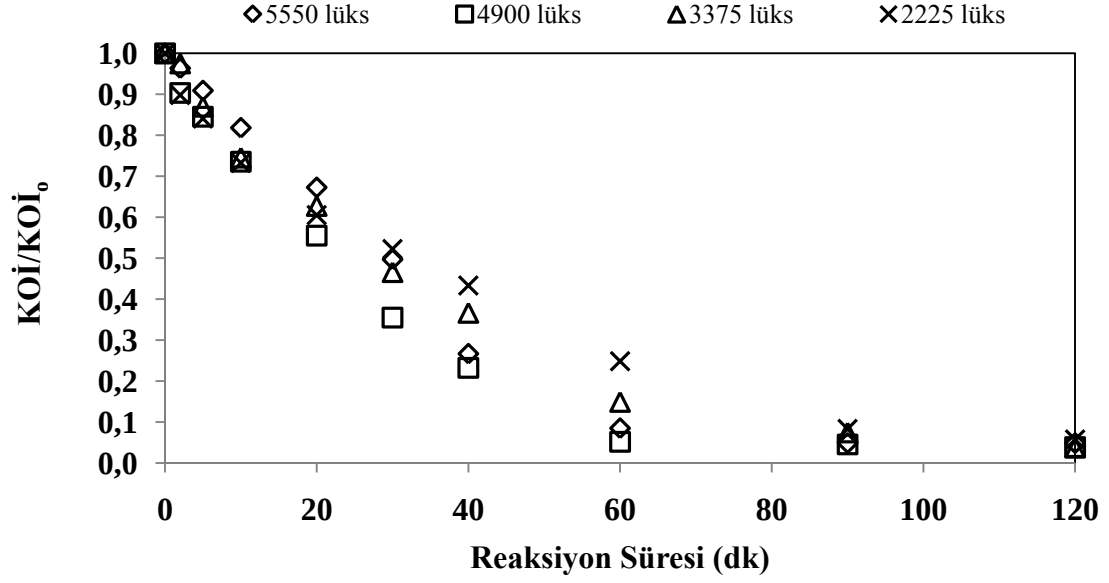
Sonuçlar Şekil 4.26’da verilen KA giderimleri açısından karşılaştırıldığında, farklı ışık şiddetlerinde yürütülen 4 farklı deneyde de 90 dk reaksiyon süresi sonunda KA’nın neredeyse tamamen giderildiği ($\approx \% 100$), 60 dk reaksiyon süresi sonunda yine giderim verimlerinin $\% 95$ ’in üzerinde olduğu (azalan ışık şiddetine göre sırasıyla $\% 99$, $\% 99$, $\% 96$, $\% 95$) görülmektedir. Etkinin daha belirgin olarak görüldüğü 40 dk reaksiyon süresi sonunda ise azalan ışık şiddetine göre sırasıyla $\% 98$, $\% 96$, $\% 90$ ve $\% 89$ değerlerinde giderme verimleri elde edilmiştir. KA parametresi için hesaplanan birinci derece reaksiyon hız sabitleri de ışık şiddetinin azalması ile benzer bir düşüş göstermektedir (0.0838 dk^{-1} , 0.0659 dk^{-1} , 0.0532 dk^{-1} ve 0.0525 dk^{-1}). Bu sonuçlara göre, ışık şiddetinin azalmasının KA giderimini olumsuz etkilediği ve azalan ışık şiddeti ile giderim verimlerinin ve giderim hızlarının düştüğü görülmektedir.

KOİ ve TOK parametrelerindeki değişimlerin verildiği Şekil 4.27 ve Şekil 4.28 incelendiğinde, 60 dakika sonunda 5550 lüks ve 4900 lüks ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda benzer KOİ ($\approx \% 94$) ve TOK ($\approx \% 92$) giderim verimleri elde edilmiştir. 120 dakika reaksiyon süresi sonunda ise KOİ ve TOK giderimlerinin aynı mertebede ($\approx \% 95$) olduğu görülmektedir. Işık şiddetinin 3375 lüks’e düşmesi ile KOİ ve TOK giderim verimleri düşmektedir (KOİ için $\% 85$ ve TOK için $\% 73$). Çalışılan 2225 lüks ışık şiddetinde ise KOİ ve TOK giderim

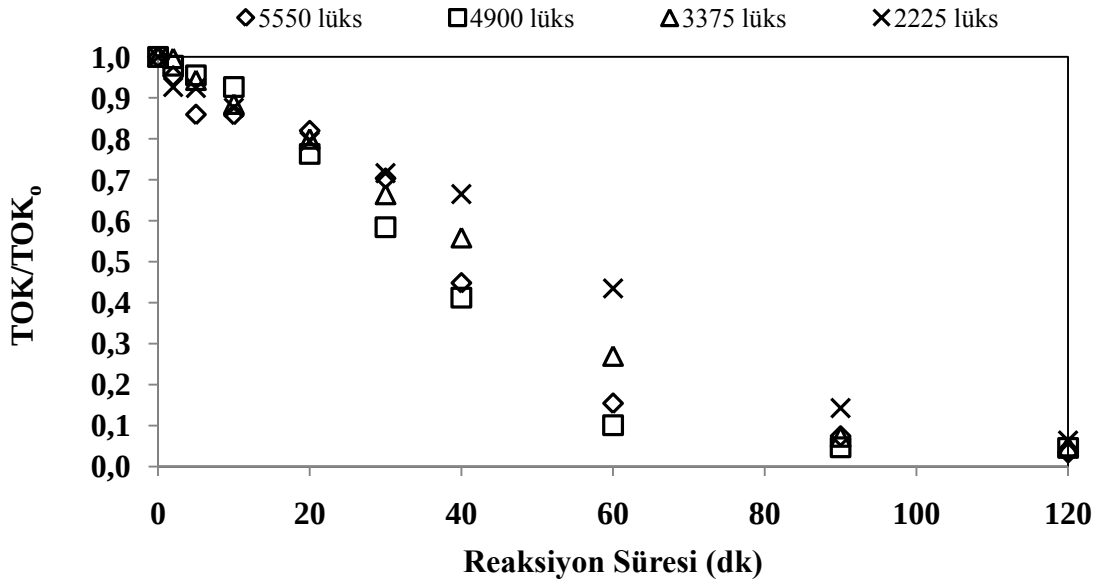
verimleri 60 dakika sonunda sırası ile % 75 ve % 57 olarak elde edilmiş, 120 dakika sonunda aynı mertebede (% 94) olduğu görülmüştür. Çizelge 4.9 incelendiğinde, KA görünür birinci derece reaksiyon hız sabitlerinin artan ışık şiddetiyle arttığı görülmektedir. KOİ parametresi için 5550 lüks ışık şiddetinde 0.0254 dk^{-1} olarak hesaplanan birinci derece reaksiyon hız sabiti, 2225 lüks ışık şiddetinde 0.0232 dk^{-1} 'e düşmüştür. TOK giderimleri açısından bakıldığında, en yüksek giderim hızı 5550 lüks ışık şiddetinde elde edilmiş (0.0332 dk^{-1}), ancak düşük ışık şiddetlerinde de TOK giderim hızları aynı mertebelerde bulunmuştur.



Şekil 4.26 : Işık şiddetinin KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımında KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $KA_0 = 690 \text{ mg/L}$; $KOI_0 = 450 \text{ mg/L}$; $TOK_0 = 142 \text{ mg/L}$; $H_2O_{20} = 30 \text{ mM}$; $Fe^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $pH_0 = 3$).



Şekil 4.27 : Işık şiddetinin KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımında KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOI_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $H_2O_{20} = 30$ mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$).



Şekil 4.28 : Işık şiddetinin KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımında TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $KOI_0 = 450$ mg/L; $TOK_0 = 142$ mg/L; $H_2O_{20} = 30$ mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $pH_0 = 3$).

Çizelge 4.9 : Foto-Fenton benzeri prosesinde ışık şiddetinin KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}) üzerine etkisi.

Işık Şiddeti (lüks)	k_{KA} (dk^{-1})	$k_{KOİ}$ (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
5550	0.0838	0.0254	0.0332
4900	0.0659	0.0272	0.0282
3375	0.0532	0.0280	0.0287
2225	0.0525	0.0232	0.0283

4.3 K-Asidin Foto-Fenton Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda Radikal Tutucuların Proses Verimi Üzerine Etkisi

İleri oksidasyon proseslerinin verimi $\text{HO}^\bullet$ radikallerinin üretimine ve bu radikallerin hedef kirleticiler tarafından etkin kullanımına bağlıdır. İleri oksidasyon proseslerinde hedef kirletici giderimini sağlayan $\text{HO}^\bullet$ radikali, reaktif ve seçici olmayan yapısı nedeniyle suda bulunan inorganik tuzlar ve diğer organik bileşikler gibi hedeflenmeyen maddeleri de oksitlemektedir. Su ve atıksularda bulunan hedef kirletici dışındaki maddeler veya radikal tutucular önemli miktarda $\text{HO}^\bullet$ tüketerek, proses verimini düşürürler. Bu maddelerin radikal tutucu etkisi nedeniyle, istenen hedef kirletici giderme verimini sağlamak için daha fazla $\text{HO}^\bullet$ radikali oluşturulması gerekmekte ve bu nedenle de kullanılan oksidan miktarı artmaktadır (De Laat ve diğ., 2004).

Literatürde, su ve atıksularda bulunan nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve klorür (Cl^-) gibi inorganik iyonların organik madde oksidasyonuna olumsuz etkilerini inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır (De Laat ve diğ., 2004). Bu inorganik iyonların foto-Fenton benzeri prosesi üzerinde önemli etkileri; Fe^{2+} ya da Fe^{3+} ile kompleks oluşturarak demir türlerinin dağılımını ve reaktivitesini etkilemek, çökelme reaksiyonları sonucu çözünmüş haldeki aktif Fe^{3+} 'ün azalması, $\text{HO}^\bullet$ radikallerini harcayarak daha az reaktif olan inorganik radikallerin ($\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^\bullet$, $\text{SO}_4^\bullet$, $\text{NO}_3^\bullet$ ve $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$) oluşması ve bu inorganik radikalleri içeren oksidasyon reaksiyonları şeklinde sıralanmaktadır (De Laat ve diğ., 2004). Bu çalışma kapsamında UV-A ışık türü kullanılarak nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve klorür (Cl^-) gibi inorganik iyonların ve KA ile beraber ikinci bir organik maddenin ortamda bulunması durumlarında KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile

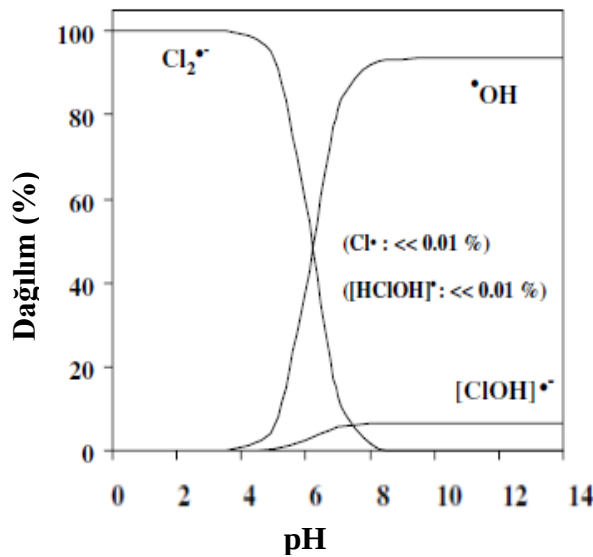
oksidasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. İnorganik iyonların ve KA ile beraber ortamda bulunan ikinci bir organik maddenin KA, KOİ ve TOK giderimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmaların sonuçları EK C’de kapsamlı olarak verilmiştir.

4.3.1 Klorür iyonunun etkisi

Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri oksidasyon proseslerinde ortamda klorür iyonu bulunması durumunda gerçekleşen reaksiyonlar Çizelge 4.10’da görülmektedir. Cl^- iyonları $\text{HO}^\bullet$ radikalleri ile $4.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ hız sabiti ile reaksiyona girerek $\text{ClOH}^\bullet$ radikalini oluşturmaktadır (Denklem 4.8, Jayson ve diğ., 1973). Oluşan $\text{ClOH}^\bullet$ radikali tekrar klorür ve $\text{HO}^\bullet$ radikale iyonlaşabildiği gibi Denklem 4.19 uyarınca da diklorin radikale ($\text{Cl}_2^\bullet$) dönüşebilmektedir. Şekil 4.29’daki dağılım eğrisinden, diklorin radikalının foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri proseslerinde kullanılan asidik pH aralığında, çözeltilerdeki baskın radikal tür olduğu görülmektedir. $\text{Cl}_2^\bullet$ ’in organik maddelerin büyük kısmı ile 10^3 - $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığındaki ikinci derece reaksiyon hız sabitleri ile reaksiyona girebildiği literatürde belirtilmektedir (De Laat ve diğ., 2004). Bununla beraber $\text{Cl}_2^\bullet$ radikali, ikinci derece reaksiyon hız sabiti 10^7 - 10^{10} aralığında olan $\text{HO}^\bullet$ radikali kadar yüksek oksitleme potansiyeline sahip değildir (Buxton ve diğ., 1988).

Çizelge 4.10 : Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri oksidasyon proseslerinde ortamda klorür iyonu bulunması durumunda gerçekleşen ilave reaksiyonlar (Martell ve Smith, 1977; Neta ve diğ., 1988; Gomathi Devi ve diğ., 2011)

Reaksiyon	Hız Sabiti (k)	
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^+$	2.88 M^{-1}	(4.4)
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^{2+}$	6.61 M^{-1}	(4.5)
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}_2^+$	10.47 M^{-2}	(4.6)
$\text{FeCl}_2^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2^{\bullet-}$		(4.7)
$\text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow [\text{ClOH}]^{\bullet-}$	$4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.8)
$[\text{ClOH}]^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet$	$6.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	(4.9)
$[\text{ClOH}]^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{HClOH}]^\bullet$	$3.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.10)
$[\text{HClOH}]^\bullet \rightarrow [\text{ClOH}]^{\bullet-} + \text{H}^+$	$1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	(4.11)
$[\text{HClOH}]^\bullet \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	(4.12)
$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HClOH}]^\bullet$	$2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	(4.13)
$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.14)
$\text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^-$	$6.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	(4.15)
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HClOH}]^\bullet + \text{Cl}^-$	$1.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	(4.16)
$[\text{HClOH}]^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$8.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.17)
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{ClOH}]^{\bullet-} + \text{Cl}^-$	$4.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.18)
$[\text{ClOH}]^{\bullet-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$2.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.19)
$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.20)
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	$4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.21)
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.22)
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.23)
$\text{Cl}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$	$5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.24)
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{FeCl}^{2+}$	$1.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.25)
$\text{Cl}^\bullet + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	$E^0 = 2.41 \text{ V}$	(4.26)
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + 1\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	$E^0 = 2.09 \text{ V}$	(4.27)



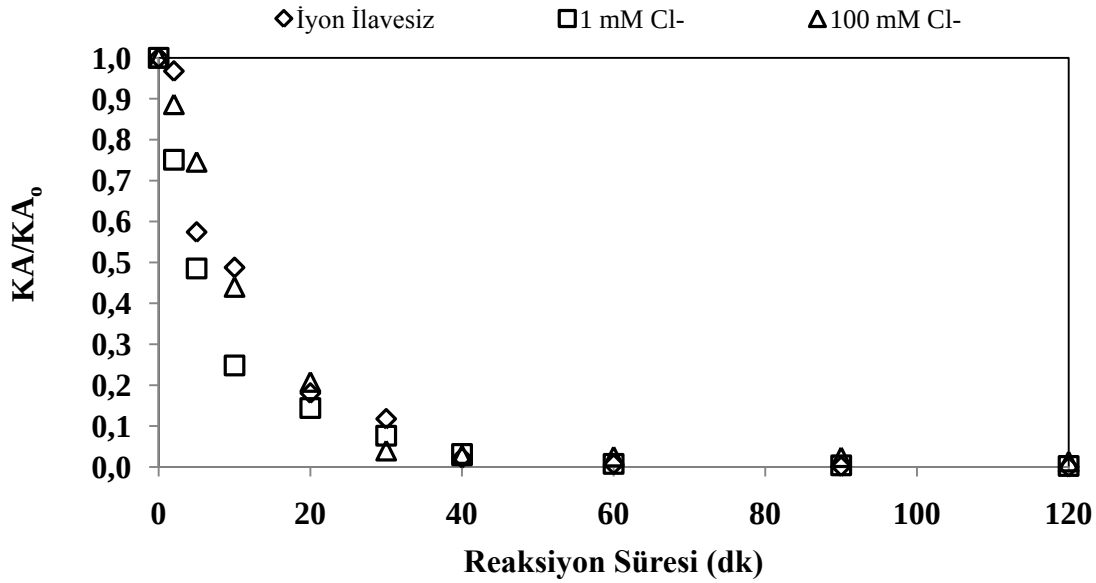
Şekil 4.29 : İnorganik radikallerin NaCl ilavesi durumunda pH'a bağlı dağılımı (De Laat ve diğ., 2004).

