

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKTİLFENOL ETOKSİLATIN PEROKSİDİSÜLFAT/UV-C VE
PEROKSİMONOSÜLFAT/UV-C PROSESLERİ İLE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bora GENÇ

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Haziran 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKTİLFENOL ETOKSİLATIN PEROKSİDİSÜLFAT/UV-C VE
PEROKSİMONOSÜLFAT/UV-C PROSESLERİ İLE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bora GENÇ

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Tuğba Ölmez-Hancı

Haziran 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501111706 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “OKTİLFENOL ETOKSİLATIN PEROKSİDİSÜLFAT/UV-C VE PEROKSİMONOSÜLFAT/UV-C PROSESLERİ İLE ARITIMI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç.Dr. Tuğba ÖLMEZ-HANCI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İdil ARSLAN-ALATON**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Abdurrahman AKYOL

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2013**

Savunma Tarihi : **05 Haziran 2013**

Değerli Aileme ve Tüm Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca beni en iyi şekilde yetiştirmek için ilgisi, bilgi birikimi ve hoşgörüsü ile her koşulda desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Tuğba ÖLMEZ-HANCI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmam esnasında bilgi, deneyim ve görüşleriyle tezime olan önemli katkılarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. İdil ARSLAN-ALATON'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimde sahip olduğu bilgileri benimle paylaşan, desteği ve deneyimleri ile bana yol gösteren değerli hocalarım, Prof. Dr. Olcay TÜNAY ve Prof.Dr. N.İşık KABDAŞLI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşlarım başta Duygu DURSUN olmak üzere Çisem ECER, Yester BİROS, Mehmet Ali SİLGU, Okan BOSTANCI, Çağdaş ŞEPÇİ ve Aziz KURT'a teşekkür ederim.

36377 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na ayrıca bu tez çalışmasını 111Y257 Proje Numarasıyla destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca benden desteğini hiç esirgemeyen her zorlandığımda hep yanımda olan, sıkıldığımda beni neşelendiren, hayatımda olduğu süre boyunca hayatımı değiştiren Ayşegül Nalan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmemi sağlayan, benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, daima yanımda olan ve hayatım boyunca minnettar kalacağım SEVGİLİ ANNEM, BABAM ve biricik kardeşim Berk GENÇ'e en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2013

Bora GENÇ
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1 Alkilfenol ve Alkilfenol Etoksilatlar.....	5
2.1.1 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların türleri ve yapısal özellikleri	5
2.1.2 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların kullanım alanları	6
2.1.3 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların çevresel davranışları	6
2.1.4 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların toksisiteleri.....	8
2.1.5 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların arıtılabilirlikleri.....	11
2.1.5.1 Biyolojik arıtılabilirlikleri	11
2.1.5.2 Fizikokimyasal yöntemlerle arıtılabilirlikleri	12
2.2 İleri Oksidasyon Prosesleri	13
2.2.1 Genel prensipler	14
2.2.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri	18
2.2.3 Sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri	20
2.2.3.1 Persülfat (PS)/UV-C	20
2.2.3.2 Peroksimonosülfat (PMS)/UV-C	21
2.2.4 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların ileri oksidasyon prosesleri ile arıtmaları.....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	27
3.1 Materyal	27
3.1.1 Oktilfenol etoksilat.....	27
3.1.2 Kullanılan diğer kimyasal maddeler	28
3.2 Reaktör Düzenegi.....	29
3.3 Deneysel Planlama ve Prosedürler.....	30
3.3.1 Deneysel çalışmanın planlanması	30
3.3.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinin yürütülmesi	31
3.4 Görünür Birinci Derece Reaksiyon Hız Sabiti Hesaplamaları.....	32
3.5 Elektrik Enerjisi Tüketimi Hesaplamaları.....	32
3.6 Analitik Prosedürler	33
3.6.1 Ön işlemler	33
3.6.1.1 HPLC asit okumaları.....	33
3.6.1.2 GC-MS analizi için katı faz ekstraksiyonu.....	33

3.6.2	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri	34
3.6.2.1	OPEO ölçümleri	35
3.6.2.2	Karboksilik asit	37
3.6.3	GC/MS analizleri.....	37
3.6.4	LC/MS ² analizleri.....	38
3.6.5	TOK ölçümleri	39
3.6.5.1	OPEO model kirleticisinin TOK kalibrasyon eğrisinin oluşturulması	39
3.6.6	Bakiye PS, PMS ve H ₂ O ₂ analizleri	40
3.6.7	pH ölçümleri.....	40
4.	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1	Oktilfenol Etoksilat Model Kirleticisinin Persülfat (PS)/UV-C Prosesi ile Artılabilirliğinin İncelenmesi	41
4.1.1	Başlangıç persülfat konsantrasyonunun etkisi	41
4.1.1.1	OPEO giderimi	41
4.1.1.2	TOK giderimi	44
4.1.1.3	Persülfat tüketimi.....	46
4.1.1.4	pH değişimi	48
4.1.1.5	Elektrik enerjisi tüketimleri.....	49
4.1.2	Başlangıç pH'sının etkisi	50
4.1.2.1	OPEO giderimi	51
4.1.2.2	TOK giderimi	53
4.1.2.3	Persülfat tüketimi.....	56
4.1.2.4	pH değişimi	57
4.1.2.5	Elektrik enerjisi tüketimleri.....	58
4.1.3	Giriş OPEO konsantrasyonunun etkisi.....	58
4.1.3.1	OPEO giderimi	59
4.1.3.2	TOK giderimi	60
4.1.3.3	Persülfat tüketimi.....	62
4.1.3.4	pH değişimi	64
4.1.3.5	Elektrik enerjisi tüketimleri.....	64
4.2	Oktilfenol Etoksilat Model Kirleticisinin Peroksimonosülfat (PMS)/UV-C Prosesi ile Artılabilirliğinin İncelenmesi.....	65
4.2.1	Başlangıç peroksimonosülfat konsantrasyonunun etkisi.....	65
4.2.1.1	OPEO giderimi	65
4.2.1.2	TOK giderimi	68
4.2.1.3	Peroksimonosülfat tüketimi.....	70
4.2.1.4	pH değişimi	71
4.2.1.5	Elektrik enerjisi tüketimleri.....	72
4.2.2	Başlangıç pH'sının etkisi	73
4.2.2.1	OPEO giderimi	73
4.2.2.2	TOK giderimi	75
4.2.2.3	Peroksimonosülfat tüketimi.....	77
4.2.2.4	pH değişimi	79
4.2.2.5	Elektrik enerjisi tüketimleri.....	80
4.2.3	Giriş OPEO konsantrasyonunun etkisi.....	80
4.2.3.1	OPEO giderimi	81
4.2.3.2	TOK giderimi	83
4.2.3.3	Peroksimonosülfat tüketimi.....	85
4.2.3.4	pH değişimi	86

4.2.3.5	Elektrik enerjisi tüketimleri.....	87
4.3	Oktilfenol Etoksilat Model Kirleticisinin Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	87
4.3.1	Başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi	87
4.3.1.1	OPEO giderimi.....	88
4.3.1.2	TOK giderimi	90
4.3.1.3	Hidrojen peroksit tüketimi	92
4.3.1.4	pH değişimi	93
4.3.1.5	Elektrik enerjisi tüketimleri.....	94
4.3.2	Başlangıç pH'sının etkisi	94
4.3.2.1	OPEO giderimi.....	95
4.3.2.2	TOK giderimi	97
4.3.2.3	Hidrojen peroksit tüketimi	98
4.3.2.4	pH Değişimi	100
4.3.2.5	Elektrik enerjisi tüketimleri.....	101
4.3.3	Giriş OPEO konsantrasyonunun etkisi	101
4.3.3.1	OPEO giderimi.....	102
4.3.3.2	TOK Giderimi	103
4.3.3.3	Hidrojen peroksit Tüketimi	105
4.3.3.4	pH Değişimi	106
4.3.3.5	Elektrik enerjisi tüketimler.....	107
4.4	OPEO model kirleticisinin PS/UV-C, PMS/UV-C ve H ₂ O ₂ /UV-C Prosesleri ile Arıtımı sırasında oluşan Oksidasyon Ürünlerinin Belirlenmesi.....	107
4.4.1	GC/MS analizleri	107
4.4.2	HPLC analizleri.....	110
4.4.3	LC/MS ² analizleri.....	111
5.	DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	113
	KAYNAKLAR	117
	ÖZGEÇMİŞ.....	127

KISALTMALAR

AO7	: Acid Orange 7
AE	: Alkol etoksilat
AP	: Alkilfenol
APEO	: Alkilfenol etoksilat
Atm	: Atmosfer
BHA	: Butillenmiş hidroksianisol
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
DAD	: Diode-array dedektör
dk.	: Dakika
EE	: Elektrik enerjisi
EE/O	: Birim hacimde atıksu artıtımı için gerekli elektirik enerjisi (kWsa/m ³)
EE/M	: Birim kütlerde atıksu artıtımı için gerekli elektirik enerjisi (kWsa/g)
EPA	: Environmental Protection Agency
FLD	: Floresans dedektör
g	: Gram
GAC	: Granüler aktif karbon
GC/MS	: Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi
H₂O_{2o}	: Başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mM)
HPLC	: High performance liquid chromatography-Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
İOP	: İleri oksidasyon prosesesi
İK	: İnorganik karbon (mg C/L)
k	: 1. Dereceden Reaksiyon Hız Sabiti (dk ⁻¹)
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
kWsa	: Kilovat saat
L	: Litre
LC/MS	: Likit kromatografi/kütle spektrometresi
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
nm	: Nanometre
NP	: Nonilfenol
NPEO	: Nonilfenol etoksilat
OP	: Oktilfenol
OPEO	: Oktilfenol etoksilat
OPEO_o	: Giriş OPEO konsantrasyonu (mg/L veya µM)
Pa	: Paskal
PAH	: Polisilik aromatik hidrokarbon
pH_o	: Başlangıç pH değeri
PMS	: Peroksimonosülfat
PMS_o	: Başlangıç PMS konsantrasyonu (mM)
PS	: Persülfat

PS₀ : Başlangıç PS konsantrasyonu (mM)
R² : Regresyon katsayısı
s : Saniye
SPE : Katı faz ekstraksiyonu
TCP : Trikloro Fenoksi Asetik Asit
TK : Toplam karbon (mg C/L)
TOK : Toplam organik karbon (mg C/L)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: İOP'nin kimyasal ve fotokimyasal türleri (Parson, 2004).	14
Çizelge 2.2: İOP'nin kimyasal ve fotokimyasal türleri (Parson, 2004).	15
Çizelge 2.3: Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri.	16
Çizelge 2.4: Bazı organik ve inorganik bileşiklerin (B) HO [•] ve SO ₄ ^{•-} ile ikinci dereceden (bimoleküler) hız sabitleri (k _{HO[•],B} , k _{SO₄^{•-},B}) (Liang ve Su, 2009).	18
Çizelge 2.5: Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton, 2001).	19
Çizelge 3.1: Triton X-45'in Genel Özellikleri (URL-1).	28
Çizelge 3.2: OPEO GC/MS işletim koşulları.	38
Çizelge 3.3: LC-MS ² analizi işletim koşulları.	38
Çizelge 4.1: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç PS konsantrasyonu	49
Çizelge 4.2: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri-Başlangıç pH'sı.	58
Çizelge 4.3: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Giriş OPEO konsantrasyonu.	65
Çizelge 4.4: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç PMS konsantrasyonu.	73
Çizelge 4.5: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç pH'sı.	80
Çizelge 4.6: H ₂ O ₂ /UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonu.	94
Çizelge 4.7: H ₂ O ₂ /UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç pH'sı.	101
Çizelge 4.8: OPEO model kirleticisinin için GC/MS analizlerinde tespit edilen oksidasyon ara ürünleri.	109

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Alkilfenolün ana yapısı.....	5
Şekil 2.2: Alkilfenol etoksilatın ana yapısı.....	5
Şekil 2.3: Fotokimyasal İOP'nin, gerçekleştirildiği dalga boylarına göre şematik gösterimi (Akın, 2009).....	19
Şekil 3.1: Oktilfenol Etoksilatların'ın genel kimyasal yapısı.....	27
Şekil 3.2: Triton X-45'in molekül formülü.....	28
Şekil 3.3: Deneysel çalışmalarda kullanılan fotoreaktörün şematik olarak gösterimi	29
Şekil 3.4: UV-C fotoreaktör düzeneği.....	30
Şekil 3.5: Katı faz ekstraksiyon seti.....	34
Şekil 3.6: OPEO (0,5-10 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemleri.....	36
Şekil 3.7: OPEO model kirleticisine ait standart çalışma çözeltileri (0,5-10 mg/L) HPLC kromatogramları.....	37
Şekil 3.8: Oktilfenol etoksilat model kirleticisinin TOK kalibrasyon eğrisi.....	40
Şekil 4.1: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	42
Şekil 4.2: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	42
Şekil 4.3: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	44
Şekil 4.4: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	45
Şekil 4.5: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	46
Şekil 4.6: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun PS tüketimi üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	47
Şekil 4.7: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun PS giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6mg/L; pH ₀ = 6,5).....	47
Şekil 4.8: OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç PS konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana	

gelen değişim (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).	48
Şekil 4.9: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO azalması üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PS ₀ = 2,50 mM).	52
Şekil 4.10: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PS ₀ = 2,50 mM).	52
Şekil 4.11: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PS ₀ = 2,50 mM).....	53
Şekil 4.12: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK azalması üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PS ₀ = 2,50 mM).	54
Şekil 4.13: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PS ₀ = 2,50 mM).	54
Şekil 4.14: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PS ₀ = 2,50 mM).....	55
Şekil 4.15: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun PS tüketimi üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L).	56
Şekil 4.16: Giriş pH'sının PS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PS tüketim hız sabitlerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L).	56
Şekil 4.17: OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH'larında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim (OPEO ₀ = 20 mg/L; TOK ₀ = 13,6 mg/L; PS ₀ = 2,50 mM).....	57
Şekil 4.18: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi (PS = 2,50 mM; pH ₀ = 6,5).	59
Şekil 4.19: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi (PS = 2,50 mM; pH ₀ = 6,5).	59
Şekil 4.20: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi (PS ₀ = 2,50 mM; pH ₀ = 6,5).	61
Şekil 4.21: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi (PS ₀ = 2,50 mM; pH ₀ = 6,5).	61
Şekil 4.22: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (PS ₀ = 2,50 mM; pH ₀ = 6,5)....	62
Şekil 4.23: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç OPEO konsantrasyonunun PS tüketimi üzerine etkisi (PS ₀ = 2,50 mM; pH ₀ = 6,5).	63
Şekil 4.24: Giriş OPEO konsantrasyonunun PS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PS tüketim hız sabitlerine etkisi (PS ₀ = 2,50 mM; pH ₀ = 6,5).	63
Şekil 4.25: OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç OPEO konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim (PS ₀ = 2,50 mM; pH ₀ = 6,5).	64

Şekil 4.26: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	66
Şekil 4.27: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).	66
Şekil 4.28: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun OPEO giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).	67
Şekil 4.29: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 15,8 mg/L; pH ₀ = 6,5).	68
Şekil 4.30: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	68
Şekil 4.31: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	69
Şekil 4.32: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun PMS tüketimi üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).	70
Şekil 4.33: Başlangıç PMS konsantrasyonunun PMS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PMS tüketimi hız sabitlerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).....	71
Şekil 4.34: OPEO model kirleticisinin PMS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç PMS konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).	72
Şekil 4.35: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO azalması üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PMS ₀ = 2,50 mM).....	74
Şekil 4.36: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PMS ₀ = 2,50 mM).....	74
Şekil 4.37: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).	75
Şekil 4.38: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK azalması üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PMS ₀ = 2,50 mM).....	76
Şekil 4.39: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; pH ₀ = 6,5).	76
Şekil 4.40: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6mg/L; PMS ₀ = 2,50 mM).....	77
Şekil 4.41: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının PMS tüketimi üzerine etkisi (OPEO ₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK ₀ = 13,6 mg/L; PMS ₀ = 2,50 mM).....	78

Şekil 4.42: Başlangıç pH'sının PMS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PMS tüketim hız sabitlerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $PMS_o = 2,50 \text{ mM}$).	79
Şekil 4.43: OPEO'nun PMS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH'larında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $PMS_o = 2,50 \text{ mM}$).	79
Şekil 4.44: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi ($PMS_o = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	81
Şekil 4.45: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($PMS_o = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$). ..	82
Şekil 4.46: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi ($PMS_o = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	83
Şekil 4.47: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi ($PMS_o = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$). ...	84
Şekil 4.48: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $PMS_o = 2,50 \text{ mM}$).	84
Şekil 4.49: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun PMS tüketimi üzerine etkisi ($PMS_o = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	85
Şekil 4.50: Giriş OPEO konsantrasyonunun PMS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PMS tüketim hız sabitlerine etkisi ($PMS_o = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).....	86
Şekil 4.51: OPEO'nun PMS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı giriş OPEO konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim ($PMS_o = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	86
Şekil 4.52: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).	88
Şekil 4.53: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).	89
Şekil 4.54: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun OPEO giderimi hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).	89
Şekil 4.55: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).	90
Şekil 4.56: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).	91
Şekil 4.57: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).	91
Şekil 4.58: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun H_2O_2 tüketimi üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).	92
Şekil 4.59: Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan H_2O_2 tüketim hız sabitlerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \text{ }\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).	93