Bu çalışmada, ortamda Cl^- iyonunun bulunması durumunda KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımında KA, KOİ ve TOK giderim verimlerinde meydana gelecek değişimlerin belirlenmesi amacıyla iki farklı Cl^- konsantrasyonunda (1 mM, 100 mM) deneyler yürütülmüştür. Reaksiyon süresi boyunca KA, KOİ ve TOK konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de normalize değerler olarak verilmiştir. Çizelge 4.11'de ise gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan hız sabitleri aynı deneysel koşullarda yürütülen Cl^- ilavesiz foto-Fenton benzeri oksidasyon deneyi ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

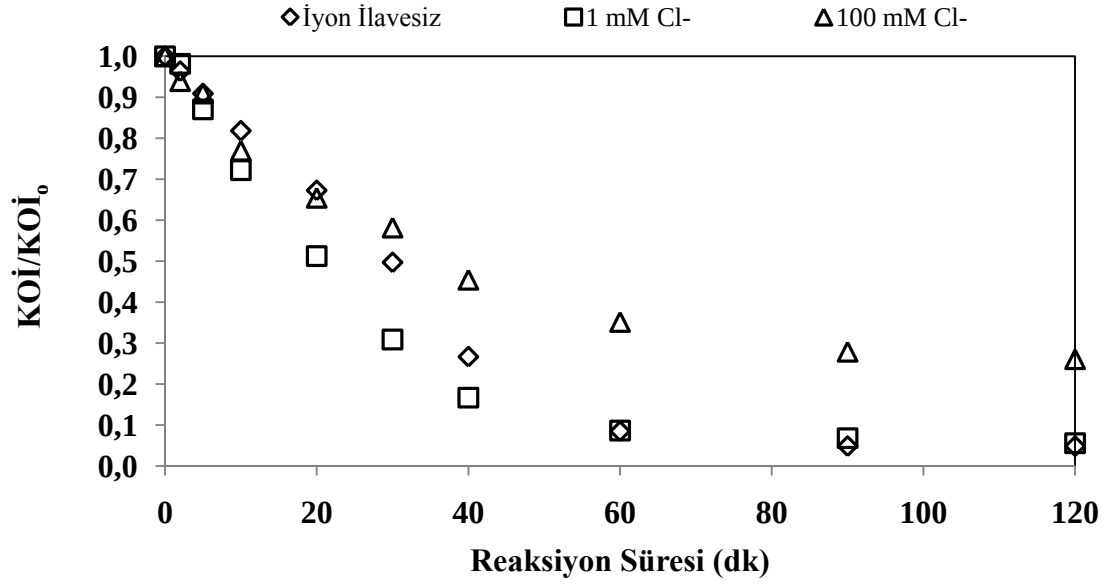
Şekil 4.30'da ve Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere, ortama 1 mM Cl^- ilave edilmesi durumunda, birinci derece reaksiyon hız sabitinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ancak Cl^- konsantrasyonunun 100 mM'a yükseltilmesi ile reaksiyon hızı 0.0838 dk^{-1} 'den 0.0613 dk^{-1} 'e düşmüş ve reaksiyon yavaşlamıştır. Bu inhibisyon etkisi yukarıda da belirtildiği gibi, ortamda yüksek konsantrasyonda bulunan Cl^- iyonunun Denklem 4.8'de görüldüğü gibi, $\text{HO}^\bullet$ radikalleri ile reaksiyona girerek onları tüketmesinden kaynaklanmaktadır. Reaksiyon sonucu meydana gelen $\text{ClOH}^\bullet$ radikalının oksidasyon gücü çok düşük olduğundan, foto-Fenton benzeri prosesinin verimi belirgin ölçüde azalmıştır. Cl^- iyonun bir diğer inhibisyon etkisi ise Fe^{3+} ve Cl^- 'nin reaksiyonu sonucu Fe^{3+} kompleksleri meydana gelmesidir, ancak bu komplekslerin oluşum potansiyeli çok düşük olduğundan proses verimini etkilememektedirler. 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda iyon ilavesiz ve 1 mM Cl^- ilave edilen çözeltilerde KA giderim verimi % 100 iken, 100 mM Cl^- ilave edilen çözeltide % 97 verim sağlanmıştır (Şekil 4.30). Foto-Fenton benzeri prosesinde Cl^- iyonu konsantrasyonundaki artış ana madde giderimi göz önünde tutulduğunda proses verimini bir miktar yavaşlatmakta, ancak 60 dakikadan sonra KA giderimi üzerinde önemli bir etki yaratmamaktadır. KOİ giderim hızları incelendiğinde ise, ortama 1 mM Cl^- ilave edilmesi ile reaksiyon hızı 0.0254 dk^{-1} 'den 0.0240 dk^{-1} 'e, 100 mM Cl^- ilave edilmesi durumunda ise 0.0107 dk^{-1} değerine kadar düştüğü görülmektedir (Çizelge 4.11). Cl^- iyonu KOİ giderme hızını düşürdüğü gibi, giderim verimi üzerinde de etkilidir. Cl^- konsantrasyonunun artması ile, özellikle 100 mM Cl^- ilavesinde, inhibisyonun önemli ölçüde arttığı görülmektedir.

120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimleri Cl^- iyonu ilavesiz, 1 mM ve 100 mM Cl^- ilaveli oksidasyon deneyleri için sırasıyla, % 95, % 94 ve % 74

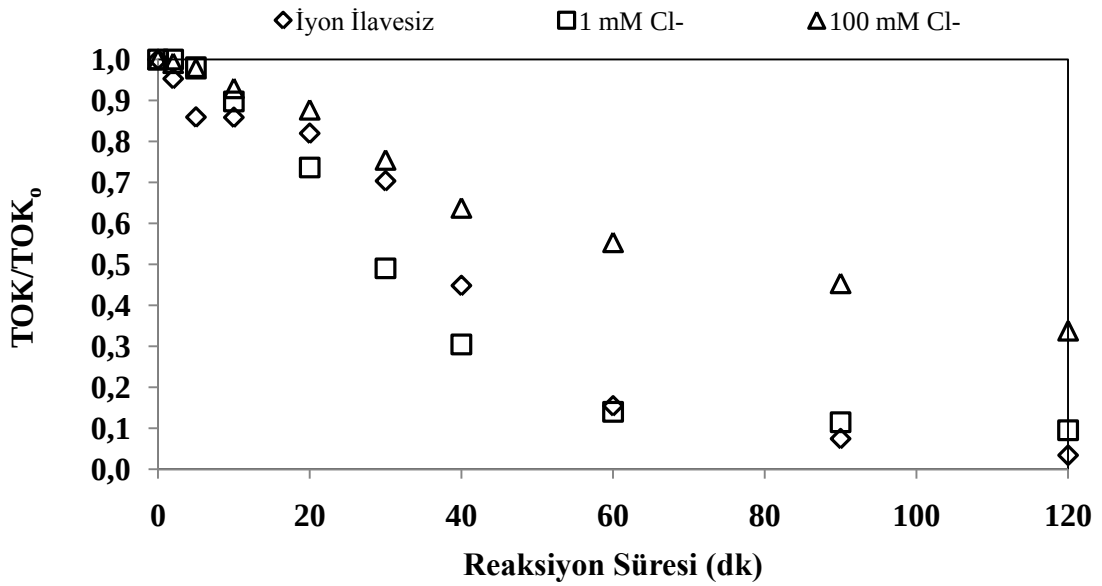
olarak bulunmuştur. Benzer şekilde 1mM Cl⁻ ve 100 mM Cl⁻ ilave edilen çözeltilerde TOK giderim hız sabiti 0.0332 dk⁻¹ değerinden (iyon ilavesiz) sırasıyla 0.0210 dk⁻¹ ve 0.0089 dk⁻¹ değerlerine düşmüştür (Çizelge 4.11). TOK giderim verimleri ve hızları dikkate alındığında, çalışılan her iki Cl⁻ konsantrasyonunda da Cl⁻ iyonunun proses verimi üzerindeki inhibisyon etkisinin KA ve KOİ parametrelerine göre daha belirgin olduğu görülmektedir. 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda iyon ilavesiz durumda % 97 olarak elde edilen TOK giderim verimi, 1 mM ve 100 mM Cl⁻ ilaveli durumlar için sırasıyla, % 90 ve % 66 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.30 : Foto-Fenton benzeri (Fe³⁺/H₂O₂/UV-A) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) Cl⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L; Fe³⁺ = 0.50 mM; H₂O₂ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.31 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) Cl^- iyonu ilave edilmesi durumunda KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.32 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) Cl^- iyonu ilave edilmesi durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).

Çizelge 4.11 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) Cl^- iyonu ilave edilmesi durumlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

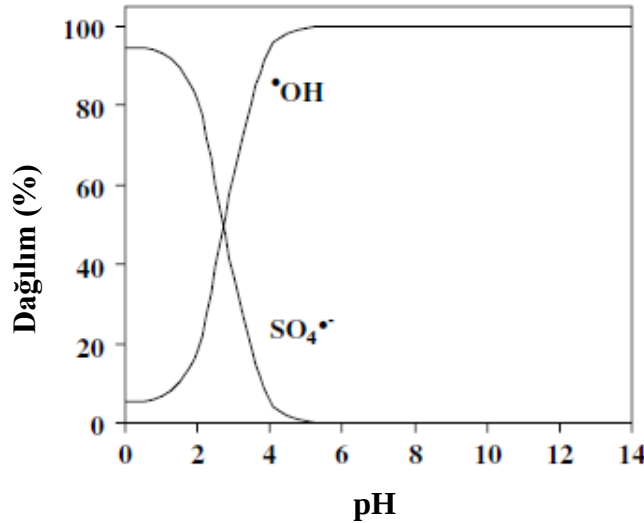
Cl^- İlavesi (mM)	k_{KA} (dk^{-1})	$k_{\text{KOİ}}$ (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
0	0.0838	0.0254	0.0332
1	0.0885	0.0240	0.0210
100	0.0613	0.0107	0.0089

4.3.2 Sülfat iyonunun etkisi

Ortamda sülfat (SO_4^{2-}) iyonunun bulunması durumunda Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri İOP'nde gerçekleşen başlıca reaksiyonlar Çizelge 4.12'de verilmiştir. $\text{HO}^\bullet$ radikali üretimine dayanan İOP'nde ortamda sülfat iyonu bulunması durumunda kuvvetli oksitleyici olan sülfat radikalleri ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), SO_4^{2-} iyonları ile $\text{HO}^\bullet$ radikalinin 4.32 ve 4.33 numaralı denklemlerde görülen reaksiyonları sonucu oluşmaktadır (De Laat and Le, 2005). $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali, çeşitli organik maddeler ile $10^6\text{--}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mertebelerindeki ikinci derece reaksiyon hız sabitleri ile reaksiyona girmektedir (Neta ve diğ., 1988). Bunla birlikte $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalinin, $\text{HO}^\bullet$ radikale göre daha az reaktif ve daha fazla seçici olduğu literatürde belirtilmektedir (Buxton ve diğ., 1988). Aynı zamanda SO_4^{2-} iyonları Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile 4.28, 4.29 ve 4.30 Denklemlerinde verildiği üzere $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$ kompleksleri de oluşturmaktadır. Bu durum Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri proseslerinde $\text{HO}^\bullet$ radikali üretimi için kullanılan $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonlarının konsantrasyonunu azaltmakta ve inhibisyona sebep olmaktadır.

Çizelge 4.12 : Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri oksidasyon proseslerinde ortamda sülfat iyonu bulunması durumunda gerçekleşen ilave reaksiyonlar (Martell ve Smith, 1977; Neta ve diğ., 1988; Gomathi Devi ve diğ., 2011)

Reaksiyon	Hız Sabiti (k)	
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4$	$2.29 \times 10^1 \text{ M}^{-1}$	(4.28)
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4^+$	$3.89 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$	(4.29)
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	$4.47 \times 10^3 \text{ M}^{-2}$	(4.30)
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	3.47×10^1	(4.31)
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.32)
$\text{HSO}_4^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$3.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.33)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^\bullet$	$6.6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	(4.34)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^\bullet$	$1.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.35)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}_2^\bullet$	$1.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.36)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	$3.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.37)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.38)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	$E^0 = 2.43 \text{ V}$	(4.39)

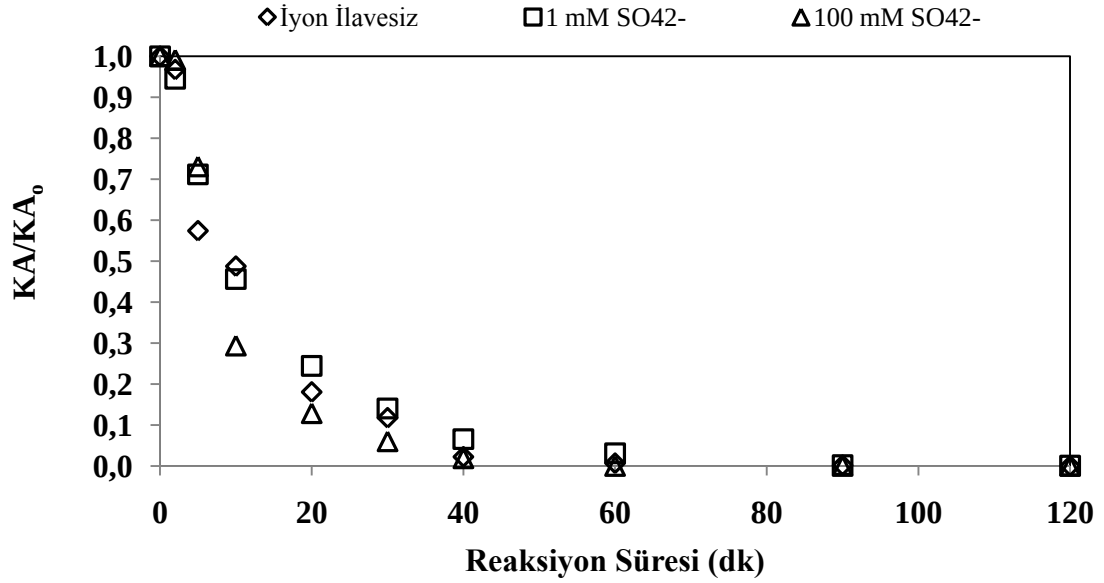


Şekil 4.33 : İnorganik radikallerin ortamda SO_4^{2-} iyonu bulunması durumunda pH'ya bağlı dağılımı (De Laat ve diğ., 2004).

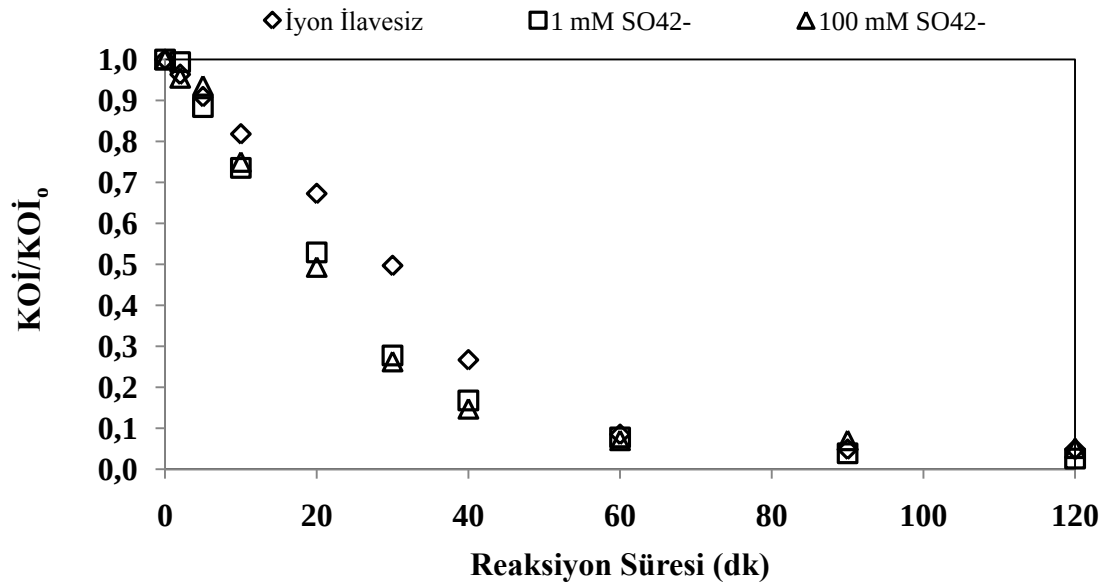
SO_4^{2-} iyonlarının proses verimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda, KA çözeltisine iki farklı konsantrasyonda (1 mM, 100 mM) SO_4^{2-} iyonu ilave edilmiş ve reaksiyon süresince KA, KOİ ve TOK konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler izlenmiştir (Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36). Çizelge 4.13'de ise SO_4^{2-} iyonu ilaveli ve ilavesiz oksidasyon deneyleri için hesaplanan görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri (k_{KA} , dk^{-1} ; $k_{KOİ}$, dk^{-1} ; k_{TOK} , dk^{-1}) verilmektedir.

Çizelge 4.13'den görüldüğü üzere 1 mM SO_4^{2-} ilavesi ile yürütülen oksidasyon deneyinde KA giderimi hız sabiti 0.0678 dk^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değer iyon ilavesiz durumda elde edilen 0.0838 dk^{-1} değerinden düşüktür. Bu düşüş, SO_4^{2-} iyonlarının $\text{HO}^\bullet$ radikalleri ile reaksiyona girerek oksitleme gücü daha az olan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerini oluşturması ya da Fe^{3+} iyonlarıyla birleşerek kompleks oluşturması sonucu $\text{HO}^\bullet$ radikali üretiminin azalmasından kaynaklanmaktadır. 100 mM SO_4^{2-} ilavesinde ise hem $\text{HO}^\bullet$ radikalleri hem de oluşan fazla miktardaki $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin organik maddeyi oksitlemesi reaksiyonu hızlandırmış, birinci derece reaksiyon hız sabiti 0.1002 dk^{-1} 'e yükselmiştir. Şekil 4.34 incelendiğinde, 60 dakika sonunda iyon ilavesiz, 1 mM SO_4^{2-} ilaveli ve 100 mM SO_4^{2-} ilaveli çözeltilerde sırasıyla % 99, % 97 ve % 100 KA giderim verimleri sağlanmıştır.