Şekil 4.60: OPEO model kirleticisinin $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).	93
Şekil 4.61: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO azalması üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $H_2O_{2o} = 2,50\text{mM}$).	95
Şekil 4.62: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$).	95
Şekil 4.63: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderimi hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$).	96
Şekil 4.64: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK azalması üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$).	97
Şekil 4.65: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim verimleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$).	97
Şekil 4.66: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderimi hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $H_2O_{2o} = 5,00 \text{ mM}$).	98
Şekil 4.67: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının H_2O_2 azalması üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$).	99
Şekil 4.68: Başlangıç pH'sının $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan H_2O_2 tüketim hız sabitlerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $H_2O_{2o} = 5,00 \text{ mM}$).	99
Şekil 4.69: OPEO model kirleticisinin $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH'larında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$).	100
Şekil 4.70: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi ($H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	102
Şekil 4.71: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	102
Şekil 4.72: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderim hız sabitleri üzerine etkisi ($H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	103
Şekil 4.73: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi ($H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	104
Şekil 4.74: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi ($H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$). ..	104
Şekil 4.75: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun H_2O_2 tüketimi üzerine etkisi ($H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	105
Şekil 4.76: Giriş OPEO konsantrasyonunun $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan H_2O_2 tüketim hız sabitlerine etkisi ($H_2O_{2o} = 2,50 \text{ mM}$; $pH_o = 6,5$).	106

- Şekil 4.77: OPEO'nun $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı giriş OPEO konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim ($H_2O_{20} = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$)..... 107
- Şekil 4.78: OPEO model kirleticisinin PS/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında 1 dakikalık reaksiyon süresi için elde edilen LC/MS² spektrumu ($OPEO_0 = 20$ mg/L ($47 \mu M$); $PS_0 = 2,5$ mM; $pH_0 = 6,5$) 111
- Şekil 4.79: OPEO model kirleticisinin PMS/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında 1 dakikalık reaksiyon süresi için elde edilen LC/MS² spektrumu ($OPEO_0 = 20$ mg/L ($47 \mu M$); $PMS_0 = 2,5$ mM; $pH_0 = 6,5$)..... 112
- Şekil 4.80: OPEO model kirleticisinin $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile arıtımı sırasında 10 dakikalık reaksiyon süresi için elde edilen LC/MS² spektrumu ($OPEO_0 = 20$ mg/L ($47 \mu M$); $H_2O_{20} = 2,5$ mM; $pH_0 = 6,5$). 112

OKTİLFENOL ETOKSİLATIN PEROKSİDİSÜLFAT/UV-C VE PEROKSİMONOSÜLFAT/UV-C PROSESLERİ İLE ARITIMI

ÖZET

Alkilfenol etoksilatlar, çoğunlukla zor ayrışan, karmaşık ve organik yapıda maddelerdir. Bu sebeple, bu maddelerin evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde biyolojik arıtılabilirlikleri kısıtlıdır ve çoğunlukla, konvansiyonel atıksu arıtma tesislerini önemli bir yapısal değişikliğe uğramadan terk ederek, alıcı ortamlara ulaşmaktadırlar. Ayrıca, kısmen ayrışma ürünleri kendilerinden daha toksik ve refrakter nitelikte olabilmektedir. Alkilfenol etoksilatlar grubundaki en çok kullanılan nonilfenol ve oktilfenol etoksilatlar, yarattıkları ciddi çevresel sorunlarla ön plana çıkmışlardır. Etoksi gruplarının kademeli olarak uzaklaşması ile parçalanmış nonilfenol etoksilat (NPEO) ve oktilfenol etoksilatlar (OPEO), lipofil karakterleri ve düşük biyoayrışabilirlikleri nedeniyle biyolojik birikim gösteren alkilfenollere (nonilfenol ve oktilfenol) dönüşmektedir. Oktilfenoller suda yüksek derecede toksik etki göstermekte ve çok düşük konsantrasyonlarda dahi suda yaşayan canlıların endokrin sistemlerini bozarak üremelerini etkilemektedir.

Bu deneysel çalışmanın amacı endokrin bozucu özellikleri, besin zinciri içinde birikmesi ve özellikle kanserojenik etkiye sahip olması nedeni ile tehlikeli kirleticiler arasında yer alan alkilfenol etoksilat türü olan oktilfenol etoksilat model kirleticisinin etkin arıtımını (ana madde giderimini ve mineralizasyonunu) sağlayabilmek için sülfat radikali ($SO_4^{\bullet-}$) bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin (persülfat/UV-C ve peroksimonosülfat/UV-C) kullanılabilirliğini araştırmak ve proses performanslarını hidroksil radikali (HO^{\bullet}) bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi olan $H_2O_2/UV-C$ prosesinin performansı ile karşılaştırmaktır.

Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmanın birinci aşamasında arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin OPEO arıtımdaki etkinliğinin incelendiği deneysel çalışmalarda, proses parametrelerinden başlangıç oksidan konsantrasyonunun pH'sının ve giriş model kirletici (OPEO) konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise seçilen model kirleticinin (OPEO) incelenen fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımları sırasında ve sonunda oluşan oksidasyon ara ve son ürünlerinin tespiti gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda 20 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda 2,5 mM başlangıç oksidan konsantrasyonunda ve pH 6,5'ta gerek PS/UV-C gerekse de PMS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile OPEO'nun (ana madde) beş dakikadan daha kısa sürelerde (PS/UV-C için üç dakika, PMS/UV-C için dört dakika) etkin bir şekilde arıtıldığı görülmüştür. Toplam organik karbon (TOK) parametresi ile ifade edilen organik madde giderimlerine bakıldığında ise 30 dakikalık arıtım sonucunda PS/UV-C ve PMS/UV-C prosesleri için sırasıyla %88 ve %81 mertebelerinde mineralizasyonun sağlandığı belirlenmiştir. Yukarıda

belirtilen şartlarda yürütülen H₂O₂/UV-C oksidasyon deneylerinde ise 4. dakikada %100 OPEO giderimi ve 40. dakikada %88 organik madde giderimi olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar ışığında sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile aynı performansa sahip olduğu hatta ana madde giderimi (OPEO) açısından daha iyi bir performans gösterdiği söylenebilmektedir.

OPEO model kirleticisinin, incelenen fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtmaları sırasında ve sonunda oluşan oksidasyon ara ve son ürünlerinin tespiti için gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda, OPEO model kirleticisinin oksidasyonunun alkil zincirinden başlayarak gerçekleştiği ve ilk aşama oksidasyon ara ürünleri olarak daha kısa etoksilat zincirli oktil fenollerin olduğu görülmüştür. İlerleyen arıtma sürelerinde oktilfenol monokarboksilik asit 3 etoksilat, 1-5 oksietilen birimli polietilen glikol monokarboksilik asit, polietilen glikol 8 etoksilat, 4-tert-oktilfenol, oktilfenol 4 etoksilat, 1-5 oksietilen birimli polietilen glikol dikarboksilik asit ve türevleri oksidasyon ara ürünleri olarak belirlenmiştir. Oksidasyonun son aşamalarında ise süksinik ve asetik asit gibi mono karboksilik asitlere rastlanmıştır.

Elde edilen bu sonuçlardan hareketle sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin alkilfenol etoksilatları temsil etmek üzere seçilen oktilfenol etoksilatı uygun reaksiyon koşullarında etkin bir şekilde arıtılabildiği sonucuna varılmıştır.

TREATMENT OF OCTYLPHENOL ETHOXYLATE BY PEROXYDISULFATE/UV-C AND PEROXYMONOSULFATE/UV-C PROCESSES

SUMMARY

The efficient treatment of micropollutants including environmental estrogen has become an important priority task to protect terrestrial and aquatic environments from ecotoxicological impacts of these pollutants. In order to solve this pollution problem, a variety of different advanced treatment processes have so far been proposed and developed. Advanced Oxidation Processes (AOPs) are among the most promising chemical treatment technologies for the treatment of organic pollutants of different chemical composition. AOPs are based on the generation of very reactive free radicals which react almost indiscriminately with most organic contaminants. For this reason, AOPs are anticipated to play a crucial role in water/wastewater treatment as stand-alone processes or in combination with conventional technologies. Recently, chemical oxidation processes involving the production of sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) have been explored.

This relatively less studied treatment system may be an attractive alternative to the well-known and established hydroxyl radical (HO^{\cdot}) based AOPs, whose limitations and drawbacks such as nonselectivity, high electrical energy consumption, harsh operation conditions that have considerably hindered their full scale application. The $\text{SO}_4^{\cdot-}$ is strongly oxidizing and has shown high efficiency in degrading organic pollutants in aqueous medium. However, the information regarding the process performance, reaction kinetics, degradation mechanisms, identification of oxidation products and their ecotoxicologic effects by $\text{SO}_4^{\cdot-}$ is very limited.

Alkylphenol ethoxylates are complex and organic compounds, which usually degrades hardly. For this reason, their biological treatability in domestic and industrial wastewater treatment plants are limited, and usually they leave conventional wastewater treatment plants without having any important structural change and meet the environment. In addition, their biodegradation products are usually more toxic and refracter than the original product. Nonylphenol and octylphenol ethoxylates are most widely used alkylphenol ethoxylates and they create important environmental problems.