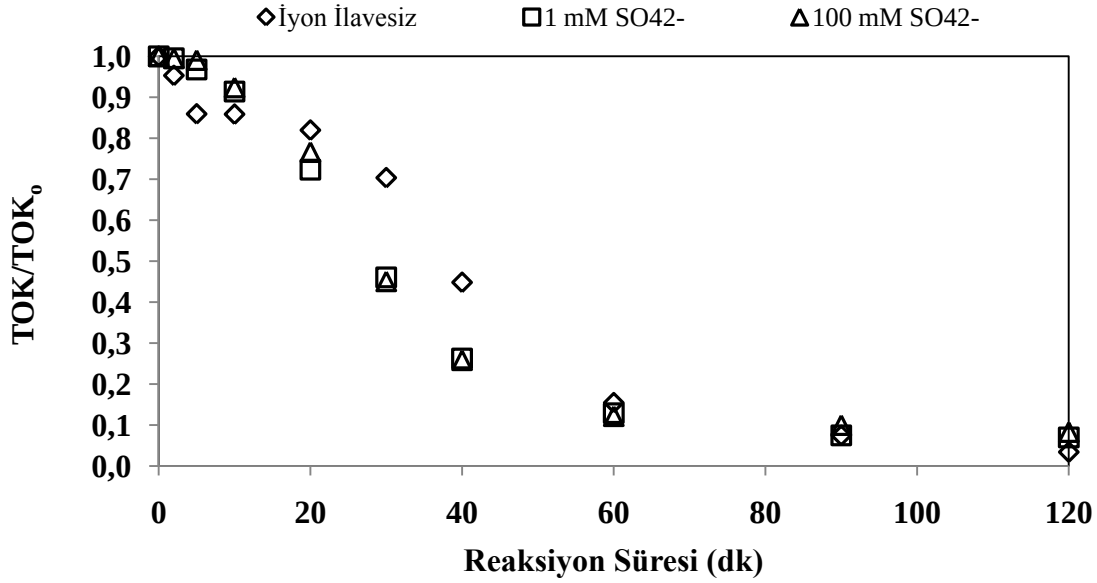
Şekil 4.35 ve 4.36'dan ilave edilen SO_4^{2-} iyonlarının, KOİ ve TOK giderim verimleri üzerine negatif bir etkisinin olmadığı görülmektedir. 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda iyon ilavesiz, 1 mM SO_4^{2-} ve 100 mM SO_4^{2-} ilave edilen çözeltilerde, KOİ giderim verimleri % 95 civarındadır. Bununla birlikte Çizelge 4.13 incelendiğinde KOİ giderim hızlarının SO_4^{2-} ilaveli deneylerde iyon ilavesiz duruma göre arttığı göze çarpmaktadır. Aynı durum TOK giderim hızları için de söz konusudur. Elde edilen sonuçlar ışığında foto-Fenton benzeri prosesinin uygulanması sırasında oluşan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin ana madde (KA) oksidasyonunda seçici davrandığı, fakat oluşan ara ürünlerin oksidasyonu ve mineralizasyonunda $\text{HO}^\bullet$ radikali ile beraber daha etkin kullanıldığı söylenebilmektedir.



Şekil 4.34 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) SO_4^{2-} iyonu ilave edilmesi durumunda KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.35 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) SO_4^{2-} iyonu ilave edilmesi durumunda KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.36 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) SO_4^{2-} iyonu ilave edilmesi durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).

Çizelge 4.13 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) SO_4^{2-} iyonu ilave edilmesi durumlarında KA , KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

SO_4^{2-} İlavesi (mM)	k_{KA} (dk^{-1})	$k_{\text{KOİ}}$ (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
0	0.0838	0.0254	0.0332
1	0.0678	0.0445	0.0410
100	0.1002	0.0467	0.0427

4.3.3 Nitrat iyonunun etkisi

Literatürde su ve atıksularda bulunabilecek nitrat (NO_3^-) iyonlarının filtre görevi görerek UV ışığını absorbe ettiği ve Denklem 4.40 uyarınca $\text{HO}^\bullet$ radikallerinin oluştuğu belirtilmektedir (Zepp ve diğ., 1987; Hessler ve diğ., 1993; Mark ve diğ., 1996). Nitrit (NO_2^-) ise hem fotolizde, hem de $\text{HO}^\bullet$ radikallerinin oluşması sırasında harcanmaktadır (Denklem 4.41; Fischer ve Warneck, 1996). Bununla birlikte NO_3^- ve NO_2^- iyonlarının $\text{HO}^\bullet$ radikalleri ile reaksiyona girerek bu radikalleri tükettiği de literatürde rapor edilmektedir (Fischer ve Warneck, 1996).

Çizelge 4.14 : Reaksiyon ortamında nitrat ve nitrit iyonlarının bulunması durumunda gerçekleşen ilave reaksiyonlar (Gomathi Devi ve diğ., 2011; Fischer ve Warneck, 1996; Mark ve diğ., 1996).

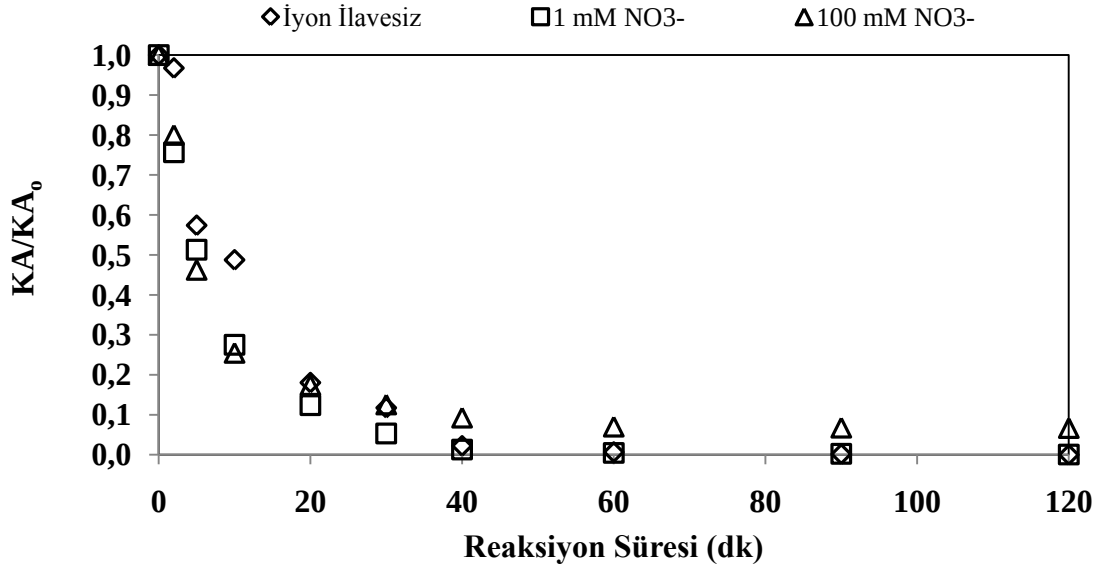
Reaksiyon	Hız Sabiti (k)
$\text{NO}_3^- + h\nu + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{HO}^\bullet$	(4.40)
$\text{NO}_2^- + h\nu + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}^\bullet + \text{HO}^\bullet$	(4.41)
$\text{NO}_3^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{NO}_3^\bullet + \text{OH}^-$	(4.42)
$\text{NO}_2^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$6.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (4.43)

KA'nın foto-Fenton benzeri prosesi ile arıtımına NO_3^- iyonlarının etkisinin araştırılması amacıyla bu çalışmada iki farklı NO_3^- konsantrasyonunda (1 mM, 100 mM) çalışılmıştır. 120 dakikalık reaksiyon süresi boyunca KA, KOİ ve TOK konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da ve KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplan görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4.15'te gösterilmiştir.

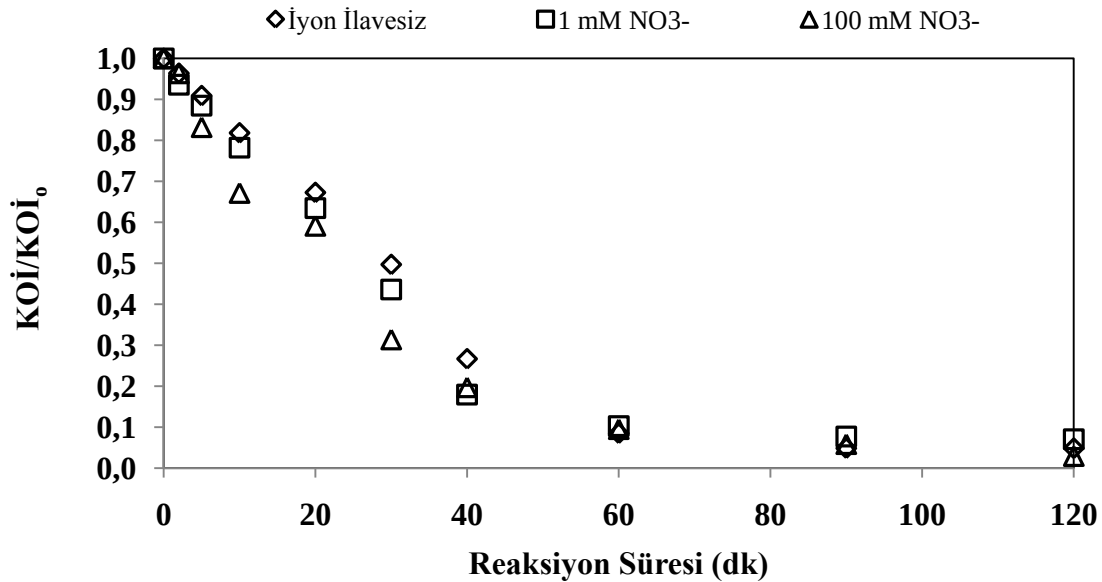
KA giderimi birinci derece reaksiyon hız sabitleri, iyon ilavesiz çözelti için 0.0838 dk^{-1} , 1 mM NO_3^- ilave edilen çözelti için 0.0882 dk^{-1} , 100 mM NO_3^- ilave edilen çözelti için ise 0.1398 dk^{-1} (reaksiyonun ilk 10 dakikası için hesaplanmıştır) olarak bulunmuştur. 1 mM NO_3^- ilavesi ile KA gideriminin hızlanmasının, NO_3^- 'ın fotolizi sırasında oluşan ilave $\text{HO}^\bullet$ radikallerinden kaynaklandığı söylenebilmektedir. Bununla birlikte 100 mM NO_3^- ilavesinde ise ilk 10 dakikada KA giderim hızında benzer bir artış elde edilirken, 40 dakika sonunda reaksiyon neredeyse tamamen durmuştur. Şekil 4.37 incelendiğinde, 60 dakika sonunda iyon ilavesiz, 1 mM NO_3^- ilaveli ve 100 mM NO_3^- ilaveli çözeltilerde sırasıyla % 100, % 100 ve % 93 KA giderim verimleri sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında foto-Fenton benzeri prosesinde düşük konsantrasyonda NO_3^- ilavesinin KA giderim verimini etkilemediği hatta reaksiyon genelinde hızlandırdığı, ancak belirli konsantrasyondan sonra ana maddenin (KA) gideriminde inhibisyona sebep olduğu söylenebilmektedir.

KOİ giderim verimleri incelendiğinde ana madde gideriminden farklı bir yapı karşımıza çıkmaktadır. Çizelge 4.15'te görüldüğü üzere çalışılan her iki NO_3^- konsantrasyonunda da KOİ giderim hızlarında NO_3^- ilavesiz duruma göre artış sağlanmıştır. Yüksek konsantrasyonda NO_3^- ilavesi ile KA gideriminde 40 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ortaya çıkan inhibisyon etkisi KOİ giderimi için söz konusu değildir. İncelen her üç durum için reaksiyon sonunda (120 dk) yaklaşık % 95'lik KOİ giderimi elde edilmiştir. KOİ giderimi için rastlanan bu durum TOK

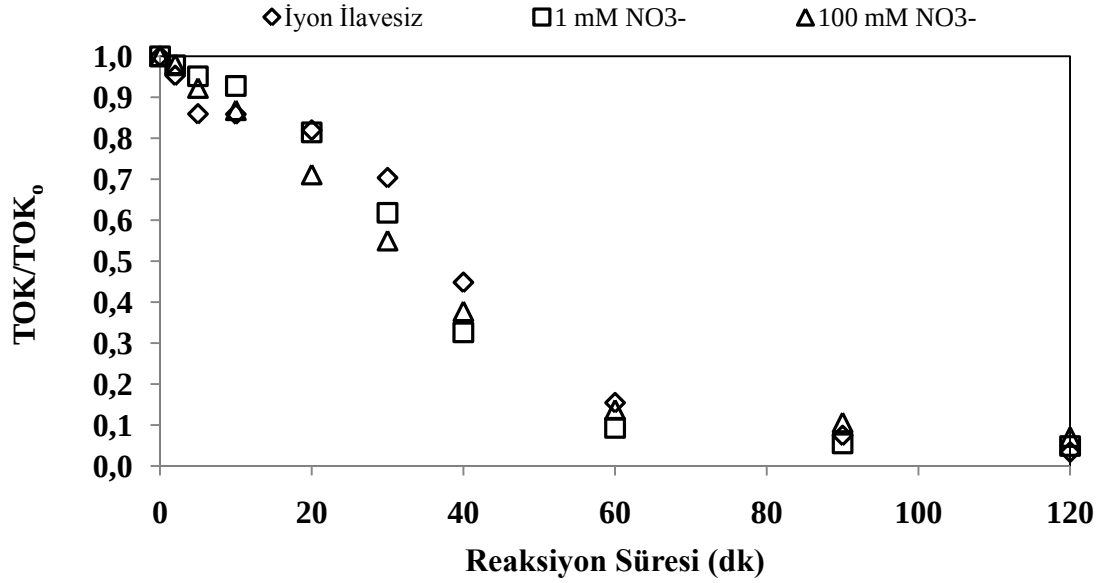
parametresi için de benzerdir. TOK giderim hız sabitleri iyon ilavesiz, 1 mM NO₃⁻ içeren ve 100 mM NO₃⁻ içeren KA sulu çözeltileri için sırasıyla 0.0332 dk⁻¹, 0.0388 dk⁻¹ ve 0.0419 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.37 : Foto-Fenton benzeri (Fe³⁺/H₂O₂/UV-A) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) NO₃⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L; Fe³⁺ = 0.50 mM; H₂O₂₀ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.38 : Foto-Fenton benzeri (Fe³⁺/H₂O₂/UV-A) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) NO₃⁻ iyonu ilave edilmesi durumunda KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L; Fe³⁺ = 0.50 mM; H₂O₂₀ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.39 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) NO_3^- iyonu ilave edilmesi durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).

Çizelge 4.15 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) NO_3^- iyonu ilave edilmesi durumlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

NO_3^- İlavesi (mM)	k_{KA} (dk^{-1})	$k_{\text{KOİ}}$ (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
0	0.0838	0.0254	0.0332
1	0.0882	0.0392	0.0388
100	0.1398	0.0399	0.0419

4.3.4 Fosfat iyonunun etkisi

Çizelge 4.16'da ortamda fosfat (PO_4^{3-}) iyonunun bulunması durumunda Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri prosesleri için gerçekleşen reaksiyonlar verilmektedir. Literatürde ortamda PO_4^{3-} iyonunun bulunması durumunda, organik maddeler ve $\text{HO}^\bullet$ radikalleri arasında rekabet olacağı ve bu nedenle organik madde oksidasyonunun yavaşlayacağı belirtilmektedir (Siedlecka ve diğ., 2007). Bununla birlikte PO_4^{3-} iyonları, kullanılan $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonları ile de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - \text{PO}_4^{3-}$ komplekslerini oluşturmakta ve $\text{HO}^\bullet$ radikalinin üretimini azaltmaktadır (Siedlecka ve diğ., 2007). Çizelge 4.16'da görüldüğü gibi çözeltide bulunan PO_4^{3-} iyonunun formu da gerçekleşecek inhibisyon reaksiyonları için önem taşımaktadır. Ortamda

bulunan fosfat türlerinin (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} ve PO_4^{3-}) dağılımı ve konsantrasyonu ortamın pH değerine bağlıdır. Oldukça düşük pH değerlerinde 4.46 numaralı denklemde görüldüğü gibi, H_3PO_4 ile $\text{HO}^\bullet$ radikali reaksiyona girmekte ve oksitleme gücü yüksek dihidrofosfat ($\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$) radikali meydana gelmektedir. $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ radikalinin organik maddeler ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti 10^6 – $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığındadır (Neta ve diğ., 1988; Rosso ve diğ., 1998) ve $\text{HO}^\bullet$ radikalinden daha az reaktiftir (10^7 – $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Buxton ve diğ., 1988). Bununla birlikte su ve atıksu arıtımında çalışılan pH değerlerinde bu reaksiyon gerçekleşmemektedir. Fosfat iyonlarının H_2PO_4^- formunda bulunması durumunda $\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{Fe}^{2+}$ ve Fe^{3+} iyonları ile kompleksasyon reaksiyonlarına girmektedir (Denklem 4.44 ve 4.45). Oluşan $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$ kompleksleri, $\text{HO}^\bullet$ radikali oluşumunu ve dolayısıyla oksidasyon hızını azaltmaktadır (Siedlecka ve diğ., 2007).