Nonylphenol and octylphenol ethoxylates which used to dominate the surfactant market almost all consumption, have been the most preferred nonionic surface active compound. They are functionally used as cleaning and washing agents, surface active agents and foaming agents. The industrial activities use nonylphenol ethoxylates for industrial and institutional cleaning, textile auxiliaries, leather auxiliaries, emulsion polymerization, agricultural pesticides, cosmetics, cleaning products and office products such as correction fluids and ink.

Biodegradation of nonylphenol ethoxylates (NPEO) and octylphenol ethoxylates by removal of ethoxy groups, produces bioaccumulative alkylphenols (nonylphenol and octylphenol) which have lipophilic character and little biodegradability. Octylphenols have high toxic effects in water bodies and even at low concentrations they destroy endocrine system of organisms which affects generation. Alkylphenol ethoxylates are biodegraded by removal of ethoxy groups, producing less biodegradable products: alkylphenol mono- and di-ethoxylates, alkylphenoxy acetic and alkylphenoxypolyethoxy acetic acids, and alkylphenols. These metabolites frequently persist through sewage treatment and in rivers. Anaerobic conditions generally lead to the accumulation of alkylphenols. This study consists of seven chapters.

In the first chapter, the purpose and scope of the study was described briefly. Some basic information about advance oxidation processes (persulfate/UV-C, peroximonosulfate/UV-C and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$), sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$) was given briefly in this chapter.

In the second chapter, classification of nonylphenols and nonylphenol ethoxylates, properties of nonylphenols and nonylphenol ethoxylates, a brief explanation about toxicity of nonylphenol ethoxylates, properties of nonylphenol ethoxylates and treatability of nonylphenol ethoxylates were defined. Also advance oxidation processes, fundamentals of photochemical oxidation were defined. In the end of the chapter, sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) based photochemical advanced oxidation processes was described (persulfate/UV-C and peroximonosulfate/UV-C), the fundamentals and basic reactions were explained. The factors which effecting photocatalytic activity were also explained in the end of the chapter.

In the third chapter, the materials and methods were introduced which were used during the experimental part of the thesis. Since three different processes were used, three different treatment methods were explained. Instruments which were also used at experimental part of the thesis were explained at this part.

These processes were: sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) based photochemical advanced oxidation processes persulfate/UV-C (PS/UV-C), peroximonosulfate/UV-C (PMS/UV-C) and hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$) based photochemical advanced oxidation process $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ process. For every process the same analytical analysis were applied to the samples in order to follow the treatment efficiency such as OPEO determination by HPLC and TOC analysis.

In the fourth chapter treatability of OPEO was investigated. Effects of process parameters were researched. And also oxidation intermediates investigated at this part. At this all of the experimental results were evaluated and discussed.

In the last chapter of the study the results were briefly evaluated and the most important results were stressed by the explanation of importance. And some suggestion was given for further investigation.

The aim of this experimental study is to investigate use of sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) based photochemical advanced oxidation processes (persulfate/UV-C, peroximonosulfate/UV-C) on effective treatment of alkylphenol ethoxylate type octylphenol ethoxylate model pollutant which considered as dangerous pollutant with causing endocrine disruption, bioaccumulation and especially with its carcinogenic effects; and also to compare the process performances with hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$) based photochemical advanced oxidation process $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ process.

As first step of this examination, treatability is investigated. Experimental studies to investigate the efficiency of sulfate radical based photochemical advanced oxidation processes on OPEO treatment, beginning oxidant concentration (0,125, 0,25, 1,00, 2,50, 5,00 mM), pH (3, 6,5, 9,5, 11,5) and inlet model pollutant (OPEO) concentration (10, 20, 40, 100 mg/L) effects on process yield are investigated. As second step, chosen model pollutant's (OPEO) byproducts and end products determination is performed during and after treatment with photochemical advanced oxidation processes (persulfate/UV-C, peroximonosulfate/UV-C and H₂O₂/UV-C).

This experimental study showed that; with 20 mg/L beginning OPEO concentration, 2,5 mM beginning oxidant concentration and at pH 6,5 PS/UV-C as well as PMS/UV-C photochemical advanced oxidation processes are effectively treat OPEO (main pollutant) less than five minutes (three minutes for PS/UV-C, four minutes for PMS/UV-C). For organic matter treatment yield which is showed by total organic carbon (TOC) parameter, with 30 minutes treatment 88% and 81% mineralization is reached for PS/UV-C and PMS/UV-C processes respectively. At 4th minute %100 OPEO and at 40th minute 88% organic matter removal is reached with H₂O₂/UV-C oxidation experiments under the same conditions as above. With these results, it can be said that sulfate radical based photochemical advanced oxidation processes has the same performance and even better performance for main pollutant (OPEO) removal than hydroxyl radical based photochemical advanced oxidation processes.

After the investigations for determination of oxidation byproducts and end products during and after treatment of OPEO model pollutant with photochemical advanced oxidation processes, results indicate that OPEO model pollutant's oxidation starts with alkyl chain and shorter ethoxilate chain octylphenols are produced as first step oxidation byproducts. With longer treatment periods, octylphenol monocarboxylic acid 3 ethoxilate, 1-5 oxiethylane unit poliethylene glicol monocarboxylic acid, poliethylene glicol 8 ethoxylate, 4-tert-octylphenol, octylphenol 4 ethoxylate, 1-5 oxyethylene unit poliethylene glicol dicarboxylic acid and their derivatives are determined as oxidation byproducts. At last step of treatment mono carboxylic acids as succinic acid and asetic acid has been seen.

Electric energy consumptions for photooxidation processes were calculated to search economical feasibility and to compare processes. Electric consumption for peroxidisulfate/UV-C, peroximonosulfate/UV-C and H₂O₂/UV-C were calculated 11,3, 5,5 and 8,3 kWsa/m³, respectively. (Experimental conditions: OPEO₀ = 20 mg/L, oxidant concentration (peroxidisulfate, peroximonosulfate, hydrogenperoxide) = 2,5 mM, pH₀ = 6.5). According to results peroximonosulfate/UV-C process has the minmum energy consumption and peroxidisulfate/UV-C has the maximum energy consumption.

Results of this experimental study showed that, sulfate radical based photochemical advanced oxidation processes has effective treatment capacity under proper reaction conditions on chosen representative alkylphenol ethoxylates type octylphenol ethoxilate. Experimental study also showed that high levels of mineralization could proceed by these processes. In addition to that, it is important and necessary to show ecotoxicological effects of these kind of pollutants and their oxidation products together with *in-vivo* and *in-vitro* toxisity tests using OPEO model pollutant's by/end product's biotoxic effects by their treatment with advanced oxidation processes. Also, it could be determined which process is economically more favorable by cost analysis for hydroxyl and sulfate radical based advanced oxidation processes.

1. GİRİŞ

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan serbest radikallerin reaksiyon ortamında üretilmelerine dayanan prosesler ve arıtma yöntemleridir. Bu proseslerle, 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 mineralize (karbondioksit ve su) edilmektedir. Bugüne kadar hidroksil radikali (HO^\bullet) bazlı çeşitli heterojen ve homojen İOP'nin birçok organik ve inorganik kirleticinin arıtımında kullanımı detaylı olarak incelenmiş, proseslerin modellenmesi, optimizasyonu, kirleticilerin giderim mekanizmaları ve proses verimine etki eden koşullar ayrıntıları ile rapor edilmiştir. Son yıllarda ise, zor ayrışan, hatta inert ve/veya toksik kirleticilerin oksidasyon potansiyeli yüksek (2.4-2.6 eV) sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) bazlı İOP ile giderimiyle ilgili araştırmalar giderek önem kazanmıştır. Yarılanma ömrü hidroksil radikale oranla daha uzun, su/atıksu matrisinde bulunan, reaksiyon süresinin uzamasına ve oksidan tüketimine sebep olan maddelerden daha az etkilenen sülfat radikalının bu özellikleri $\text{SO}_4^{\bullet-}$ bazlı İOP'nin su ve atıksu arıtımında kullanımını daha avantajlı hale getirmektedir. Konu ile ilgili bilimsel yayınlar incelendiğinde $\text{SO}_4^{\bullet-}$ bazlı İOP'nin uygulama esaslarının, optimum işletme koşullarının, reaksiyon kinetiklerinin, kirletici giderim mekanizmalarının ve bu prosesler ile arıtım sırasında ve sonunda oluşan oksidasyon ürünlerinin tespitinin kapsamlı olarak araştırılmadığı anlaşılmaktadır.