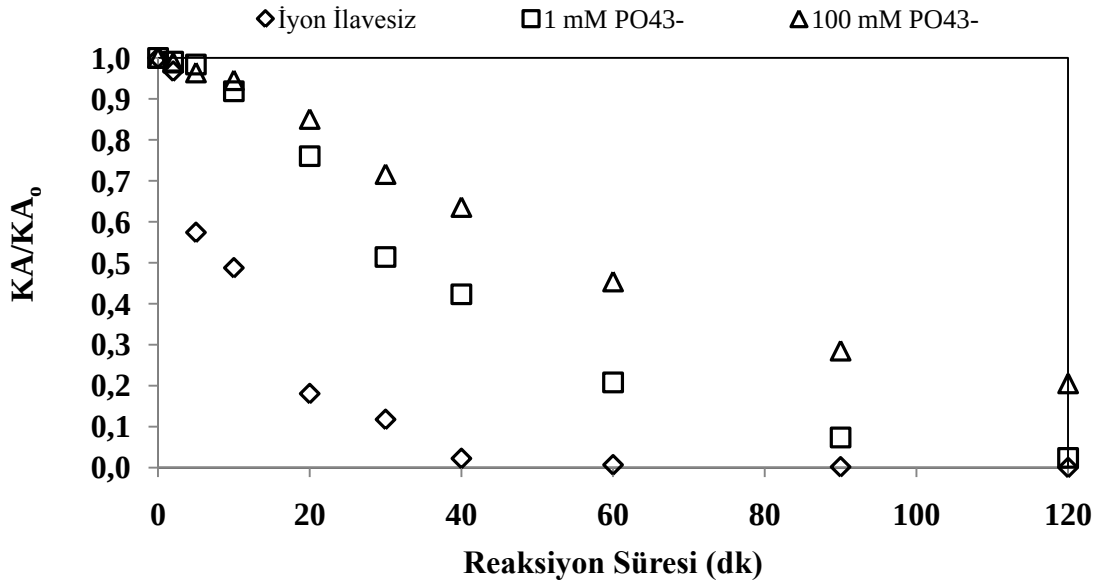
Çizelge 4.16 : Fenton, foto-Fenton ve foto-Fenton benzeri oksidasyon proseslerinde ortamda fosfat iyonu bulunması durumunda gerçekleşen ilave reaksiyonlar (Lu ve diğ., 1997)

Reaksiyon	Hız Sabiti (k)	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{FeH}_2\text{PO}_4^+$	$5.62 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$	(4.44)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$	$6.92 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$	(4.45)
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$	$4.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4.46)

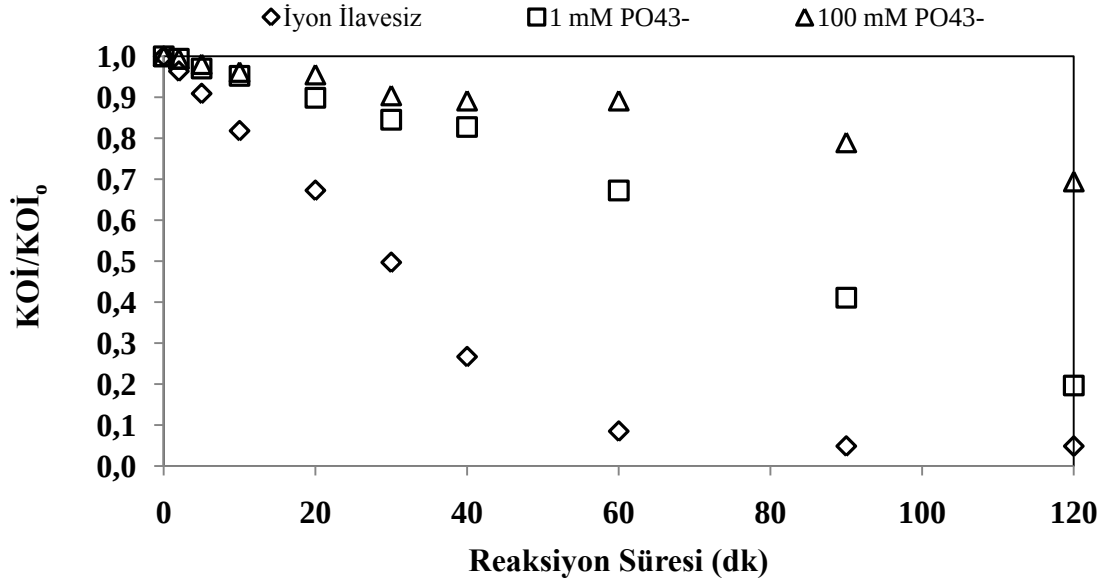
Ortamda PO_4^{3-} iyonu bulunması durumunda KA'nın foto-Fenton benzeri prosesiyle arıtımında meydana gelen değişimlerin belirlenmesi amacıyla iki farklı PO_4^{3-} konsantrasyonunda (1 mM, 100 mM) çalışılmıştır. Reaksiyon süresi boyunca KA, KOİ ve TOK konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de gösterilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda ilave edilen PO_4^{3-} iyonlarının reaksiyon hızları (KA, KOİ ve TOK giderim hızları) üzerindeki etkileri ise Çizelge 4.17'de verilmektedir.

PO_4^{3-} iyonu ilavesi yapılmadan yürütülen deneyde 0.0838 dk^{-1} olarak bulunan KA giderimi birinci derece reaksiyon hız sabiti, 1 mM ve 100 mM PO_4^{3-} ilavesinde sırasıyla 0.0227 dk^{-1} ve 0.0115 dk^{-1} değerlerine düşmüştür. Bu düşüşün nedeni, reaksiyonun gerçekleştiği pH göz önüne tutulduğunda Fe^{3+} iyonlarının kompleksasyon reaksiyonları sonucu tüketilmesi ve bunun sonucu olarak oluşan $\text{HO}^\bullet$ radikalinin konsantrasyonunun azalmasıdır. Şekil 4.40 incelendiğinde, 120 dakika reaksiyon süresi sonunda, PO_4^{3-} iyonu ilave edilmeyen çözeltide % 100 KA giderimi

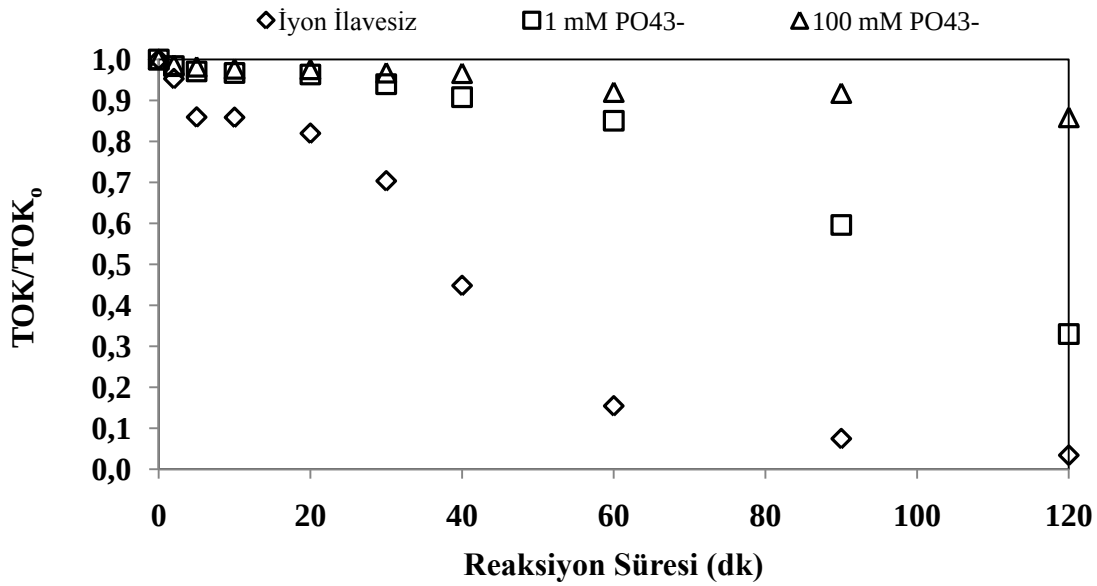
sağlanırken, 1 mM PO_4^{3-} ilaveli ve 100 mM PO_4^{3-} ilaveli çözeltilerde KA giderme verimi sırasıyla % 98 ve % 79'a düşmüştür. Elde edilen sonuçlardan artan fosfat iyonu konsantrasyonu ile inhibisyon etkisinin de arttığı görülmektedir. Ana madde (KA) giderimi için elde edilen bu sonuçlara benzer şekilde KOİ ve TOK giderimlerinde de artan fosfat iyonu konsantrasyonu ile inhibisyon (KOİ ve TOK giderim verimlerinde azalma) artmıştır. İyon ilavesiz durumda 0.0254, dk^{-1} olarak bulunan KOİ birinci derece reaksiyon hız sabiti, 1 mM PO_4^{3-} içeren ve 100 mM PO_4^{3-} içeren çözeltilerde sırayla 0.0050 dk^{-1} ve 0.0033 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. TOK giderimi hız sabitleri ise iyon ilavesiz durum için 0.0332 dk^{-1} , 1 mM PO_4^{3-} ilaveli durum için 0.0032 dk^{-1} ve 100 mM PO_4^{3-} ilaveli durum için ise 0.0013 dk^{-1} olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 4.41'de ortama 1 mM PO_4^{3-} ilave edilmesinin KOİ giderme verimini % 95'ten % 80'e, 100 mM PO_4^{3-} ilavesinin ise % 31'e düşürdüğü görülmektedir. Benzer şekilde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda iyon ilavesiz, 1 mM PO_4^{3-} ilaveli ve 100 mM PO_4^{3-} ilaveli çözeltiler için sırasıyla, % 97, % 67 ve % 14'lük TOK giderme verimleri elde edilmektedir (Şekil 4.42'de). Bu sonuçlara göre artan PO_4^{3-} ilavesi ile proses performansının önemli ölçüde inhibe olduğu görülmektedir.



Şekil 4.40 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) PO_4^{3-} iyonu ilave edilmesi durumunda KA konsantrasyonlarında zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.41 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) PO_4^{3-} iyonu ilave edilmesi durumunda KOİ konsantrasyonlarında zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).



Şekil 4.42 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) PO_4^{3-} iyonu ilave edilmesi durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks).

Çizelge 4.17 : Foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) prosesinde farklı konsantrasyonlarda (1 ve 100 mM) PO_4^{3-} iyonu ilave edilmesi durumlarında KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk^{-1}).

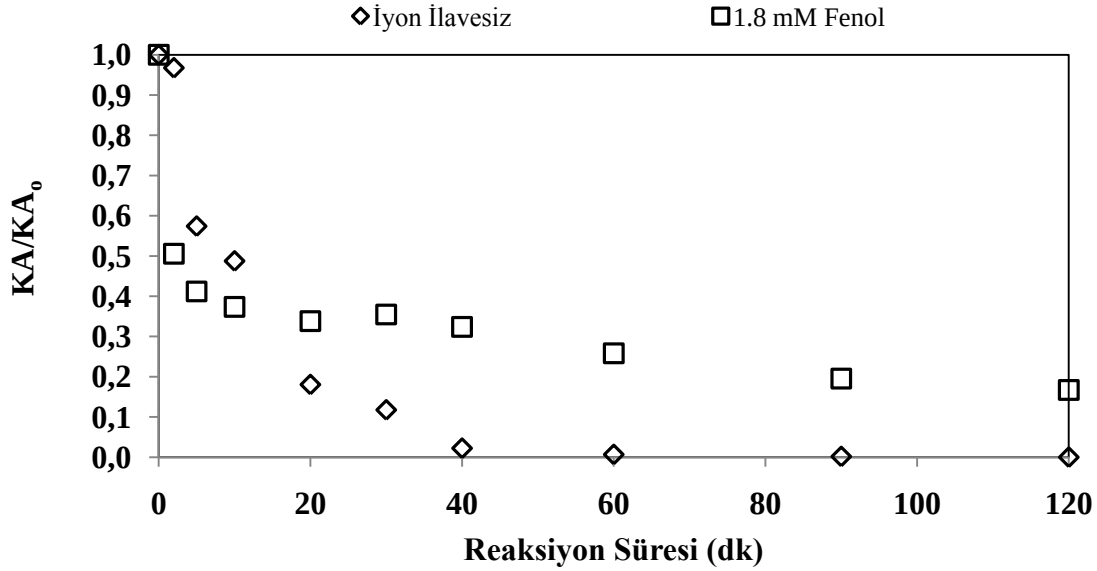
PO_4^{3-} İlavesi (mM)	k_{KA} (dk^{-1})	$k_{\text{KOİ}}$ (dk^{-1})	k_{TOK} (dk^{-1})
0	0.0838	0.0254	0.0332
1	0.0227	0.0050	0.0032
100	0.0115	0.0033	0.0013

4.3.5 Organik madde etkisi

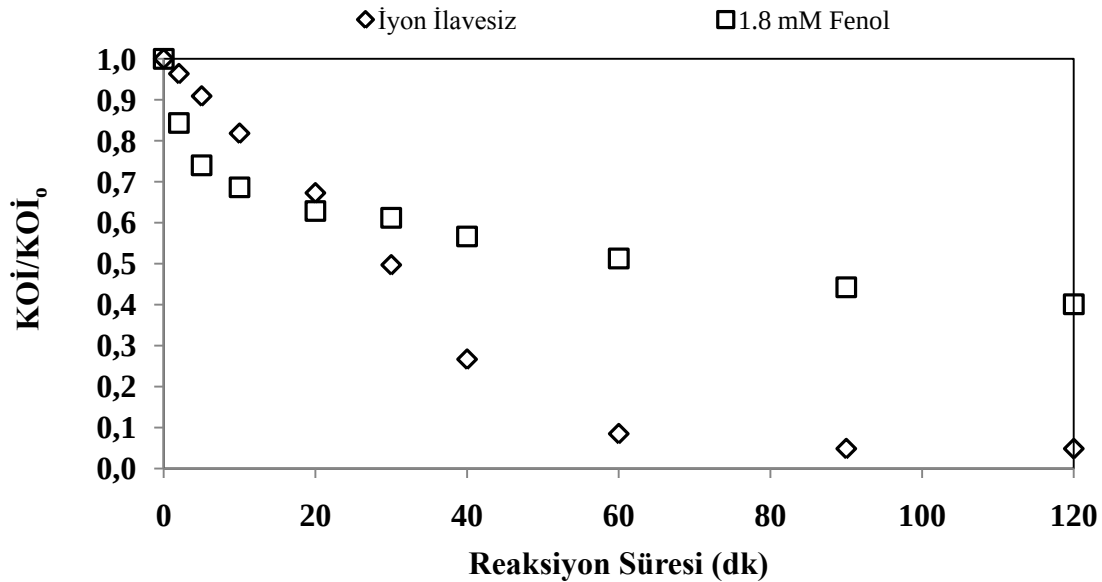
Su ve atıksularda bulunan hedef kirletici dışındaki organik maddeler $\text{HO}^\bullet$ radikalinin reaktif ve seçici olmayan yapısı nedeniyle önemli miktarda $\text{HO}^\bullet$ tüketerek, İOP'nin ana madde (hedef madde) giderim verimini düşürmektedirler. Bu çalışma kapsamında KA model kirleticisinin, $\text{HO}^\bullet$ radikalleri ile oksidasyon reaksiyonu verecek bir diğer organik madde ile beraber bulunması durumunda, foto-Fenton benzeri prosesi ile KA giderim performansında meydana gelecek değişimin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yürütülen deneysel çalışma, aynı molar konsantrasyonda KA ve fenol (1.8 mM) içeren karışım çözeltisi kullanılarak yürütülmüştür. Şekil 4.43, Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'te ortamda KA model kirleticisi yanında fenolün de bulunması durumunda zamana karşı KA, KOİ ve TOK değerlerinde meydana gelen değişimler, ortamda sadece KA bulunması halinde yürütülen foto-Fenton benzeri oksidasyon deneyiyle karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır (Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fenol}_0 = 169 \text{ mg/L}$, 1.8 mM; $\text{Fe}^{3+} = 0,50 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$).

Şekil 4.43, 4.44 ve 4.45 incelendiğinde ortama ikinci bir organik kirletici olarak fenol ilavesinin KA, KOİ ve TOK giderimi üzerindeki negatif etkisi açıkça görülmektedir. KA'nın ortamda tek organik kirletici olarak bulunması durumunda 120 dakika sonunda % 100 KA giderimi sağlanırken, fenol varlığında bu oran % 83'e düşmektedir. Benzer şekilde KOİ giderim verimi % 95'ten % 60'a, TOK giderim verimi ise % 97'den % 53'e düşmüştür. Çizelge 4.18'de iki organik kirleticinin (KA ve fenol) ortamda beraber bulunması durumu için elde edilen KA, KOİ ve TOK giderim hız sabitleri verilmektedir. KA ve fenolün ortamda beraber bulunması durumunda gerek KA gerekse KOİ ve TOK giderim hızları, KA'nın ortamda tekil olarak bulunması durumunda bulunan hızlara göre oldukça düşüktür.

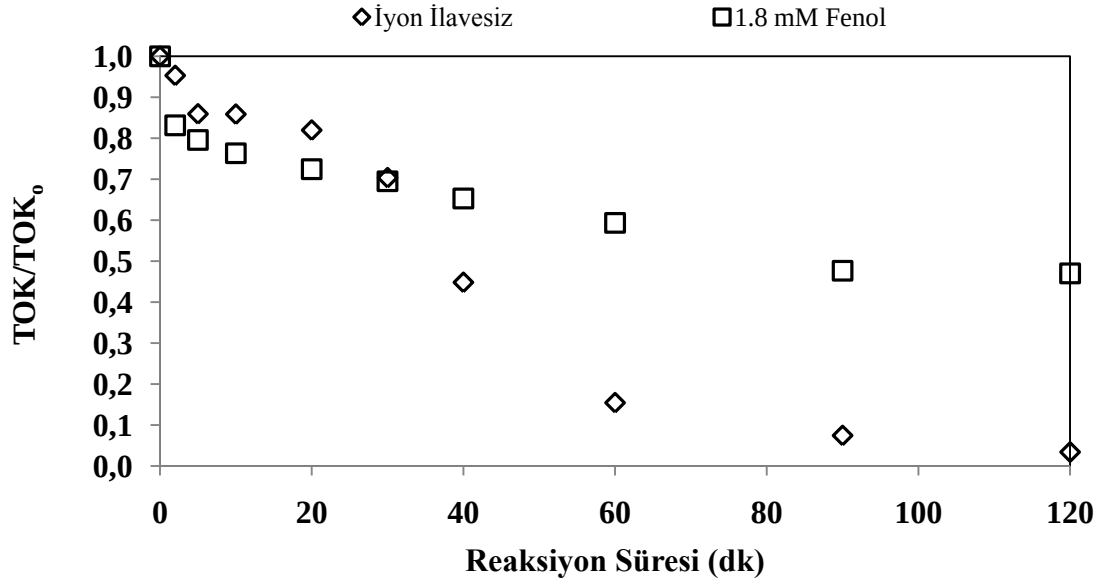
Bu düşüş, fenolün KA ile eş zamanlı oksidasyonunun gerçekleşmesi sonucu meydana gelmektedir. Çalışılan karışım deneylerinde hız sabitlerindeki düşüş KA için % 90, KOİ için % 81 ve TOK için ise % 86 oranlarındaki değişimle önemli bir farkı göstermektedir.



Şekil 4.43 : Foto-Fenton benzeri prosesi ile KA oksidasyonunda ortamda fenol bulunması durumunda KA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L, 1.8 mM; $Fenol_0 = 169$ mg/L, 1.8 mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $H_2O_{20} = 30$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5500 lüks).