Noniyonik yüzey aktif madde kategorisinin geniş bir parçasını oluşturan alkilfenol etoksilatlar, deterjanları, temizleyicileri, yağ gidericileri, kuru temizleme yardımcılarını, petrol dağıtıcılarını, emülsiyonlaştırıcıları, ıslatma maddelerini, yapıştırıcıları, tarım ilaçlarını, pestisitleri, kozmetikleri, kağıt ve tekstil işleme formülasyonlarını, ön yıkama maddelerini, metal işleme sıvılarını, petrol sahası kimyasallarını, boya ve kaplamaları, toz kontrol maddelerini de içeren geniş bir yelpazade kullanılmaktadır. Alkilfenol etoksilatlar biyolojik olarak daha zor bozunan yüzey aktif maddelerdir ve sudaki çözünürlüklerinden dolayı atıksudan

uzaklaştırılmaları zordur. Alkilfenol etoksilatlar grubundaki en çok kullanılan nonilfenol ve oktilfenol etoksilatlar, yarattıkları ciddi çevresel sorunlarla ön plana çıkmışlardır. Etoksi gruplarının kademeli olarak uzaklaşması ile parçalanmış nonilfenol etoksilat (NPEO) ve oktilfenol etoksilatlar (OPEO), lipofil karakterleri ve düşük biyoayırılabilirlikleri nedeniyle biyolojik birikim gösteren alkilfenollere (nonilfenol ve oktilfenol) dönüşmektedir. Nonilfenol ve oktilfenoller suda yüksek derecede toksik etki göstermekte ve çok düşük konsantrasyonlarda dahi suda yaşayan canlıların endokrin sistemlerini bozarak üremelerini etkilemektedir. Alkil fenol etoksilatlar yaygın üretim kapasiteleri, yoğun tüketimleri, sedimentlerde ve yağ hücrelerinde birikim eğilimleri, kronik toksik etkileri ve son zamanlarda bunlara ek olarak parçalanma ürünü olan alkilfenollerin pek çok ülke ve kuruluş tarafından “endokrin bozucu kirletici madde” listelerinde sınıflandırılması nedeniyle, gündem konusu, öncelikli kirleticiler olarak dikkat çekmektedirler. Endüstriyel kaynaklı, endokrin bozucu, kanserojenik ve toksik özellik gösteren alkilfenoller ise konvansiyonel yöntemlerle giderilememekte, bu nedenle de arıtma sistemine ve/veya alıcı ortama olumsuz etkileri devam etmektedir.

Bu bilgilerden yola çıkarak bu çalışmada, $SO_4^{\bullet-}$ bazlı İOP'nin geliştirilmesine temel bilgi düzeyinde katkıda bulunmak üzere, biyolojik olarak zor ayırışan veya hiç ayırışmayan, canlı bünyesinde ve sucul ortamlarda birikme potansiyeline sahip, doğal ortamlarda potansiyel olarak toksik, kanserojen ve/veya endokrin bozucu olarak etkileri nedeniyle de pek çok ülkede üretimi ve/veya hammadde olarak kullanımında yasal düzenlemeler getirilmiş alkilfenol etoksilatlarına örnek teşkil etmesi açısından seçilen OPEO'nun, persülfat (PS)/UV-C ve peroksimonosülfat (PMS)/UV-C prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır (Alaton ve diğ., 2009).

Çalışmanın ilk aşamasında başlangıç oksidan konsantrasyonunun, başlangıç pH'sının ve başlangıç OPEO konsantrasyonunun proses performansları üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Proseslerin uygulama esasları, seçilen değişkenler bazında, ana madde ve toplam organik karbon (TOK) parametrelerinde elde edilen giderim verimleri ve oksidan kullanım miktarları dikkate alınarak ortaya konmuştur. Ayrıca söz konusu model kirleticinin iyi bilinen bir HO^{\bullet} bazlı İOP ($H_2O_2/UV-C$) ile arıtımı da karşılaştırma amacıyla incelenmiş olup $SO_4^{\bullet-}$ ve HO^{\bullet} bazlı İOP uygulamalarının etkinlikleri kıyaslanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise arıtma uygulamaları esnasında oluşan ara ve/veya son ürünlerin belirlenebilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda PS/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C fotokimyasal İOP ile arıtılmış sulu OPEO çözeltilerinde yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) ve sıvı kromatografisi-kütle spektroskopisi- kütle spektroskopisi (LC-MS²) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Yukarıda belirtilen amaçlar doğrultusunda gerçekleştirilen bu çalışma beş bölümden oluşmaktadır:

Birinci bölümde çalışmanın amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci bölümde bu çalışmaya konu olan alkilfenollerin ve alkilfenol etoksilatların tanımı, sınıflandırılması ve özelliklerinden bahsedilmiş; alkilfenol etoksilatlar ilgili daha ayrıntılı bilgi verilerek fiziko-kimyasal özellikleri ve arıtılabilirlikleri ile ilgili yapılmış olan çalışmalara yer verilmiştir. İOP ile ilgili temel bilgiler, bu proseslerin uygulanması sırasında gerçekleşen temel reaksiyonlar ve bu proseslerin uygulama alanları ile ilgili özet bilgiler de ayrıca bu bölümde açıklanmıştır.

Üçüncü bölümde materyal ve yöntemler açıklanmıştır. Bu kapsamda deneysel çalışmanın planlanması, yürütülüşü anlatılmış, model kirletici olan OPEO (Triton X-45), fotoreaktör ve ışık kaynağı ve deneysel çalışmalarda kullanılan diğer kimyasallar tanıtılmış ve analitik ölçümler belirtilmiştir.

Dördüncü bölümde OPEO model kirleticisinin PS/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C fotokimyasal İOP ile arıtımı uygulama esaslarının ortaya konması ve arıtma sırasında oluşan oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiş ve tartışılmıştır.

Beşinci ve son bölümde teorik bilgiler ve deneysel çalışma sonuçları birlikte değerlendirilerek bu çalışma kapsamında ele alınan OPEO model kirleticisinin SO₄^{•-} ve HO[•] bazlı fotokimyasal İOP ile arıtımın genel esasları ortaya konmuş ve bu proseslerin uygulama esaslarına yönelik öneriler sunulmuştur.

Bu çerçevede, bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen kapsamlı analitik ölçüm ve arıtılabilirlik çalışmaları, bilimsel açıdan özgün olmaları ve bu kirletici gruplarını içeren endüstriyel atıksulardan kaynaklanan çevresel problemlere çözüm yöntemi sunmaları nedeniyle her açıdan önemli katkılar sağlayacaktır. Bununla birlikte model

kirleticinin ve ileri oksidasyon ayrışma ürünlerinin tespit edildiği bu çalışma, akademik çıktıları yüksek bir bilimsel araştırmanın ötesinde, kalıcı organik kirleticilerin bertarafı ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ bazlı İOP'nin uygulama esaslarının ortaya konması açısından gerek dünyada, gerekse ülkemizde kapsamlı bir örnektir.

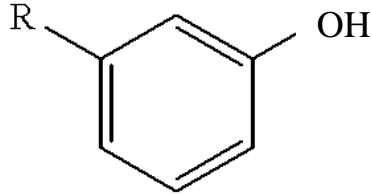
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Alkilfenol ve Alkilfenol Etoksilatlar

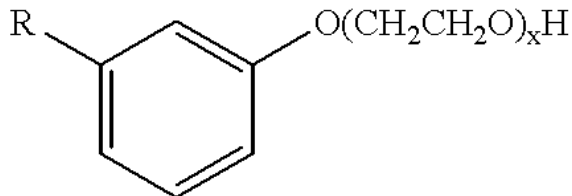
2.1.1 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların türleri ve yapısal özellikleri

Alkilfenoller (AP) alkilenmiş fenol türevi olan bir grup organik bileşiği belirtmektedir. Genel olarak Alkilfenoller bütilfenol (C₄), oktilfenol (C₈), nonilfenol (C₉), dodesilfenol (C₁₂) dahil olmak üzere C₁'den C₁₂'ye kadar alkil grupları içeren fenol türevlerini kapsamaktadır. Alkilfenoller noniyonik yüzey aktif madde olan alkilfenol etoksilatların –en bilinenleri nonilfenol etoksilatlar (NPEO) ve oktilfenol etoksilatlar (OPEO)- hem yapıtaşları hem de parçalanma ürünüdür (DEFRA, 2008).

Alkilfenol ana yapısı Şekil 2.1'de, alkilfenol etoksilatınki de Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Alkilfenolün ana yapısı.



Şekil 2.2: Alkilfenol etoksilatın ana yapısı.

Alkilfenol etoksilat (APEO), hidrofobik kısım ve 1-100 kez arası tekrarlanan hidrofilik polietilen oksit zinciri olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır (Pedersen ve diğ., 1999). APEO molekülünün nonilfenol bölümünü, bir fenole bağlanan çeşitli sayıda karbon atomu içeren hidrokarbon zinciri oluşturur. Bu bölüm APEO'a suda çözünememe, diğer maddelerde ve yağda çözünme yeteneği verir (Hao ve diğ., 2000). APEO'ın etoksilat kısmı, oksijen atomları tarafından 2 karbon ünitesiyle birbirine bağlanmış uzun zincir şeklinde bir yapıdır. Bu yapı, APEO'a suda çözünebilir olma yeteneğini sağlar, kiri ve grease yağını kirlenmiş yüzeylerden suyun içine taşımaya yardımcı olur.

2.1.2 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların kullanım alanları

APEO genellikle deterjanların, temizleyicilerin, yağ gidericilerin, kuru temizleme yardımcılarının, petrol dağıtıcılarının, emülsiyonlaştırıcıların, ıslatma maddelerinin, yapıştırıcıların, tarım ilaçlarının, pestisitlerin, kozmetiklerin, kağıt ve tekstil işleme formülasyonlarında, ön yıkama maddelerinde, metal işleme sıvılarında, petrol sahası kimyasallarında, boya ve kaplamalarında, toz kontrol maddelerinde kullanılan noniyonik yüzey aktif maddelerdir. Bu uygulamalar tüketimlerinin yaklaşık %80'ini kapsamaktadır. Geri kalan %20'lik kısım ise kauçuk ve plastikler için fosfat antioksidanlarını ve madeni yağ katkı maddelerini de içeren birçok uygulamayı kapsamaktadır. (EPA, 2010).

2.1.3 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların çevresel davranışları

Mevcut çalışmalar, katyonik yüzey aktiflerin, APEO ve yağ alkol etoksilat (AE) yüzey aktif türlerinin anaerobik koşullarda çok az oranlarda parçalandıklarını, hatta çoğunlukla hiç ayrışmadıklarını, sucul ortamda ve sedimentlerde birikim gösterdiklerini ortaya koymaktadırlar (Lara-Martin ve diğ., 2007).

Özellikle, noniyonik yüzey aktif madde grubundan olan oktilfenol etoksilatlar (OPEO) ve çok kullanılan nonilfenol etoksilatlar (NPEO), ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. APEO, etoksi grubunun adım adım uzaklaşmasıyla parçalanmaktadır. Bu parçalanma sırasında oluşan lipofilik karakterlerinden ve düşük biyolojik parçalanabilirliklerine bağlı olarak biyoakümülyasyon gösteren alkilfenoller oluşmaktadır. Alkilfenoller (özellikle de nonil ve oktilfenoller) su yaşamına toksik etki yapmaktadırlar. Bu maddelerin suda yaşayan türlerde endokrin sistemi bozarak,

üremeyi etkiledikleri raporlanmıştır (IPPC, 2003; Porter ve Hayden,2004; Liwarska-Bizukojc ve diğ., 2005).

APEO'nun en temel alternatifleri alkol etoksilatlarıdır (AE)'dir (IPPC, 2003). Önemsiz miktarlarda APEO veya metabolitlerini içeren atıksu arıtma sistemlerinde bile son çamurda çeşitli sorunlar ortaya çıkmaktadır. Öyle ki, bu çamurdaki organik maddenin yakma veya piroliz gibi işlemlerle tahribasyonu gerçekleşmedikçe, APEO ve metabolitleri komposttan meydana gelen sızıntılarla, arıtılmış veya arıtılmamış çamurun tarımsal alanlarda kullanımıyla, çöp sızıntı sularıyla yüzeysel ve yer altı sularına karışabilmektedir.

Noniyonik yüzey aktif grubundan olan NPEO ise, tipik olarak, evsel sıvı çamaşır deterjanlarında, endüstriyel tip sıvı sabun ve temizleyicilerde, kozmetikte, boyalarda ayrıca pestisit ve herbisitlerde kullanılmaktadır. NPEO yüzey aktifinin üretiminde, hammadde olarak pek çok nonilfenol (NP) isomerinden yararlanılmaktadır. NPEO'nin, özellikle temizlik ürünlerinde yaygın kullanımından ötürü, büyük bir kısmı kanalizasyon sistemlerine deşarj edilmekte ve sonrasında ise atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır. Yapılan çalışmalarda sudan başka sediment, hava ve besinlerde (örn, balık) de NP'ye rastlanmıştır (Knepper ve diğ., 2003). Anaerobik şartlar altında, kanalizasyonlarda, sedimentlerde, atıksu arıtma tesislerindeki bir kısım ünitelerde, NPEO, NP'ye dönüşmektedir. NP'nin toprak partiküllerine yüksek affinitesi ve çevrede östrojen davranışları kanıtlanmıştır. Genelde NP, sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu durum, NP'nin düşük çözünürlüğü ve hidrofobik özelliğinden ileri gelmektedir. Biyokütle ve sedimentlerde ise nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda NP saptanmıştır. NP'nin oldukça yüksek oktanol-su dağılım katsayısı ($\log K_{ow}$ değeri = 4,48; bu değer, antrasen ve diğer PAH ile aynıdır), hidrofobik yapısının bir göstergesidir. ve NP'nin çevresel davranışını ve taşınımını etkilemektedir (Porter ve Hayden, 2004).

NP'nin düşük çözünürlüğü fenol içermesindedir. Fenolün çözünürlüğü kısmen pH'ya bağlılık göstermektedir. Fenolün hidroksil grubu yüksek pH'da disosiyasyon olmaktadır. NP, orta derecede uçucudur (Henry sabiti; bir bileşiğin denge halinde havadaki konsantrasyonunun sudaki konsantrasyonuna oranı olup, 10^{-5} - 10^{-7} atm.m³/mol arasında olan madde orta derecede uçucu madde olarak sınıflandırılmaktadır.). Henry sabiti, 1.55×10^{-5} ile 4×10^{-5} atm.m³/mol arasında değişmektedir. NP'nin buhar basıncı ise nispeten (25 °C'de 0.3 Pa) düşüktür. Bu

değerler NP'nin atmosferdeki, sedimentlerdeki, sular ve atıksulardaki miktarlarının tespitini, davranışlarını ve taşınımını zorlaştırmaktadır. Porter ve Hayden (2001), yaptıkları çalışmalarda, atıksu arıtma tesislerinin giriş akımındaki NP'nin % 3 kadarının atmosfere karıştığını görmüşlerdir.

NP sedimentlerde adsorbe olmaya eğilimlidir ve atıksu arıtma tesislerindeki dip sedimentlerine bu şekilde tutunmaktadır. Giger ve Ahel (1991), NP'nin evsel atıksu arıtma tesislerinde konsantrasyonlarını ölçmüşler ve NP'nin % 44-48 oranında biyokütle üzerinde adsorplandığını belirlemişlerdir.

Literatürde yer alan, önceleri yapılmış NP ölçümlerinde, NP miktarı atıksu arıtma tesisleri giriş ve çıkış akımlarında $\mu\text{g/L}$ seviyesinde ölçülmüştür (Gibs ve diğ., 2007). Bununla birlikte, genelde giriş akımının NP içeriği çıkış akımından fazla olmaktadır. Bu durum, bu bileşiklerin bir kısmının atıksu arıtma tesislerinde “kaybolduğunu” göstermektedir. NP ve NPEO'nin konsantrasyonlarında meydana gelen bu azalmanın ne şekilde olduğu halen araştırma konusudur (Porter ve Hayden, 2004). Örneğin, Rudel ve diğ. (1998), Cape Cod, Massachusetts'da yaptıkları bir çalışmada anaerobik çürütme tanklarından aldıkları örneklerdeki NP içeriğini ölçmüşler ve $1000 \mu\text{g/L}$ 'den yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

NPEO'de etoksilat zinciri hidrofilik özellik göstermektedir. Etoksilat zinciri kısaltıkça, hidrofobisite artmaktadır. Hidrofobisitenin artmasıyla da madde daha zor ayrışır ve toksik hale gelmektedir. NPEO'deki etoksilat zincirinin adım adım tükenmesiyle oluşan NP, anaerobik şartlar altında parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Buna karşın aerobik olarak kısmen parçalanabilmektedir (Porter ve Hayden, 2004).

Avrupa ülkeleri 1980'li yıllardan itibaren NPEO'nin kullanımı konusunda kısıtlamalar ve yasaklar getirmiştir. Ancak A.B.D, halen NPEO'nin kullanımına izin vermektedir Bu yüzey aktif madde türü “öncelikli tehlikeli maddeler” listesinde yer almaktadır ve ayrıca “su çerçeve direktifi” (WFD) altında öncelikli olarak denetlenmesi hedeflenen bir maddedir (IPPC, 2003; Porter ve Hayden, 2004).

2.1.4 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların toksisiteleri

NP ve NPEO'ların bitkilerin ve hayvanların dokularında birikme eğilimleri vardır. NP'ün aynı zamanda canlı organizmalar için endokrin bozucu etkileri olduğu da

kanıtlanmıştır. Endokrin bozucu etki, bir kimyasalın hormonları (bu durumda östrojen hormonunu) taklit etme potansiyeli anlamına gelmektedir.