Şekil 4.44 : Foto-Fenton benzeri prosesi ile KA oksidasyonunda ortamda fenol bulunması durumunda KOİ konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L, 1.8 mM; $Fenol_0 = 169$ mg/L, 1.8 mM; $Fe^{3+} = 0.50$ mM; $H_2O_{20} = 30$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5500 lüks)



Şekil 4.45 : Foto-Fenton benzeri prosesi ile KA oksidasyonunda ortamda fenol bulunması durumunda TOK konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi (Deneysel Koşullar: KA₀ = 690 mg/L, 1.8 mM; Fenol₀ = 169 mg/L, 1.8 mM; Fe³⁺ = 0.50 mM; H₂O₂₀ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5500 lüks)

Çizelge 4.18 : Foto-Fenton benzeri prosesinde ikinci bir kirletici olarak ortamda fenol bulunması (1.8 mM) durumunda KA, KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitleri (dk⁻¹).

Fenol İlavesi (mM)	k _{KA} (dk ⁻¹)	k _{KOI} (dk ⁻¹)	k _{TOK} (dk ⁻¹)
0.0	0.0838	0.0254	0.0332
1.8	0.0084	0.0049	0.0047

4.4 K-Asidin Foto-Fenton Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda İkinci Derece Reaksiyon Hız Sabitinin Belirlenmesi

İkinci dereceden bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren bir bileşenin veya iki bileşenin konsantrasyonlarına bağlıdır ve ikinci dereceden bir reaksiyonun hız denklemi Denklem 4.47'deki gibi ifade edilmektedir. Kinetiği ikinci dereceden reaksiyon hız denklemine uyan bir reaksiyonun reaksiyon hız sabitinin birimi ise (konsantrasyon⁻¹ × zaman⁻¹) şeklindedir.

$$r = d[A]/dt = k[A]^2 \text{ veya } r = d[A]/dt = k[A][B] \quad (4.47)$$

İleri oksidasyon proseslerinde, model kirleticilerin HO• radikali ile ikinci dereceden reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan yöntemlerden biri kompetitif kinetik model uygulamasıdır. Kompetitif kinetik model uygulamalarında çalışılan oksidan ile (örneğin HO•) kinetiği (reaksiyon hızı) bilinen bir referans madde seçilir. İkinci derece reaksiyon hızı bilinmeyen madde ve referans maddenin aynı konsantrasyonda ortamda beraber bulunması durumunda, bu iki maddenin oksidasyonu beraber gerçekleşmekte ve bilinmeyen reaksiyon hız sabiti Denklem 4.48 kullanılarak hesaplanabilmektedir (Hanna ve diğ., 2005).

$$k_A = k_{RF} (k'_A/k'_{RF}) \quad (4.48)$$

Denklem 4.48’de, k_A , A maddesinin ikinci derece reaksiyon hızı sabitini ($M^{-1} s^{-1}$), k_{RF} , referans maddenin ikinci derece reaksiyon hız sabitini ($M^{-1} s^{-1}$), k'_A , çalışılan koşullarda A maddesi için hesaplanan görünür birinci derece hız sabitini (s^{-1}), k'_{RF} , ise çalışılan koşullarda referans madde için hesaplanan görünür birinci derece reaksiyon hız sabitini (s^{-1}) ifade etmektedir.

Yapılan literatür incelemesi çerçevesinde, KA model kirleticisinin HO• radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabitinin rapor edildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu noktadan hareketle bu çalışmada KA model kirleticisinin HO• radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi amacı ile kompetitif kinetik model uygulanmıştır. Kompetitif kinetik model uygulanmalarında referans madde olarak fenol kullanılmıştır. Fenolün HO• radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabitinin $k_{FN, HO\bullet} = 6.6 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ olduğu bilinmektedir (Liang ve Su, 2009). Aynı molar konsantrasyonda KA ve fenol (1.8 mM) içeren çözeltide deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Reaksiyon süresi boyunca KA ve fenol konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.46’da verilmektedir.

Foto-Fenton benzeri oksidasyon deneylerinde belirli reaksiyon süreleri boyunca belirlenen KA ve fenolün konsantrasyonları kullanılarak Şekil 4.47’de gösterilen zamana karşı $-\ln (C/C_0)$ grafikleri oluşturulmuş ve eğrilerin eğimlerinden k'_{KA} ve k'_{FN} (KA ve fenolün görünür birinci derece hız sabitleri, dk^{-1}) değerleri bulunmuştur. Bu değerler Denklem 4.49’da yerine konarak KA’nın HO• radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti ($k_{KA, HO\bullet}$) hesaplanmıştır. Denklem 4.49’un kullanılmasıyla

hesaplanan KA'nın HO• radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti ($k_{KA, HO\bullet}$) $1.16 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ olarak bulunmuştur.

$$k_{KA, HO\bullet} = k_{FN, HO\bullet} (k'_{KA}/k'_{FN}) \quad (4.49)$$

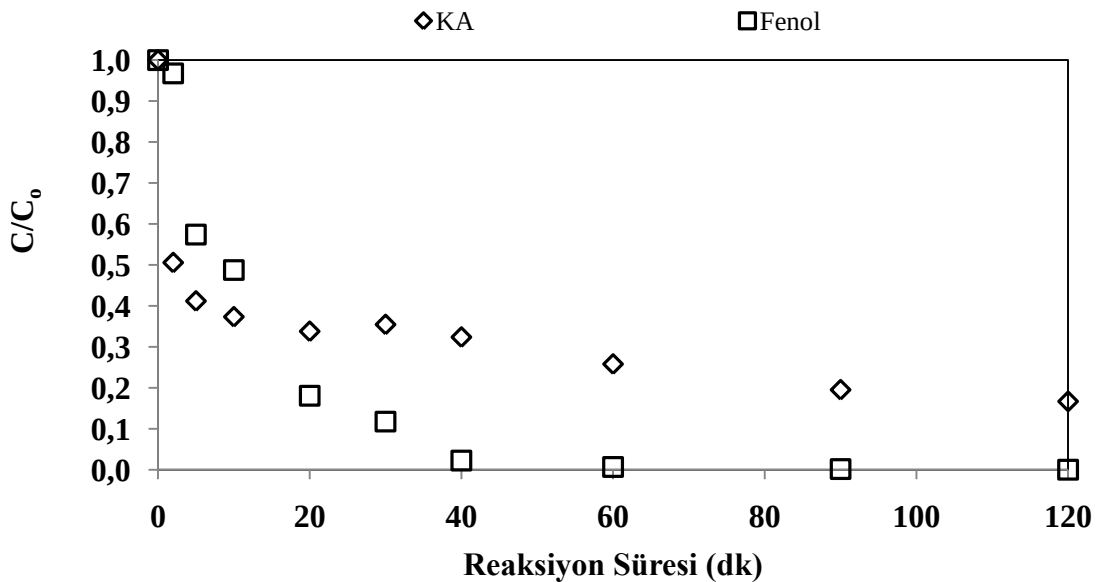
$$k_{KA, HO\bullet} = 6.6 \times 10^9 M^{-1} s^{-1} (0.0290 dk^{-1}/0.1656 dk^{-1}) = 1.16 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$$

$k_{KA, HO\bullet}$: KA'nın HO• radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti ($M^{-1} s^{-1}$)

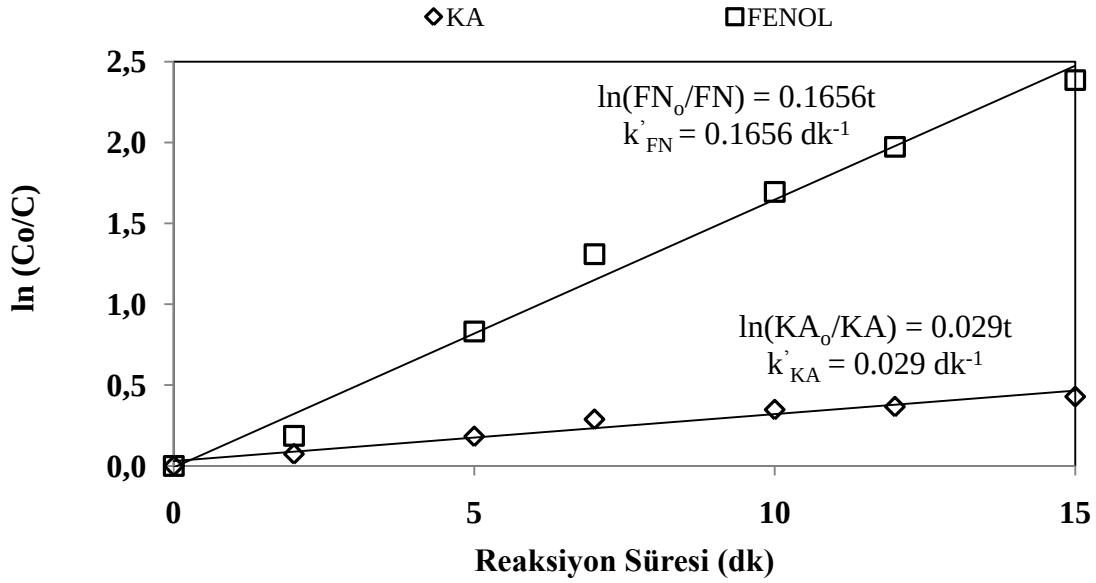
$k_{FN, HO\bullet}$: Fenolün HO• radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti ($M^{-1} s^{-1}$)

k'_{KA} : KA'nın birinci derece reaksiyon hız sabiti (dk^{-1})

k'_{FN} : Fenolün birinci derece reaksiyon hız sabiti (dk^{-1})



Şekil 4.46 : K-asit ve fenolün foto-Fenton benzeri prosesi ile oksidasyonunda reaksiyon süresi boyunca KA ve fenol konsantrasyonlarındaki değişimler (Deneysel Koşullar: $KA_0 = 690 \text{ mg/L}$, 1.8 mM ; $Fenol_0 = 169 \text{ mg/L}$, 1.8 mM ; $Fe^{3+} = 0.10 \text{ mM}$; $H_2O_{20} = 20 \text{ mM}$; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5500 lüks)



Şekil 4.47 : K-asit ve fenolün foto-Fenton benzeri prosesi ile oksidasyonunda birinci derece reaksiyon hız sabitleri (Deneysel Koşullar: $KA_o = 690$ mg/L, 1.8 mM; $Fenol_o = 169$ mg/L, 1.8 mM; $Fe^{3+} = 0.10$ mM; $H_2O_{2o} = 20$ mM; $pH_o = 3$; Işık şiddeti = 5500 lüks)

Sánchez-Polo ve diğ. (2002) tarafından yürütülen ve 1,3,6-naftalentrissulfonik asidin (NTS) yüksek pH değerlerinde ($pH = 9$) ozonlanmasının incelendiği bir çalışmada NTS'nin radikal reaksiyon hız sabitinin $3.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olduğu belirtilmektedir. Bu çalışma çerçevesinde bulunan KA model kirleticinin $HO^\bullet$ radikalleri ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti ($1.16 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) literatür çalışmalarıyla uyumluluk göstermektedir.

5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi azo boyar maddelerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan ve ticari açıdan büyük önem taşıyan, yapısında bulunan üç sülfonat grubu nedeniyle yüksek derecede hidrofilik, biyolojik ve kimyasal prosesler ile arıtılması zor bir naftalen sülfonat olan K-asit'in foto-Fenton benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Deneysel çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar ana madde (KA), KOİ ve TOK giderim verimleri ve hızları dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Foto-Fenton benzeri prosesi işletme parametrelerinin, kullanılan ışık türünün ve şiddetinin arıtma performansı üzerine etkileri belirlenmiştir. Aynı zamanda ortamda bulunabilecek inorganik iyonların (sülfat, fosfat, klorür ve nitrat) ve ikinci bir organik maddenin (fenol) proses verimi üzerinde meydana getireceği değişimler değerlendirilmiş ve KA model kirleticisinin $\text{HO}^\bullet$ radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti kompetitif kinetik model uygulanarak hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Proses değişkenlerinin (giriş KOİ konsantrasyonu, başlangıç Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları, başlangıç pH değeri) arıtma performansına etkilerinin incelendiği çalışmalarda en yüksek KA, KOİ ve TOK giderim verimleri ve görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri 30 ve 40 mM H_2O_2 konsantrasyonunda elde edilmiştir. Farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında (0.25, 0.50, 1.00 mM) yürütülen deneylerde ise, Fe^{3+} konsantrasyonunun artması ile giderim verimlerinin arttığı ve reaksiyonun hızlandığı, en yüksek KA, KOİ ve TOK giderimlerinin ise başlangıç pH değerinin 3 olması durumunda elde edildiği belirlenmiştir. Giriş KOİ konsantrasyonunun artması ile giderim verimlerinde ve hızlarında konsantrasyon artışına paralel bir düşüş gözlenmiştir. KA içeren atıksular için tipik olan 450 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu ile yürütülen deneysel çalışmada (Deneysel koşullar: $\text{KA}_0 = 690$ mg/L; $\text{TOK}_0 = 142$ mg/L; $\text{H}_2\text{O}_{20} = 30$ mM; $\text{Fe}^{3+} = 0.5$ mM, $\text{pH}_0 = 3$; Işık

şiddeti =5550 lüks) elde edilen KA, KOİ ve TOK birinci derece reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0.0838 dk^{-1} , 0.0254 dk^{-1} ve 0.0332 dk^{-1} , seçilen 120 dk reaksiyon süresi sonundaki giderim verimleri ise sırasıyla % 100, % 95, % 97 olarak bulunmuştur.

- Proses mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinmek amacıyla yürütülen kontrol deneylerinde, (sadece UV-C, UV-A ve Görünür ışık fotolizi, Fe^{3+} /ışık, H_2O_2 /ışık ve karanlık Fenton benzeri) sadece fotoliz ve karanlık Fenton benzeri proseslerinde KOİ ve TOK parametrelerinde ya hiç giderim sağlanamamış ya da çok düşük giderim verimleri elde edilmiştir. UV-A ışığı kullanılarak gerçekleştirilen kontrol deneylerinde KA birinci derece reaksiyon hız sabiti, sadece fotoliz reaksiyonu için oldukça düşük olmakla beraber ($k_{KA} = 0.0008 \text{ dk}^{-1}$, KA Giderimi = % 9), Fe^{3+} /UV-A prosesinde % 50 azalmış ($k_{KA} = 0.0004 \text{ dk}^{-1}$, KA Giderimi = % 5), H_2O_2 /UV-A prosesinde ise artış göstermiştir ($k_{KA} = 0.0056 \text{ dk}^{-1}$, KA Giderimi = % 52). Aynı etki UV-C ve Görünür ışık kullanılarak gerçekleştirilen kontrol deneylerinde de gözlenmiştir. Karanlık Fenton benzeri prosesinde ise KA giderimi reaksiyon hız sabiti nispeten daha yüksek olmasına rağmen ($k_{KA} = 0.0689 \text{ dk}^{-1}$), 120 dakikalık reaksiyon süresinde yeterli KA giderimi sağlanamamıştır (% 88). KA model kirleticisinin fotokimyasal arıtımında, ortamda ancak Fe^{3+} , H_2O_2 ve ışığın bir arada bulunması durumunda etkili bir arıtım sağlanabildiği görülmüştür.
- Farklı ışık türleri ile yürütülen foto-Fenton benzeri proseslerinde ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{görünür ışık}$) 40 dakikalık reaksiyon süresi sonunda KA giderim verimleri çok yüksek olup, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesi için % 95, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür ışık}$ prosesleri için ise % 98 mertebelerindedir. $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesi için 0.0766 dk^{-1} olarak hesaplanan KA giderim hız sabiti, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ (0.0838 dk^{-1}) ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür ışık}$ (0.0868 dk^{-1}) proseslerinde artış göstermiştir. KOİ ve TOK parametreleri için hesaplanan giderim hızları, KOİ parametresi için artan sıra ile $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A} < \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C} \cong \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür ışık}$, TOK parametresi için artan sıra ile

$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür ışık} < \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A} < \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ olarak bulunmaktadır.