Bu etki, sözü geçen kimyasalların çevreye doğrudan verilmesinden ya da bu kimyasallara kirlenmiş olan besinlerin-sıvıların tüketilmesi sonucu ortaya çıkmaktadır (REACH, 2010). Yapılan çalışmalar, NPEO'ların sucul ortamdaki zehirliliklerinin etoksi sayısına bağlı olduğunu göstermiştir. Moleküldeki etoksilat zinciri sayısı azaldıkça sucul zehirlilik de artmaktadır. Etoksilat zincirindeki kısaltmalar, nispeten daha uzun alkil zincirlerine yol açtığından molekülün hidrofobitesi artmaktadır. Hidrofobitedeki artış, sucul ortamdaki zehirliliğin artmasına neden olmaktadır. NPEO'lar açısından esas problem ise moleküllerin biyolojik parçalanmaları sonucu oluşan bileşiklerin daha hidrofobik bir yapıya sahip olmalarıdır. Parçalanma sonucu oluşan ve biyolojik olarak zor ayrışabilen bu bileşikler sucul canlılar için son derece toksiktir (Fernandez ve diğ., 2004). NPEO'ların bir parçalanma ürünü olan NP bileşiğinin insan östrojen reseptörlerine bağlanarak hormon sistemini bozduğu, bunun yanında balıklarda, omurgasızlarda ve memelilerde toksik etkiler yarattığı saptanmıştır (Sharma ve diğ., 2008). NP'ün yaşayan organizmalar üzerinde endokrin bozucu etkiler gösterdiği kanıtlanmıştır.

Günümüzde endokrin bozucuların dünya biyolojik çeşitliliği için uzun süreli bir tehdit olduğu bilim adamları tarafından kabul edilmektedir (Allewa ve diğ., 1995). Endokrin bozucuların hayvanlar üzerine etkisi incelendiğinde çeşitli örneklerle rastlanmaktadır. Bunlardan bazıları şöyledir: Amerika Birleşik Devletlerinde (ABD) Potomac nehrinde yapılan bir çalışmada erkek balıkların sudaki östrojen etkisiyle yalnızca dişi balıklarda bulunan vitelogenin adlı proteine rastlanmıştır. Kutup ayılarının çift cinsiyetli yavru doğurdukları; yine ABD'de bir hayvanat bahçesindeki çitalarda infertilite (kısırlık) ve karaciğer lenf bezlerinin şişmesinin (benignhepatom) görüldüğü ve soyalı yiyecekler kesilince doğum yapabildikleri bildirilmiştir (McLachlan ve diğ., 2006). Endokrin bozuculara, organizmaların sucul ortamlarda maruz kalmaları çeşitli yollarla gerçekleşmektedir. Bunlar; beslenme, deri ve solunum yollarıdır. Bunların dışında populasyon boyutunda bu kimyasallara maruz kalmanın en önemli yolu üreme döngüsü yolu ile döllere aktarım olarak belirlenmiştir (Çakal Arslan, 2009). Endokrin bozucuların hayvanlar üzerindeki etkileri aşağıda özetlenmiştir:

- Zayıf üreme başarısı, yumurta açılımının düşmesi, iskelet anormallikleri;

- Imposeks: organik kalay bileşikleri içeren ve gemilerde kullanılan boyaların etkisinden kaynaklandığı düşünülen deniz yumuşakçalarında çift cinsiyetlilik;
- Feminizasyon;
- Üreme gelişiminin zayıflaması;
- Kanda anormal hormon seviyelerinin sonucu olarak; bağışıklık sisteminin çökmesi, nörolojik problemler, üreme dokularında kanser ve kemik yoğunluğu ve yapısında anormallikler.

Endokrin bozucuların insan sağlığı üzerine etkileri; madde ile karşılaşma yaşına, süresine, miktarına, tek veya karışım madde ile karşılaşma durumuna göre değişmektedir (Çetinkaya, 2009). Bu maddeler vücutta her zaman aynı etkiye neden olmadıkları gibi maruz kalınan doz-cevap eğrisi her zaman doğrusal değildir (Yeşilkaya, 2008). Endokrin bozucular insan vücudunda en çok üreme sistemine etki etmektedir. Üreme sistemi dışındaki etkiler ise kanserojenik etki (dişilerde kanser hücresi çoğalmasına, uterus ve meme kanseri gelişmesinde riskin artmasına sebep olmakta; erkeklerde ise testis kanseri riskinin artmasına ve prostat kanseri gelişme riskinin artması veya azalmasına sebep olmaktadır), teratojenik etki, tiroid fonksiyonlarına etki, kardiyovasküler etkiler, kemiklerde mineral densitesi üzerine olumlu ve olumsuz etkiler, vücut ağırlığını azaltması, erkek veya kız yavru oranının bozulması olarak belirtilmektedir (Kelce ve Wilson, 2001). Yokosuka ve diğerleri (2007), Kawato (2004), yaptıkları çalışmalarda endokrin bozucuların insan vücudunda üreme sistemi dışında birçok farklı sisteme de etki ettiğini belirtmişlerdir. Bunlardan bazıları; hipotalamus, hipofiz, tiroid, timus, adrenal bez, meme dokusu gibi birçok organ ve doku üzerine etkileridir; bunlara bağlı olarak büyüme ve gelişme, immunolojik sistem gibi çeşitli sistemleri etkilemektedirler. Bu sayılanların dışında endokrin bozucuların insanlarda neden olduğu bozukluklar biraz daha ayrıntılı olarak şu şekilde özetlenebilmektedir: Erişkin kadınlarda; meme kanseri, endometriosis, fetusda malformasyonlar, erkek doğumun azalması. Erişkin erkeklerde; kanser (testis, prostat), sperm sayı ve niteliğinde azalma, tiroid hormon bozukluğu, testosteron düşüklüğü. Kız çocuklarda; erken püberte, prematür telarş, vajinal kanser, genital sistem malformasyonları, merkezi sinir sistemi gelişim bozuklukları, düşük doğum tartısı, hiperaktivite, öğrenme bozuklukları, zeka düşüklüğü, hipotiroidi ve obezite. Erkek çocuklarda; kriptorşidi, hipospadias, testosteron düşüklüğü, hipotiroidi, obezite (Chiabotto ve diğ., 2006; Heindel, 2003).

2.1.5 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların arıtılabilirlikleri

2.1.5.1 Biyolojik arıtılabilirlikleri

APEO noniyonik yüzey aktif madde grubundaki en çok kullanılan ve doğal sularda tespit edilebilir olan kimyasallardır (Ferguson ve diğ., 2001). APEO'ların metabolitleri olan nonilfenol ve oktilfenolün hormon bozucu oluşu, canlılarda, çamurda ve sedimentlerdeki bioakümülyasyonundan dolayı bir çok bilimsel araştırmanın konusu olmuşlardır (Ying ve diğ., 2002).

APEO'ların yüksek K_{ow} değerleri ($\log K_{ow}=4,0-4,5$) ve düşük su çözünürlükleri doğada birikim eğilimlerini arttırmaktadır. Yapılan GC/MS analizleriyle birçok alkilfenolün enzimatik reaksiyonlarla hızlıca glukuronid konjugelerine ve farklı hidroksillenmiş bileşiklere dönüştüğü bildirilmiştir (Lee, 1999).

Daha önceki çalışmalar alkilfenollerin vücut dokularında enzimatik reaksiyonlar sonucunda hızlıca parçalandığını fakat büyük bir kısmında bozulmadan kalarak dokularda birikme eğiliminde olduğunu göstermiştir. APEO'ların atıksu arıtma tesislerinde biyolojik olarak parçalanması ancak kısa etoksilat zincirlerinde gerçekleşmektedir. Etoksilat bileşenlerinin nihai arıtımı ancak anaerobik sistemlerde gerçekleşebilmektedir (Prats et al., 1999).

APEO'ların biyolojik olarak parçalanması sonucu oluşan ara ürünler genellikle; daha kısa zincirli alkilfenoller, alkilfenonoksi asetik asit ve alkilfenoksi etoksi asetik asit gibi eter karboksilatlardır. Karboksilatlarla kadar olan daha ileri oksidasyon ancak yukarıda da değinildiği gibi ancak anaerobik şartlar altında mümkün olmaktadır (Ying, 2006).

APEO'ların doğal sularda ve konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde kısmi arıtım gerçekleşmektedir. Diğer yandan uygun şekilde arıtım görmüş (kompost, çürütme) çamurlarda nihai arıtım aerobik şartlar altında da gerçekleşmektedir. İlk parçalanma birkaç günde gerçekleşirken kısmi minerilizasyon birkaç hafta sürmektedir. Parçalanma hızı sıcaklık, akliminasyon periyodu ve su tuzluluğundan etkilenmektedir.

APEO'ların biyolojik parçalanabilirlikleri OECD 301-E biyoayrışabilirlik inceleme testiyle saptanmıştır. Buna göre, alkilfenol etoksilatların ayrışma yüzdesi \approx % 60 olduğu görülmüştür (EURATEX, 2000). Ancak, bilindiği gibi, test koşulları arıtma

tesislerindeki koşulları tam olarak yansıtamamaktadır. Dolayısıyla, gerçek uygulamalarda bu APEO'ların ayrısabilirliği daha düşük olmaktadır. APEO'ların laboratuvar koşulları altında giderilmesi, gerçek ölçekte, atıksularda gözlemlenen giderimlerinden 2-3 kat daha hızlı olabileceği bilinmelidir (Krueger ve diğ., 1998).