- Farklı UV-A ışık şiddetlerinde (2220 - 5550 lüks) gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, artan ışık şiddetiyle KA reaksiyon hız sabitlerinin ve giderimlerinin arttığı görülmüştür. KOİ ve TOK parametreleri (gerek giderim verimleri gerekse reaksiyon hızları) üzerinde ise ışık şiddetinin etkisinin sınırlı olduğu belirlenmiştir.
- Su ve atıksularda bulunabilecek inorganik iyonların (NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve Cl^-) ve ikinci bir organik kirleticinin proses verimini üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalarda iki farklı inorganik iyon konsantrasyonunda (1 - 100 mM) çalışılmış, KA yanında bulunan ikinci organik kirletici olarak da fenol (1.8 mM) seçilmiştir. 1 mM iyon konsantrasyonunda ortamda PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} iyonlarının bulunması KA giderimine inhibisyon etkisi gösterirken (inhibisyon sıralaması: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$), ortamda NO_3^- ve Cl^- iyonlarının bulunması durumunda KA gideriminde inhibisyona rastlanmamıştır. 100 mM iyon konsantrasyonunda yürütülen çalışmalarda ise ana madde (KA) giderimine PO_4^{3-} ve Cl^- iyonları inhibisyon etkisi gösterirken (inhibisyon sıralaması: $\text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$), ortamda SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonlarının bulunması KA giderim hızını arttırmıştır. KOİ ve TOK giderimleri üzerine inorganik iyonların etkisi incelendiğinde çalışılan her iki konsantrasyonda da ortamda PO_4^{3-} ve Cl^- iyonlarının bulunmasının organik madde giderimi üzerine inhibe edici etki gösterdiği (inhibisyon sıralaması: $\text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$), SO_4^{2-} ve NO_3^- iyonlarının bulunmasının ise gerek KOİ gerekse TOK giderim hızlarını arttırdığı belirlenmiştir. KA ve fenolün ortamda beraber bulunması durumunda proses performansı ve oksidasyon mekanizmasının karşılaştırılması amacıyla yürütülen çalışmada, birinci derece reaksiyon hız sabitleri ($k_{\text{KA}} = 0.0084$, $k_{\text{KOİ}} = 0.0049$, $k_{\text{TOK}} = 0.0047 \text{ dk}^{-1}$) önemli ölçüde düşmüş, KA giderim verimi % 100'den % 83'e, KOİ giderim verimi % 95'ten % 60'a, TOK giderim verimi ise % 97'den % 53'e düşmüştür.
- KA model kirleticisinin hidroksil radikali ile ikinci derece reaksiyon hız sabiti, referans madde olarak fenolün kullanıldığı kompetitif kinetik modelin uygulanması ile $1.16 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ fotokimyasal ileri oksidasyon prosesinin K-asit gideriminde efektif olarak kullanılabileceği görülmüştür. Ancak prosesin uygulanmasında, proses değişkenlerinin optimizasyonu, ortamda organik ve inorganik maddelerin varlığı dikkat edilmesi gereken hususlardır. Ayrıca proses hakkında daha detaylı bilgi edinmek için proses sırasında oluşan ara ürünlerin ve bu ürünlerin toksisitelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Akbal, F. ve Balkaya, N.** (2002). Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri, *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, **4**, 47-55.
- Akın, A.** (2009). Bir tekstil yüzey aktif maddesinin H₂O₂/UV-C prosesiyle arıtılabilirliğinin yanıt yüzey yöntemiyle modellenmesi ve optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aleboyeh, A., Aleboyeh, H. ve Moussa, Y.** (2003). “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange, *Dyes Pigments*, **57**, 67-75.
- Alonso, M. C., Tirapu, L., Ginebreda, A. ve Barcelo, D.** (2005). Monitoring and toxicity of sulfonated derivatives of benzene and naphthalene in municipal sewage treatment plants, *Environmental Pollution*, **137**, 253-262.
- Altenbach, B. ve Giger, W.** (1995). Determination of benzene- and naphthalene sulfonates in wastewater by solid-phase extraction with graphitized carbon black and ion-pair liquid chromatography with UV detection. *Analytical Chemistry*, **67**, 2325-2333.
- Alvares, A. B. C., Diaper, C. ve Parsons, S. A.** (2001). Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters—a review. *Environ. Technol.*, **22**(4), 409–427.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R.** (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*, **53**, 51-59.
- Anipsitakis, G. P. ve Dionysiou, D. D.** (2003). Degradation of organic contaminants in water with sulphate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulphate with cobalt, *Environ. Sci. Tech.*, **37**, 4790-97.
- Anipsitakis, G. P., Dionysiou, D. D. ve González, M. A.** (2006). Cobalt-mediated activation of peroxymonosulphate and sulphate radical attack on phenolic compounds. Implications Of Chloride Ions, *Environ. Sci. Tech.*, **40**, 1000-1007.
- Arslan, İ. ve Balcıoğlu, A. I.** (1999). Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous AOP: a comparative study, *Chemosphere*, **43**, 95-48.
- Arslan-Alaton, İ. ve Balcıoğlu, A. I.** (2001). Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, 247-254.

- Arslan-Alaton, İ.** (2003). A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater, *Coloration Technology*, **119**, 345-353.
- Arslan-Alaton, İ. ve Gürses, F.** (2004). Fenton-like and photo-Fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **165**, 165–175.
- Arslan-Alaton, İ., Eremektar, G., Germirli-Babuna, F., Insel, G., Selçuk, H., Ozerkan, B. ve Teksoy, S.** (2005). Advanced oxidation of commercial textile biocides in aqueous solution: Effects on acute toxicity and biomass inhibition, *Water Science and Technology*, **52**, 309-316.
- Arslan-Alaton, İ. ve Erdinç, E.** (2006). Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry, *Water Research*, **40**, 3409-3418.
- Arslan-Alaton, İ. ve Teksoy, S.** (2007). Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes and Pigments*, **73**, 31-39.
- Arslan-Alaton, İ., Ölmez-Hancı, T., Gürsoy, B. H. ve Türel, G.** (2009). H₂O₂/UV-C treatment of the commercially important aryl sulfonates H-, K-, J-acid and Para base: Assessment of photodegradation kinetics and products, *Chemosphere*, **76**, 587-594.
- Arslan-Alaton, İ., Türel, G. ve Ölmez-Hancı, T.** (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **202**, 142-153.
- Arslan-Alaton, İ. ve Ölmez-Hancı, T.** (2010). Biological, chemical and photochemical treatment of commercially important naphthalene sulphonates, in: Fatta-Kassinos, D., Bester, K., Kümmerer, K. (Eds.), *Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Mass Flows, Environmental Process, Mitigation and Treatment Strategies*, Environmental Pollution, Springer, New York, **16**, 413-430.
- Arslan-Alaton, İ., Ayten, N. ve Ölmez-Hancı, T.** (2010a). Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: Process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition. *Environmental*, **96**, 208–217.
- Auguliaro, V., Davi, E. ve Polmisano, L.** (1990). Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion, *Applied Catalysis*, **65**, 101-116.
- Ayten, N., Arslan-Alaton, İ. ve Ölmez-Hancı, T.** (2011). Application of photo-Fenton like oxidation for the degradation and detoxification of commercial naphthalene sulfonates a case study with H-acid model pollutant. *Desalination and Water Treatment*, **26**, 139–144.
- Bahnemann, D., Bockelman, D. ve Goslich, R.** (1991). Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Sol. Energ. Mater.*, **24**, 564-583.

- Barbeni, M., Minero, C., Pelezzitti, E., Borgarello, E. ve Serpone, N.** (1987). Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent, *Chemosphere*, **16**, 2225-2237.
- Baycan, N. ve Akten, D.** (2007). Güneş ışığı/Fe³⁺/TiO₂ prosesi ile sentetik atıksularda renk ve organik madde giderimi, 7. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi-Yaşam Çevre Teknoloji*, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, İzmir, 24-27 Ekim.
- Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 2011. Resmi Gazete, 27880, 20.03.2011.
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N. ve Shokri, M.** (2004). Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere*, **55**, 129-134.
- Benitez, E. J., Beltran-Heredia, J., Acero, R. L. ve Gonzalez, T.** (1996). Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: ozone/UV radiation and H₂O₂/UV radiation, *Water Res*, **30**, 1597-1604.
- Bidga, R. J.** (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, **91**, **12**, 62-66.
- Bolton, J. R.** (2001). Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada.
- Bozarslan, G., Çelebi, S. K. ve Şengül, F.** (1997). Characterization and treatability studies of cigarette industry wastewaters: A case study, *Water Science and Technology*, **36**, 69 – 74.
- Breithaupt, T., Reemtsma, T., Jekel, M., Storm, T. ve Wiesmann, U.** (2003). Combined biological treatment/ozonation of wastewaters for the mineralisation of non-biodegradable naphthalene-1,5-disulphonic acid. *Acta Biotechnol.*, **23** (4), 321–333.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman W. P. ve Ross, A. B.** (1988). Critical view of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.
- Calderara, V., Jekel, M. ve Zaror, C.** (2001). Kinetics of ozone reactions with 1-naphthalene, 1,5-naphthalene and 3-nitrobenzene sulphonic acids in aqueous solutions, *Water Science and Technology*, **44**, 7-13.
- Calderara, V., Jekel, M. ve Zaror, C.** (2002). Ozonation of 1-naphthalene, 1,5-naphthalene and 3-nitrobenzene sulphonic acids in aqueous solutions, *Environmental Technology*, **23**, 373-380.
- Carneiro, P. A., Nogueira, R. F. P. ve Zanoni, M. V. B.** (2007). Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation, *Dyes and Pigments*, **74**, 127-132.
- CCOT** (Calgon Carbon Oxidation Technologies), 1995. The AOP Handbook, Markham, Ontario, Canada.

- Chen, Y. H., Chang, C. Y., Huang, S. F., Chiu, C. Y., Ji, D., Shang, N. C., Yu, Y. H., Chiang, P. C., Ku, Y. ve Chen, J. N.** (2002). Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation, *Water Research*, **36**, 4144-4154.
- Chiou, C. S.** (2007). Application of steel waste with UV/H₂O₂ to mineralize 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, **55**, 110–116.
- Chu, W. ve Ma, C. W.** (2000). Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics, *Water Res.*, **34**, 3153–3160.
- Chung, K. T. ve Cerniglia, C. E.** (1992). Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, **277 (3)**, 201-220.
- Crittenden, J. C., Hu, S., Hand, D. W. ve Gren, S. A.** (1999). A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor, *Water Res.*, **33**, 2315-2328.
- Çatalkaya, E. Ç., Bali, U. ve Şengül F.** (2004). Fenol'ün fotokimyasal yöntemlerle parçalanması ve mineralizasyonu, *SKKD*, **14 (3)**, 31-41.
- Çokay, E. ve Şengül, F.** (2006). Toksik organik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **8**, 1-9.
- Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N. ve Behnajady, M. A.** (2004). Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR 27), *Chemosphere*, **56**, 895-900.
- De Laat, J., Le, T. G. ve Legube, B.** (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate, and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, sous presse.
- De Laat, J. ve Le T. G.** (2005). Kinetics and modelling of the Fe(III)/HO• system in the presence of sulphate in acidic aqueous solutions, *Environ. Sci.Tech.y*, **39**, 1811-18.
- De Wever, H., Weiss, S., Reemtsma, T., Vereecken, J., Müller, J., Knepper, T., Rörden, O., Gonzalez, S., Barcelo, D., ve Hernando, M. D.** (2007). Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment, *Water Research*, **41**, 935-945.
- Devi, L. G., Kumar, S. G., Reddy, K. M. ve Munikrishnappa, C.** (2009). Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 459–467.
- Emilio, C. A., Jardim, W. F., Litter, M. I. ve Mansilla, H. D.** (2002). EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology-comparison with solar photo-Fenton treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 121–127.

- EPA** (Environmental Protection Agency), 1998. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, Office of Research and Development Washington DC, 2-1, 2-2, 2-4.
- Erdinç, E.** (2006). Tekstil endüstrilerinde kullanılan yüzey aktif maddelerin H_2O_2 /UV-C oksidasyonu ve biyolojik olarak arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Esplugas S., Yue P. L. ve Pervez M. I.** (1994). Degradation of 4-chlorophenol by Photolytic Oxidation, *Wat. Res.*, **28-6**, 1323-1328.
- Fenton, H. J. H.** (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of Chemical Society*, **65**, 899.
- Fischer, M. ve Warneck, P.** (1996). Photodecomposition of nitrite and undissociated nitrous acid in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **100**, 18749-18756.
- Fitch, M. W., Pearson, N., Richards, G. ve Burken, J. G.** (1998). Biological fixed film system, *Water Environment Research*, **70:4**, 495-502.
- Ghaly, M. Y., Hartel, G., Mayer, R. ve Haseneder, R.** (2001). Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/ H_2O_2 and photo-Fenton process, A comparative study, *Wat. Management*, **21**, 41-47.
- Glaze, W. H., Kang, J. W. ve Chapin, D. H.** (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation. *Ozone Sci. Eng.*, **9**, 335–352.
- Glaze, W. H. ve Kang, J. W.** (1989). Advanced oxidation processes description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Ind Eng Chem Res*, **28**, 1573-1580.
- Gob, S., Oliveros, E., Bossmann, S. H., Braun, A. M., Nascimento, C. A. O. ve Guardani, R.** (2001). Optimal experimental design and artificial neural Networks applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. *Water Science and Technology*, **44(5)**, 339 – 345.
- Gogate, P. R. ve Pandit, A. B.** (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, **8**, 501-551.
- Goldstein, S., Czapski, G. ve Rabani, J.** (1994). Oxidation of phenol by radiolytically generated $\bullet OH$ and chemically generated $SO_4^{\bullet -}$. A distinction between $\bullet OH$ transfer and hole oxidation in the photolysis of TiO_2 colloid solution, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6586-91.
- Gomathi Devi, L., Anantha Raju, K. S., Girish Kumar, S. ve Eraiah Rajashekhar, K.** (2011). Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42(2)**, 341-349.
- Gümüşdere, H. T.** (2007). Zararlı organik bileşiklerin bozundurulmasında ses ötesi dalgaların (Ultrasound) etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Hanna, K., Chiron, S. ve Oturan, M. A.** (2005). Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation, *Water Res.*, **39**, 2763–2773.
- Hessler, D. P., Gorenflo, V. ve Frimmel, F. H.** (1993). UV degradation of atrazine and metazachlor in the absence and presence of H₂O₂, bicarbonate and humic substances, *J. Water Supply: Res. Technol., AQUA*, **42**, 8-12.
- Hsueh, C. L., Huang, Y. H. Wang, C. C. ve Chen, C. Y.** (2005). Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere*, **58**, 1409-1414.
- Huang, Y. H., Tsai, S. T., Huang, Y. F. ve Chen, C. Y.** (2007). Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system, *Journal of Hazardous Materials*, **140**, 382–388.
- Hwang, S., Bouwer, E. ve Larson, S. L.** (2003). Decolorization of alkaline TNT hydrolysis effluents using UV/H₂O₂, *Haz. Mat.*, **108**, 61-67.
- ISO 6060**, 1989. Water quality-determination of the chemical oxygen demand, ISO 6060/TC 147: 2nd ed., Geneva.
- Jandera, P., Fischer, J. ve Prokes, B.** (2001). HPLC determination of chlorobenzenes, benzenesulphonyl chlorides and benzenesulphonic acids in industrial waste water, *Chromatographia*, **54 (9/10)**, 581-587.
- Jayson, G. G. ve Parsons, B. J.** (1973). Some simple, highly reactive inorganic chlorine derivatives in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**, 1597-1607.
- Jeong, J., ve Yoon, J.** (2005). pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Research*, **39**, 2893-2900.
- Kang, J-W., Hung, H-M. , Lin, A. ve Hoffmann, M. R.** (1999). Sonolytic destruction of methyl tert-butyl ether by ultrasonic irradiation: the role of O₃, H₂O₂, frequency and power density, *Environ. Sci. & Technol.*, **33**, 3199 –3205.
- Kılıç, M. Y. ve Kestioğlu, K.** (2008). Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon prosesleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **13**, 67-80.
- Kim, T. H., Park, C., Yang, J. ve Kim, S.** (2004). Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, **B112**, 95–103.
- Kölbener, P., Baumann, U., Cook, A. M. ve Leisinger, T.** (1994). 3-Nitrobenzenesulfonic acid and 3aminobenzenesulfonic acid in a laboratory trickling filter: biodegradability with different activated sludges, *Water Research*, **28**, 1855-1860.
- Kritzer, P. ve Dinjus, E.** (2001). An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) Existing problems, possible solutions and new reactor concepts, *Chemical Engineering Journal*, **83**, 207–214

- Kurbus, T., Slokar, Y. M., Le Marechal, A. M. ve Voncina, D. B.** (2003). The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile wastewater, *Dyes and Pigments*, **58**, 171-178.
- Kusic, H., Bozic, A. L. ve Koprivanac, N.** (2006). Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization, *Dyes and Pigments*, 1-8.
- Kuşvuran, E., Gülnaz, O., Irmak, S., Atanur, O. M., Yavuz, H. I. ve Erbatur, O.** (2004). Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **B109**, 85–93.
- Lange, F. T., Knepper, T. P., Sacher, F., Brauch, H. J., Karrenbrock, F., Roerden, O. ve Lindner, K.** (1998). Detection of polar organic substances relevant for drinking water, *Waste Management*, **19**, 77-79.
- Ledacowicz S. ve Gonera, M.** (1998). Optimization of oxidant dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater, *Water Res.*, **33**, 2511-16.
- Legrini, O., Olivers, E. ve Braun, A. M.** (1993). Photochemical processes for water treatment, *Chem. Res.*, **93**, 671-698.
- Li, S. J., Zhang, L., Chen, H. L., Chai, H. ve Gao, C. J.** (2006). Complex extraction and stripping of H acid wastewater, *Desalination*, **206**, 92–99.
- Liang, C. ve Su, H. W.** (2009). Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48 (11)**, 5558–5562.
- Lu, M. C., Chen, J. N. ve Chang, C. P.** (1997). Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent, *Chemosphere*, **10**, 2285–2293.
- Lucas, M. S. ve Peres, J. A.** (2007). Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes, *Dyes and Pigments*, **74**, 622-629.
- Lunar, L., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D. ve Nickel, U.** (2000). Degradation of photographic developers by Fenton's Reagent: condition optimization and kfor metal oxidation, *Water Research*, **34(6)**, 1791 – 1802.
- Malati, M. A.** (1995). The photocatalysed removal of pollutants from water, *Environ. Tech*, **15**, 1093-1099.
- Martell, A. E. ve Smith, R. M.** (1977). Critical Stability Constants. Plenum Press, New York.
- Masten, S. J. ve Davies, S. H. R.** (1994). The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters, *Env.Sci.Technol.*, **28**, 180A-185A.
- Matsumura, Y., Urase, T., Yamamoto, K. ve Nunoura, T.** (2002). Carbon catalyzed supercritical water oxidation of phenol, *Journal of Supercritical Fluids*, **22**, 149–156.

- Mehos, M. S. ve Turchi, C. S.** (1993). Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater, *Environ. Progr.*, **12**, 3, 194-199.
- Meriç, S., Selçuk, H. ve Belgiorino, V.** (2005). Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes, *Water Research*, **39**, 1147–1153.
- Modirshahla, N., Behnajady, M. A. ve Ghanbary, F.** (2007). Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo Fenton processes, *Dyes and Pigments*, **73**, 305-310.
- Muruganandham, M. ve Swaminathan, M.** (2004). Decolourisation of reactive orange 4 by Fenton's and photo Fenton oxidation technology, *Dyes and Pigments*, **63**, 315-321.
- Neta, P., Huie, R. E. ve Ross, A. B.** (1988). Rate constants for reactions for inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **17**, 1027–1247.
- Nicolellea, C., Zolezzi, M., Furfaro, M., Cattaneo, C. ve Rovatti, M.** (2007). High- rate degradation of aromatic sulfonates in a biofilm airlift suspension reactor, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **46**, 21, 6674-6680.
- Nogueira, R. F. P., Silva, M. R. A. ve Trovo, A. G.** (2005). Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds, *Solar Energy*, **79**, 384–392.
- Nunez, L., Garcia-Hortal, J. A. ve Torrades, F.** (2007). Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments*, **75**, 647-652.
- O'Neill, C., Hawkes F. R., Hawkes, D. L., Esteves S. ve Wilcox, S. J.** (1999). Anaerobic and aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye, *Water Research*, **34**, 2355-2361.
- Official Methods of Analysis**, 1980. Association of Official Anal. Chemist., pp. 376-384, Washington D.C.
- Okitsu, K., Kawasaki, K., Nanzai, B., Takenaka, N. ve Bandow, H.** (2008). Effect of carbon tetrachloride on sonochemical decomposition of methyl orange in water, *Chemosphere*, **71**, 36-42.
- Oliveros, E., Legrini, O., Hohl, M., Müller, T. ve Braun, A. M.** (1997). Industrial wastewater treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction, *Chemical Engineering and Processing*, **36**, 397-405.
- Oppenländer, T.** (2003). Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. John Wiley and Sons, Inc., Chichester, p. 11-14 & 36-67.
- Palfi, T., Takacs, E. ve Wojnarovits, L.** (2007). Degradation of H-acid and its derivative in aqueous solution by ionizing radiation, *Water Research*, **41**, 2533-2540.

- Panizza, M., Bocca, C. ve Cerisola, G.** (2000). Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants, *Water Research*, **34**, 2601-2605.
- Panizza, M. ve Cerisola, G.** (2001). Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent, *Water Research*, **35**, 3987-3992.
- Panizza, M., Zolezzi, M. ve Nicoletta, C.** (2006). Biological and electrochemical oxidation of naphthalene sulfonates, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 225-232.
- Parsons, S. ve Williams, M.** (2004). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, Chapter 1, 5.
- Pelizzetti, E., Pramuro, E. ve Minero, C.** (1990). Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, *Waste Management*, **10**, 65-71.
- Pera-Titus, M., Garcia, M. P., Banos, M. A., Gimenez, J. ve Esplugas, S.** (2003). 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. ve Peral, J.** (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, **36**, 2703-2710.
- Peyton, G. R. ve Glaze, W. H.** (1988). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 761-767.
- Pignatello, J. J.** (1992). Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, **26**, 944-951.
- Prousek, J.** (1995). Advanced oxidation processes for water treatment. Photochemical processes, *Chem. Listy*, **90**, 307-315.
- Qiao, R-P., Li, N., Qi, X-H., Wang, Q-S. ve Zhuang, Y-Y.** (2005). Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogenperoxide, *Toxicon*, **45**, 745-752.
- Razo-Flores, E., Donlon, B., Field, J. ve Lettinga, G.** (1996). Biodegradability of Nsubstituted aromatics and alkylphenols under methanogenic conditions using granular sludge, *Water Science and Technology*, **33**, 47-57.
- Redín, C., Lange, F. T., Brauch, H. J. ve Eberle, S. H.** (1999). Synthesis of Osulfonated naphthalene-formaldehyde condensates and their traceanalytical determination in wastewater and river water, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **27**, 136-143.
- Reife, A. ve Freeman, H. S.** (1995). Environmental chemistry of dyes and pigments, John Willey, New York, NY, 329 pp.
- Rieger, P. G., Meier, H. M., Gerle, U., Groth, T. ve Knackmuss, H. J.** (2002). Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence, *Biotechnology*, **94**, 101-123.

- Rivas, F. J., Carbajo, M., Beltran, F., Gimeno, O. ve Frades, J.** (2008). Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites, *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 407–414.
- Rodriguez, M., Sarria, V., Esplugas, S. ve Pulgarin, C.** (2002). Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 129-135.
- Rosso, J. A., Nieto, F. J. R., Gonzalez, M. C. ve Martire, D. O.** (1998). Reactions of phosphate radicals with substituted benzenes, *J. Photochem. Photobiol., A* **116**, 21–25.
- Ruppert, G., Bauer, R. ve Heisler, G.** (1993). The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **73**, 75-78.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. ve Cater, S. R.** (1996). The use of iron in advanced oxidation processes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, **1**, 18-26.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. ve Cater, S. R.** (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Resources*, **31**, 787-798.
- Sanchez-Polo, M., Utrilla, J. R. ve Zaror, C. A.** (2001). Advanced oxidation with ozone of 1,3,6-naphthalenetrisulfonic acid in aqueous solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77**, 148-154.
- Sanchez-Polo, M. ve Rivera-Utrilla, J.** (2006). Photooxidation of naphthalenesulphonic acids in presence of transition metal-doped carbon aerogels. *Applied Catalysis B: Environmental*, **62**, 93-100.
- Sedlak, P., Lunak, S. ve Lederer, P.** (1987). Comparison of photocatalytic activities of 3d transition metal ions for hydrogen peroxide photolysis and photoinitiated hydroxylation of 2-hydroxybenzoic acid, *Collec. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 2451-2456.
- Shu, H-Y., Chang, M. C. ve Fan, H. J.** (2004). Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/ H₂O₂ process and optimization of operating parameters, *J. Haz. Mat.*, **B113**, 201-208.
- Siedlecka, E. M., Stepnowski, P. ve Wieckowska, A.** (2007). Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent, *J. Hazard. Mat.*, **147**, 497–502.
- Socha, A., Chrzescijanska, E. ve Kusmirek, E.** (2005). Electrochemical and photoelectrochemical treatment of 1-aminonaphthalene-3,6-disulphonic acid, *Dyes and Pigments*, **67**, 71-75.
- Socha, A., Chrzescijanska, E. ve Kusmirek, E.** (2006). Photoelectrochemical treatment of 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid at electrode covered with TiO₂/RuO₂, *Dyes and Pigments*, **71**, 10-18.
- Song, Z., Edwards, S. R., Howland, K. ve Burns, R. G.** (2003). Analysis of a retan agent used in the tanning process and its determination in tannery wastewater, *Analytical Chemistry*, **75**, 1285-1293.

- Söğüt, O. Ö. ve Akgün, M.** (2007). Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor, *J. of Supercritical Fluids*, **43**, 106–111.
- Sponza, D. T. ve Işık, M.** (2004). Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge, *Enzyme and Microbial Technology*, **34**, 2, 147-158.
- Stachelin, J. ve Hoigné, J.** (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reaction, *Environmental Science and Technology*, **19**, 1206-1213.
- Steinitz, Y. L.** (1981). Microbial desulfonation of lignosulfonate: A new approach, *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, **13**, 216-221.
- Stolz, A.** (1999). Degradation of substituted naphthalenesulfonic acids by *Sphingomonas xenophaga* BN6, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **23**, 391-399.
- Stolz, A.** (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **56**, 69-80.
- Sun, J. H., Sun, S. P., Liang, G. ve Qiao, L. P.** (2006). Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes and Pigments*, 1-6.
- Sun, L., Lu, H. ve Zhou, J.** (2008). Degradation of H-acid by combined photocatalysis and ozonation processes, *Dyes and Pigments*, **76**, 604-609.
- Swaminathan, K., Sandhya, S., Sophia, A. C., Pachhade, K. ve Subrahmanyam, Y. V.** (2003). Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system, *Chemosphere*, **50**, 619-625.
- Swaminathan, K., Pachhade, K. ve Sandhya S.** (2005). Decomposition of a dye intermediate 1 amino-8naphthol-3,6 disulfonic acid (H-acid) in aqueous solution by ozonation, *Desalination*, **186**, 155-164.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. ve Kaul, S. N.** (2001). A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent, *Water Research*, **35**, 9, 2129-2136.
- Tan, N. C. G., Lettinga, G. ve Field, J. A.** (1999). Reduction of the azo dye Mordant Orange 1 by methanogenic granular sludge exposed to oxygen, *Bioresource Technology*, **67**, 35-42.
- Tan, N. C. G., van Leeuwen, A., van Voorthuizen, E. M., Slenders, P., Prenafeta-Boldú, Temmink, H., Lettinga, G. ve Field, J.** (2005). Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines, *Biodegradation*, **16**, 527-537.
- Tukhanen, T.** (2004). **UV/H₂O₂ processes in advanced oxidation processes for water and wastewater Treatment**, ed. Simon Parson, IWA Publishing, London.
- Walling, C.** (1975). Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research*, **8**, 125-131.

- Wang, Y. ve Hong, C. S.** (1999). Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions, *Water Res.*, **33**, 2031-2036.
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z. ve Kettrup, A.** (2003). Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products, *Chemosphere*, **52**, 1225–1232.
- Xu, B., Gao, N-Y., Sun, X-F., Xia, S-J., Rui, M., Simonnot, M-O., Causserand, C. ve Zhao, J-F.** (2007). Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂, *Journal of Hazardous Materials*, **B139**, 132-139.
- Xu, B., Gao, N-Y., Cheng, H., Xia, S-J., Rui, M. ve Zhao, D-D.** (2009). Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 954-959.
- Yu, G., Zhu, W., Yang, Z. ve Li, Z.** (1998). Semiconductor photocatalytic oxidation of H-acid aqueous solution, *Chemosphere*, **36**, 2673-2681.
- Zepp, R. G., Hoigne, J. ve Bader, H.** (1987). Nitrate-Induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 443–50.
- Zerbinati, O., Vincenti, M., Pittavino, S. ve Gennaro, M. C.** (1997). Fate of aromatic sulfonates in fluvial environment, *Chemosphere*, **35**, 2295-2305.
- Zhang, Y., Xie, Q., Chen, S., Zhao Y. ve Yang, F.** (2006). Microwave assisted catalytic wet air oxidation of H-acid in aqueous solution under the atmospheric pressure using activated carbon as catalyst. *Journal of Hazardous Materials B*, **137**, 534-550.
- Zhou, H. ve Smith, D. W.** (2001). Advanced technologies in water and wastewater treatment, *Can. J. Civ. Eng.*, **28**, S49–S66.
- Zhou, H. ve Smith, D. W.** (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment, *J. Environ.Eng. Sci.*, **1**, 247-264.
- Zollinger, H.** (2003). Color Chemistry, third ed. Wiley-VCH, Germany.
- Url-1** <http://www.tradenvv.com/chinasuppliers/hosmail_p_165962/china-Sell-K-Acid-2-Naphthylamine-3-6-8-Trisulfonic-Acid.html>, alındığı tarih: 18.11.2011.
- Url-2** <http://web.inonu.edu.tr/~tsahin/dokuman/toksikoloji/3-Toksikolojide_Genel_Kavramlar.ppt>, alındığı tarih: 05.02.2012.
- Url-3** <<http://trade.indiamart.com/details.mp?offer=1176564733>>, alındığı tarih: 05.12.2011.
- Url-4** <<http://www.luzchem.com/products/photoreactors.php>>, alındığı tarih: 12.12.2011.
- Url-5** <<http://www.rollabiotech.com/servlet/the-1529/Luzchem-ORG-Photoreactor-Organic/Detail>>, alındığı tarih: 12.12.2011.

EKLER

EK A: İşletme parametrelerinin etkisi

EK B: Işık türü ve şiddetinin etkisi

EK C: Radikal tutucuların etkisi

EK D: 2. Derece reaksiyon hız sabitlerinin bulunması

EK A

A.1 Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

Çizelge A.1 : Farklı başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarının etkisi: (a) H₂O₂: 20 mM.
(b) H₂O₂: 30 mM. (c) H₂O₂: 40 mM. (d) H₂O₂: 60 mM.

DeneySEL Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L;
Fe³⁺ = 0.50 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

(a) H₂O₂: 20 mM

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	759.6	451.4	148.5
2	715.0	434.2	145.7
5	645.6	414.6	142.8
10	456.5	380.3	141.7
20	196.8	323.8	133.6
30	96.5	242.9	117.9
40	48.2	164.4	94.3
60	3.1	120.2	59.5
90	1.1	100.6	53.8
120	0.6	93.2	48.1

(b) H₂O₂: 30 mM

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	700.3	400.4	151.5
2	677.6	385.8	144.4
5	402.0	364.0	130.2
10	341.4	327.6	130.1
20	126.4	269.4	124.2
30	82.3	199.0	106.6
40	15.6	106.8	67.9
60	4.7	34.0	23.4
90	1.2	19.4	11.3
120	0.0	19.4	5.2

(c) H₂O₂: 40 mM

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOI (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	745.7	458.7	156.1
2	589.6	388.5	145.0
5	397.6	358.5	140.6
10	197.5	328.4	139.9
20	67.8	192.6	105.3
30	35.4	135.5	82.9
40	25.1	63.6	47.3
60	13.6	50.1	27.9
90	3.6	30.1	15.5
120	1.7	22.6	9.1

(d) H₂O₂: 60 mM

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOI (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	764.0	420.0	142.6
2	615.7	417.6	139.5
5	426.7	369.6	136.6
10	192.9	316.8	131.4
20	99.7	259.2	118.1
30	65.7	196.8	97.4
40	30.3	146.4	69.6
60	4.4	60.0	26.3
90	1.0	33.6	10.9
120	0.0	28.8	5.6

A.2 Başlangıç Fe³⁺ konsantrasyonunun etkisi

Çizelge A.2 : Farklı başlangıç Fe³⁺ konsantrasyonlarının etkisi: (a) Fe³⁺: 0.25 mM.
(b) Fe³⁺: 0.50 mM. (c) Fe³⁺: 1.00 mM.

DeneySEL Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L;
H₂O₂ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

(a) Fe³⁺: 0.25 mM

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOI (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	720.7	420.2	148.3
2	669.6	417.7	148.2
5	500.4	392.2	144.3
10	296.4	348.9	143.3
20	139.3	295.4	134.8
30	85.8	259.8	122.9
40	56.5	239.4	117.2
60	22.6	145.2	74.2
90	1.6	40.7	22.6
120	1.1	35.7	11.2

(b) Fe^{3+} : 0.50 mM

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	700.3	400.4	151.5
2	677.6	385.8	144.4
5	402.0	364.0	130.2
10	341.4	327.6	130.1
20	126.4	269.4	124.2
30	82.3	199.0	106.6
40	15.6	106.8	67.9
60	4.7	34.0	23.4
90	1.2	19.4	11.3
120	0.0	19.4	5.2

(c) Fe^{3+} : 1.00 mM

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	617.6	413.4	148.5
2	494.0	393.0	143.9
5	273.2	344.5	141.9
10	114.6	273.1	125.8
20	56.3	199.1	110.7
30	21.4	114.8	72.6
40	6.4	63.8	31.1
60	2.3	25.5	13.7
90	1.8	17.9	10.8
120	1.2	15.3	10.3

A.3 pH etkisi

Çizelge A.3 : pH etkisi: (a) pH: 3. (b) pH: 4. (c) pH: 5.

DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$;
 $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mM}$; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

(a) pH: 3

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	700.3	400.4	151.5
2	677.6	385.8	144.4
5	402.0	364.0	130.2
10	341.4	327.6	130.1
20	126.4	269.4	124.2
30	82.3	199.0	106.6
40	15.6	106.8	67.9
60	4.7	34.0	23.4
90	1.2	19.4	11.3
120	0.0	19.4	5.2

(b) pH: 4

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	644.0	434.4	153.2
2	437.6	393.1	141.7
5	272.5	349.4	139.8
10	136.6	300.9	130.0
20	77.5	252.4	117.3
30	40.2	189.3	97.0
40	17.5	114.1	64.8
60	2.2	46.1	19.0
90	0.1	34.0	13.2
120	0.1	34.0	8.6

(c) pH: 5

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	734.4	419.8	145.1
2	518.0	396.0	142.6
5	291.3	345.8	139.0
10	154.1	303.6	135.5
20	80.0	250.8	118.5
30	40.7	187.4	99.8
40	16.2	121.4	66.8
60	2.6	39.6	30.9
90	0.6	23.8	18.0
120	0.1	7.9	7.6

A.4 Başlangıç KOİ konsantrasyonunun etkisi

Çizelge A.4 : Farklı başlangıç KOİ konsantrasyonlarının etkisi: (a) KOİ: 300 mg L⁻¹.
(b) KOİ: 450 mg L⁻¹. (c) KOİ: 600 mg L⁻¹.

DeneySEL Koşullar: Fe³⁺ = 0.5 mM; H₂O₂ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

(a) KOİ: 300 mg L⁻¹

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	498.0	303.6	106.0
2	282.5	284.0	99.0
5	127.6	225.2	89.9
10	22.5	168.9	82.7
20	20.2	88.1	46.9
30	3.7	29.4	17.0
40	0.3	17.1	7.7
60	0.0	9.8	6.0
90	0.0	2.5	3.9
120	0.0	2.4	3.4

(b) KOİ: 450 mg L⁻¹

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	700.3	400.4	151.5
2	677.6	385.8	144.4
5	402.0	364.0	130.2
10	341.4	327.6	130.1
20	126.4	269.4	124.2
30	82.3	199.0	106.6
40	15.6	106.8	67.9
60	4.7	34.0	23.4
90	1.2	19.4	11.3
120	0.0	19.4	5.2

(c) KOİ: 600 mg L⁻¹

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	960.7	569.6	198.8
2	814.3	523.7	194.5
5	555.0	492.3	191.6
10	309.8	434.4	184.7
20	210.8	378.9	173.8
30	59.0	321.0	155.8
40	49.5	234.1	129.1
60	12.7	125.5	62.2
90	2.5	118.3	61.6
120	2.0	89.3	49.9

EK B

B.1 Kontrol deneyleri

B.1.1 UV-C

Çizelge B.1 : UV-C fotolizi, Fe^{3+} /UV-C ve H_2O_2 /UV-C proseslerin karşılaştırılması
(a) UV-C fotolizi. (b) Fe^{3+} /UV-C. (c) H_2O_2 /UV-C

(a) UV-C fotolizi

Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$;
 $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 1750 lüks (UV-C)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	767.4	419.5	145.20
2	766.8	419.5	145.20
5	766.1	419.5	144.40
10	759.6	419.5	144.30
20	748.5	417.1	143.90
30	737.7	412.2	143.70
40	736.0	412.2	143.60
60	711.8	412.2	143.20
90	687.1	412.2	143.10
120	658.2	412.2	142.70

(b) Fe^{3+} /UV-C

Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$;
 $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 1750 lüks (UV-C)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	783.2	453.2	151.5
2	776.3	453.2	151.3
5	770.1	448.4	150.8
10	769.8	446.0	149.8
20	769.1	443.6	149.6
30	768.5	436.3	149.4
40	763.2	436.3	149.2
60	761.7	433.9	147.3
90	740.1	433.9	147.0
120	732.1	426.7	146.7

(c) H₂O₂/UV-C

Deneysel Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L;
H₂O₂ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 1750 lüks (UV-C)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	733.0	426.1	149.0
2	728.7	404.2	147.9
5	706.3	401.7	147.8
10	687.2	401.7	146.3
20	600.7	396.9	144.3
30	586.7	394.4	143.6
40	538.3	392.0	141.7
60	468.9	392.0	140.9
90	374.6	379.8	139.4
120	300.0	360.3	137.4

B.1.2 UV-A

Çizelge B.2 : UV-A fotolizi, Fe³⁺/UV-A ve H₂O₂/UV-A proseslerin karşılaştırılması
(a) UV-A fotolizi. (b) Fe³⁺/UV-A. (c) H₂O₂/UV-A

(a) UV-A fotolizi

Deneysel Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L;
pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	778.3	441.6	149.5
2	773.2	441.6	149.1
5	769.0	434.4	148.9
10	768.1	432.0	148.7
20	766.2	429.6	148.5
30	764.3	424.8	148.5
40	749.2	422.4	148.4
60	748.9	420.0	148.3
90	727.5	417.6	147.0
120	706.8	415.2	146.7

(b) Fe^{3+} /UV-A

Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	780.1	444.0	158.6
2	778.0	432.0	152.0
5	776.6	429.6	149.8
10	776.1	429.6	149.3
20	766.0	429.6	149.0
30	765.2	427.2	148.9
40	763.7	422.4	148.4
60	755.5	422.4	147.5
90	744.6	420.0	146.6
120	741.2	417.6	146.1

(c) H_2O_2 /UV-A

Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	643.7	423.0	152.4
2	635.6	411.5	151.8
5	603.7	409.2	149.7
10	572.3	404.6	146.7
20	528.8	395.4	146.1
30	498.2	377.0	145.5
40	494.2	367.8	145.3
60	444.7	358.6	144.4
90	365.2	342.5	144.0
120	307.4	333.3	140.5

B.1.3 Görünür ışık

Çizelge B.3 : Görünür ışık fotolizi, Fe^{3+} /Görünür ışık ve H_2O_2 /Görünür ışık proseslerin karşılaştırılması (a) Görünür ışık fotolizi. (b) Fe^{3+} /Görünür ışık. (c) H_2O_2 /Görünür ışık.

(a) Görünür ışık fotolizi

DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 8300 lüks (Görünür ışık)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	755.1	416.2	146.1
2	752.7	411.5	145.2
5	747.6	409.2	145.1
10	741.6	406.9	144.9
20	735.5	406.9	144.4
30	727.5	402.3	143.9
40	721.7	402.3	143.7
60	694.7	402.3	143.7
90	658.6	402.3	143.4
120	631.3	400.0	142.8

(b) Fe^{3+} /Görünür ışık

DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 8300 lüks (Görünür ışık)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	773.7	438.3	151.0
2	770.9	415.2	148.7
5	768.6	415.2	148.4
10	767.2	412.9	147.1
20	766.2	410.6	146.8
30	759.3	408.3	146.8
40	757.8	408.3	146.2
60	755.7	406.0	145.4
90	755.0	403.7	145.3
120	751.6	403.7	144.5

(c) H₂O₂/Görünür ışık

Deneyisel Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L; H₂O₂ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 8300 lüks (Görünür ışık)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	677.6	402.9	145.9
2	677.3	396.1	145.6
5	652.6	387.1	144.1
10	596.3	382.6	143.3
20	500.8	371.4	142.1
30	426.6	351.1	141.9
40	391.6	348.9	141.6
60	309.3	340.0	139.9
90	258.6	333.1	139.6
120	206.9	319.6	137.0

B.2 Foto-Fenton deneyleri

Çizelge B.4 : Foto-Fenton deneyleri (a) Fe³⁺/H₂O₂/UV-C. (b) Fe³⁺/H₂O₂/UV-A. (c) Fe³⁺/H₂O₂/Görünür ışık.

(a) Fe³⁺/H₂O₂/UV-C

Deneyisel Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L; Fe³⁺ = 0.5 mM; H₂O₂ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 1750 lüks (UV-C)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	633.8	415.9	149.5
2	424.2	389.5	147.9
5	309.4	360.6	146.3
10	188.0	305.3	137.7
20	104.9	236.9	115.5
30	62.4	168.5	94.4
40	29.2	102.7	64.9
60	4.4	23.7	14.2
90	0.5	5.3	4.8
120	0.0	5.3	3.3

(b) $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$

Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	700.3	400.4	151.5
2	677.6	385.8	144.4
5	402.0	364.0	130.2
10	341.4	327.6	130.1
20	126.4	269.4	124.2
30	82.3	199.0	106.6
40	15.6	106.8	67.9
60	4.7	34.0	23.4
90	1.2	19.4	11.3
120	0.0	19.4	5.2

(c) $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Görünür ışık}$

Deneysel Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 8300 lüks (Görünür ışık)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	696.6	396.4	146.1
2	493.8	378.5	144.4
5	266.2	309.4	138.5
10	146.3	276.2	132.6
20	80.3	204.6	111.2
30	38.7	122.8	79.7
40	16.9	69.0	45.0
60	2.8	20.5	15.2
90	1.6	15.3	10.1
120	0.8	12.8	9.8

B.3 Işık şiddetinin etkisi

Çizelge B.5 : Foto-Fenton deneyleri (a) 5550 lux. (b) 4900 lux. (c) 3375 lux. (d) 2225 lux.

DeneySEL Koşullar: $KA_0 = 690 \text{ mg/L}$; $KOI_0 = 450 \text{ mg/L}$; $TOK_0 = 142 \text{ mg/L}$; $Fe^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $H_2O_2 = 30 \text{ mM}$; $pH_0 = 3$; UV-A)

(a) 5550 lüks

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOI (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	700.3	400.4	151.5
2	677.6	385.8	144.4
5	402.0	364.0	130.2
10	341.4	327.6	130.1
20	126.4	269.4	124.2
30	82.3	199.0	106.6
40	15.6	106.8	67.9
60	4.7	34.0	23.4
90	1.2	19.4	11.3
120	0.0	19.4	5.2

(b) 4900 lüks

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOI (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	696.6	396.4	144.4
2	554.4	358.0	141.3
5	340.8	335.0	137.9
10	179.7	291.5	133.8
20	90.4	219.9	110.2
30	51.5	140.7	84.4
40	27.4	92.1	59.5
60	4.3	20.5	14.6
90	0.9	17.9	6.8
120	0.3	15.3	6.6

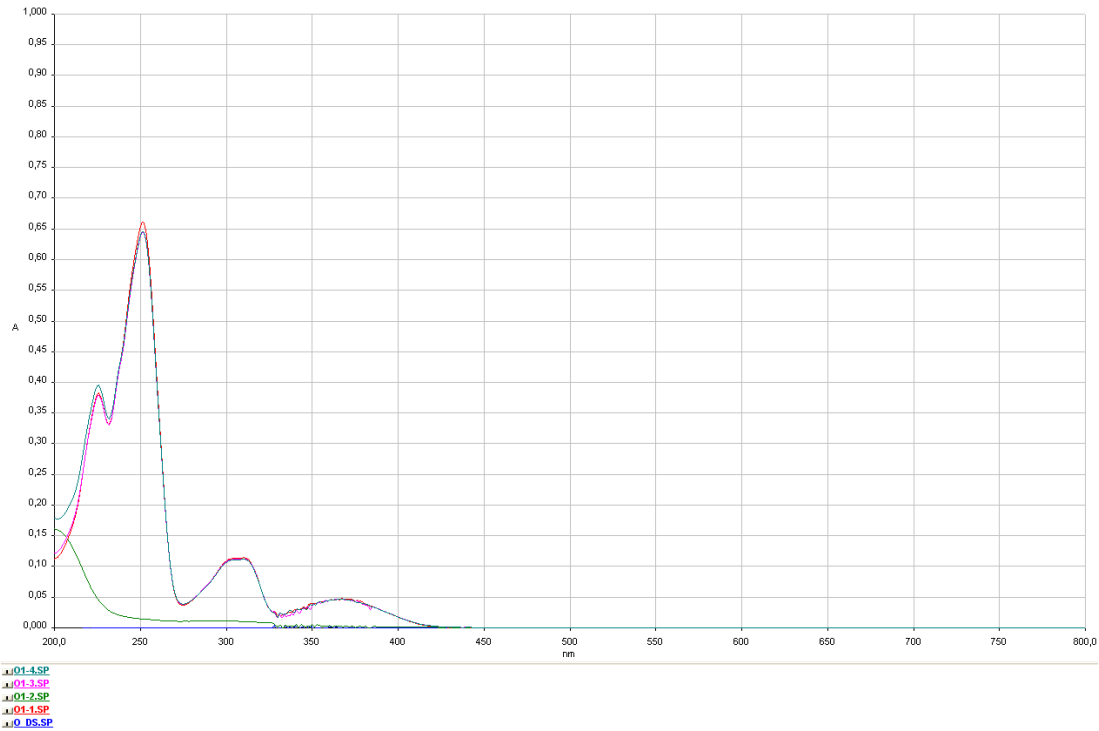
(c) 3375 lüks

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOI (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	629.7	413.9	142.4
2	498.5	403.6	141.9
5	307.5	359.9	134.3
10	198.8	308.5	126.0
20	130.9	259.6	113.9
30	94.4	192.8	94.6
40	69.8	151.7	79.6
60	24.2	61.7	38.4
90	2.2	30.9	10.3
120	1.0	15.4	6.9

(d) 2225 lüks

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	629.7	403.6	142.4
2	562.9	362.5	131.9
5	371.9	339.3	131.6
10	210.4	295.6	124.7
20	121.0	244.2	113.0
30	83.6	210.8	102.0
40	63.8	174.8	94.7
60	34.2	100.3	61.9
90	5.5	33.4	20.3
120	0.7	23.1	9.1

B.3 UV spektroskopisi tarama sonuçları



Taramalarda;

DS : Distile su

O1-1 : KA çözeltisi (6.9 mg/L)

O1-2 : Fe³⁺ çözeltisi (5 x 10⁻³ mM)

O1-3 : KA + Fe³⁺ (6.9 mg/L KA ve 5 x 10⁻³ mM Fe³⁺ içeren)

O1-4 : KA + Fe³⁺ + H₂O₂ (6.9 mg/L KA, 5 x 10⁻³ mM Fe³⁺ ve 3 x 10⁻¹ mM H₂O₂ içeren)

çözeltilerini ifade etmektedir.

EK C

C.1 İnorganik radikal tutucuların etkisi

C.1.1 Klorür iyonunun etkisi

Çizelge C.1 : Cl^- iyonunun etkisi (a) İyon ilavesiz. (b) 1 mM Cl^- . (c) 100 mM Cl^- .

DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

(a) İyon ilavesiz

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	700.3	400.4	151.5
2	677.6	385.8	144.4
5	402.0	364.0	130.2
10	341.4	327.6	130.1
20	126.4	269.4	124.2
30	82.3	199.0	106.6
40	15.6	106.8	67.9
60	4.7	34.0	23.4
90	1.2	19.4	11.3
120	0.0	19.4	5.2

(b) 1 mM Cl^-

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	672.2	414.3	144.5
2	504.7	406.6	144.5
5	326.3	360.6	141.8
10	166.8	299.2	129.7
20	97.0	212.3	106.4
30	51.4	127.9	70.9
40	21.5	69.1	44.0
60	2.8	35.8	20.2
90	1.7	28.1	16.5
120	1.0	23.0	13.8

(c) 100 mM Cl⁻

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	709.8	422.0	143.4
2	633.4	396.4	142.1
5	532.8	383.6	140.2
10	314.3	324.8	133.3
20	148.5	276.2	125.8
30	28.5	245.5	108.3
40	20.2	191.8	91.5
60	18.1	148.3	79.4
90	17.1	117.6	65.1
120	9.5	110.0	48.5

C.1.2 Sülfat iyonunun etkisi

Çizelge C.2 : SO₄²⁻ iyonunun etkisi (a) 1 mM SO₄²⁻. (b) 100 mM SO₄²⁻.

DeneySEL Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; KOİ₀ = 450 mg/L; TOK₀ = 142 mg/L;
Fe³⁺ = 0.5 mM; H₂O₂ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

(a) 1 mM SO₄²⁻

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	664.2	392.3	143.1
2	627.8	389.7	142.5
5	472.8	346.7	138.5
10	303.0	288.5	130.8
20	162.2	207.5	103.5
30	93.2	108.8	65.9
40	43.6	65.8	37.5
60	20.6	30.4	18.4
90	1.5	15.2	10.7
120	0.6	10.1	10.0

(b) 100 mM SO₄²⁻

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOİ (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	664.2	394.8	136.9
2	658.6	377.1	136.2
5	485.6	369.5	135.7
10	195.1	296.1	126.5
20	85.5	194.9	104.9
30	40.0	103.8	61.7
40	12.4	58.2	35.4
60	0.0	27.8	16.7
90	0.0	27.8	13.7
120	0.0	20.2	11.4

C.1.3 Nitrat iyonunun etkisi

Çizelge C.3 : NO_3^- iyonunun etkisi (a) 1 mM NO_3^- . (b) 100 mM NO_3^- .

DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$;
 $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

(a) 1 mM NO_3^-

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	775.9	411.4	153.4
2	587.1	385.1	150.0
5	398.1	364.0	145.9
10	213.5	321.8	142.3
20	96.2	261.1	124.9
30	41.2	179.3	94.8
40	10.0	73.8	50.0
60	3.6	42.2	14.3
90	1.9	31.7	8.5
120	0.5	29.0	7.5

(b) 100 mM NO_3^-

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	786.3	393.1	158.7
2	629.2	378.8	155.6
5	363.8	327.1	146.4
10	200.5	264.0	137.8
20	137.1	232.4	112.9
30	99.0	123.4	87.3
40	73.1	77.5	59.9
60	55.3	37.3	21.8
90	53.4	23.0	16.9
120	52.6	11.5	11.2

C.1.4 Fosfat iyonunun etkisi

Çizelge C.4 : PO_4^{3-} iyonunun etkisi (a) 1 mM PO_4^{3-} . (b) 100 mM PO_4^{3-} .

DeneySEL Koşullar: $\text{KA}_0 = 690 \text{ mg/L}$; $\text{KOİ}_0 = 450 \text{ mg/L}$; $\text{TOK}_0 = 142 \text{ mg/L}$;
 $\text{Fe}^{3+} = 0.5 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

(a) 1 mM PO_4^{3-}

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	721.1	429.6	161.2
2	714.5	427.1	158.6
5	709.6	416.9	156.5
10	662.4	409.2	155.8
20	548.2	386.2	155.3
30	370.7	363.1	151.5
40	305.1	355.5	146.4
60	150.0	289.0	137.1
90	53.0	176.5	96.1
120	17.1	84.4	53.2

(b) 100 mM PO_4^{3-}

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L^{-1})	KOİ (mg L^{-1})	TOK (mg L^{-1})
0	771.8	415.0	158.5
2	763.1	414.1	156.4
5	744.4	414.0	155.7
10	729.9	411.4	154.9
20	656.8	406.2	154.7
30	553.0	395.6	153.4
40	490.9	374.5	153.2
60	350.6	369.2	145.9
90	220.3	327.0	145.5
120	158.7	287.5	136.1

C.2 Organik radikal tutucu fenolün etkisi

Çizelge C.5 : Fenolün etkisi (1.8 mM fenol).

Deneyisel Koşullar: $KA_0 = 690$ mg/L; $Fe^{3+} = 0.5$ mM; $H_2O_2 = 30$ mM; $pH_0 = 3$; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

Reaksiyon Süresi (dk)	KA (mg L ⁻¹)	KOI (mg L ⁻¹)	TOK (mg L ⁻¹)
0	724.7	683.0	280.6
2	366.4	576.1	233.3
5	298.5	505.5	223.3
10	270.6	468.8	214.2
20	257.0	429.3	203.3
30	244.9	418.0	195.0
40	234.7	386.9	183.2
60	187.0	350.2	166.5
90	141.5	302.2	133.7
120	121.0	273.9	131.9

EK D

D.1 KA ile HO[•] arasındaki 2. derece reaksiyon hız sabitinin kompetitif kinetik yöntemiyle bulunması

Çizelge D.1 : Zamana karşı sıvı faz KA ve fenol konsantrasyonları.

DeneySEL Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; fenol = 1.8 mM; Fe³⁺ = 0.5 mM; H₂O₂ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

Reaksiyon Süresi (dk)	Fenol (mg L ⁻¹)	KA (mg L ⁻¹)
0	151.4	566.7
2	125.7	526.1
5	65.9	471.9
7	40.9	424.6
10	27.8	400.0
12	21.1	392.6
15	13.9	368.9
20	8.1	364.2
30	4.5	337.4
40	2.3	321.9
60	1.1	304.2
90	0.5	294.9
120	0.0	280.1

Çizelge D.2 : Zamana karşı KA ve fenol logaritmik azalma profilleri.

DeneySEL Koşullar: KA₀ = 690 mg/L; fenol = 1.8 mM; Fe³⁺ = 0.5 mM; H₂O₂ = 30 mM; pH₀ = 3; Işık şiddeti = 5550 lüks (UV-A)

Reaksiyon Süresi (dk)	ln(Fn ₀ /Fn)	ln(KA ₀ /KA)
0	0.00	0.00
2	0.19	0.07
5	0.83	0.18
7	1.31	0.29
10	1.69	0.35
12	1.97	0.37
15	2.39	0.43
20	2.93	0.44
30	3.53	0.52
40	4.19	0.57
60	4.92	0.62
90	5.71	0.65
120	-*	0.70

* Ortamda fenol tükenmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Özlem GELEGEN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 25 Mart 1986

Adres: İstanbul

E-Posta: ozlemgelegen@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi/ Çevre Mühendisliği Bölümü