Yukarıda da belirtildiği üzere noniyonik yüzey aktif maddelerden uzun süre en çok kullanılanı NPEO'lardır. NPEO'ların atıksudaki atıksu arıtma tesisi çıkışında menba ve mansab değerleri sırasıyla 30-400 µg/L T.E.-300 µg/L değerleri aralığındadır. NPEO'ların anaerobik parçalanmalarının asıl metaboliti olan NP'ün konsantrasyonu ise yine aynı noktalarda bu değerlerden yaklaşık olarak 10-15 kat daha az olmaktadır (DiCorcia ve diğ., 2000).

Biyolojik arıtım (Aerobik-anaerobik-anoksik) alkilfenollerin arıtılmasını sağlamasına rağmen, tesis giriş çıkışlarında gerçek konsantrasyonları-arıtma verimlerini belirlemek zor olmaktadır. Bir çok alkilfenol uçabilir veya atıksu içindeki katı maddelere adsorbe olabilmekte (Ahel ve diğ., 1993) ve bu durum biyolojik olarak arıtımın gerçekleştiğini belirlemeyi zorlaştırmaktadır.

2.1.5.2 Fizikokimyasal yöntemlerle arıtılabilirlikleri

Alkilfenoller ve alkilfenol etoksilatların fizikokimyasal yöntemlerle arıtılabilirlikleriyle ilgili yapılmış çalışmalara örnekler aşağıda yer almaktadır:

Sostar-Turk ve diğ. (2005), yayınladıkları makalede çamaşırhane atıksularının arıtımında kullanılan geleneksel yöntemlerden çöktürme/koagülasyon ve granüler aktif karbon (GAC) adsorpsiyonuyla beraber flokülasyon proseslerini ve de alternatif arıtım yöntemlerinden olan ultrafiltrasyon (UF) ve ters ozmos (RO) proseslerinden elde edilen sonuçları sunmuşlardır. Geleneksel arıtma yöntemi $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ flokülasyonu ve GAC adsorpsiyonuna dayandırılmıştır. Membran filtrasyonlar pilot ölçekli arıtma tesislerinde denenmiştir. Her iki türlü de istenilen deşarj limitlerine ulaşılabilmektedir. Ancak ekonomik yönden analiz edildiğinde GAC adsorpsiyonunun daha uygun bir yöntem olduğu raporlamışlardır.

Abdulhassan ve diğ. (2006), yüzey aktif maddelerin koagülasyon-flokülasyon prosesleriyle giderimi üzerinde çalışmışlardır ve yüksek giderim verimleri elde etmişlerdir. Optimum koşulların belirlenmesi için jar testleri yapılmıştır. Bu amaçla, çeşitli parametrelerin (KOİ, bulanıklık, efektif doz, pH) değişimlerinin etkileri de değerlendirilmiştir. $FeCl_3$ ile giderimde en etkili pH aralığının 7-9 olduğu

görülmüştür. Deney sonuçlarından, madde ve KOİ giderim verimlerini % 99 ve % 88 olarak ve azalan KOİ değerine paralel olarak da BOİ₅/KOİ oranınının 0.17'den 0.41'e yükseldiğini raporlamışlardır. Ayrıca çökelme sırasında oluşan flokların bir miktar adsorpsiyon yapabildiğini ve APEO'nun sudan giderilmesine yardımcı olduğunu bildirmişlerdir.

Papadopoulos ve diğ. (1998), deterjan atıksularındaki organik yükün giderimini fiziksel-kimyasal arıtımla laboratuvar ölçekte raporlamışlardır. İncelenen atıksulardaki başlangıçtaki organik madde konsantrasyonunun KOİ cinsinden ifadesi 2400–26400 mg/L değerleri arasında olarak açıklamışlardır. Bu değerlerin biyolojik olarak ayrışabilen kısmı (BOİ₅/KOİ) oldukça düşük olduğunu ve bu sebeple, atıksulardaki organik bileşiklerin biyolojik yolla arıtımının mümkün olamayacağı için, atıksuyun arıtımını kireç, alüm ve polielektrolit gibi çeşitli kimyasallar kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Kireç kullanımıyla ortalama %36, alüm kullanımıyla ortalama % 23 KOİ giderim verimleri elde etmişlerdir. Kireçle (pH = 9–10) alüm kombinasyonunun kullanımının ise % 41'lik KOİ giderimi sağladığını raporlamışlardır. Ayrıca, buna benzer bir sonucu alüm (pH = 5–6) ve kireç kombinasyonundan da çıkarmışlardır (% 43). Son olarak, kireç ve alüm sistemlerine polielektrolit ilavesini denemişler ancak, giderim veriminde pek bir iyileşme sağlanamadığını raporlamışlardır.

2.2 İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yıllarda su ve atıksularda toksik ve organik yapıda maddelerin bulunması dünyada oldukça önem kazanan bir sorundur. Bu tür atıksuların arıtımında konvansiyonel yöntemler yetersiz kalmaktadır. Kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamamasından ötürü biyolojik arıtma yöntemleri çok etkili olamamaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir (CCOT, 1995).

Son 20 yılda, çevre ve insan sağlığına artan duyarlılık sebebiyle çevresel düzenlemelere daha katı kurallar uygulamaya geçirilmiştir. Bununla beraber deşarj standartlarına ulaşmada geleneksel yöntemlerin yetersiz kalması, endüstriyel atık suların uzaklaştırılması sebebiyle maliyetin artması, atıksuyun arıtma sonucu geri

kazanılarak endüstri içinde tekrar kullanılmak istenmesi; su arıtma konusunda endüstrileri daha etkili yöntemler bulma arayışına yöneltmiştir. Bütün bu sebeplerle daha az maliyetli ve uygulanabilirliği açısından daha avantajlı ileri arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Diğer ileri arıtma yöntemlerine göre işletimi daha kolay ve daha yüksek arıtma verimi sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, ileri arıtma yöntemleri arasından, endüstrilerde en çok kullanılan yöntem olarak öne çıkmıştır (EPA, 1998; Gogate ve Pandit, 2004).

2.2.1 Genel prensipler

İOP, birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirleticinin giderimi için etkin arıtma yöntemleridir. İOP sayesinde arıtım süresi oldukça kısalmaktadır. Bu süreç genelde dakikalar mertebesinde veya en fazla birkaç saatte tamamlanabilmektedir. İOP'nin en önemli avantajları, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmesidir.

Çizelge 2.1: İOP'nin kimyasal ve fotokimyasal türleri (Parson, 2004).

İleri Oksidasyon Prosesleri	
Kimyasal	Fotokimyasal
<ul style="list-style-type: none"> • O_3/OH^- • O_3/H_2O_2 • O_3/Mn^{2+} • O_3/Fe^{2+} • Fenton Prosesi • Sonikasyon/ H_2O_2, US/O_3 • Elektro-Fenton • Islak Su Oksidasyonu • Süperkritik Su Oksidasyonu 	<ul style="list-style-type: none"> • Vakum UV (VUV) Fotolizi • UV-C/Oksidasyon Prosesleri • Yarı iletkenliklerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları

İOP, endüstriyel atıksuların arıtımında, içme suyunun dezenfeksiyonunda, dezenfeksiyona dayanıklı mikroorganizmaların gideriminde, yeraltı ve yüzeysel suların arıtımında, atıksuların yeniden kullanımında, pestisitler, endokrin bozucu kimyasallar, farmasötikler ve biyotoksinler gibi mikrokirleticilerin, biyolojik olarak zor ayrışan/ayrışmayan bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra

safılıkta su üretiminde, evsel ve endüstriyel çamurların minimizasyonunda, sızıntı sularının arıtımında uygulanabilmektedir (Parsons, 2004).

Farklı reaksiyon türlerine sahip İOP'ler, aynı proses mantığı ile yürütülmektedir. İOP'nin kimyasal ve fotokimyasal türleri Çizelge 2.1'de ve avantaj-dezavantajları Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2: İOP'nin avantajları ve dezavantajları (Parson, 2004).

İleri Oksidasyon Prosesleri	
Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none">• Arıtma süresinin kısa olması• KOİ'nin 1000 mg/L'den daha küçük olduğu durumlarda çok etkili olması• Kompakt reaktörlerde gerçekleştirilmeleri• Uygulama sırasında hava emisyonlarının olmaması• Farklı moleküler yapıda organik ve inorganik birçok kirletici için etkili olması• Fenton oksidasyonu dışındaki proseslerde çamur oluşmaması• Atıksuların toksisitelerini azaltıp, biyolojik arıtılabilirliğini artırması	<ul style="list-style-type: none">• Oksidanın seçici olmayışı ve oksitlenebilen tüm maddelerle reaksiyona girmesi• pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, oksidan konsantrasyonu gibi reaksiyon koşullarının hassas olması• Elektrik enerjisi ve pahalı oksidanlar ile işletim maliyetlerinin yüksek olması• Yüksek konsantrasyonlu atıksuların arıtımında efektif şekilde kullanılamaması

İOP, genel olarak ortam sıcaklığı ve basıncında dahi kuvvetli ve bu nedenle az seçici, elektrofilik karakterli oksidanlar olan serbest radikallerin (hidroksil (HO[•]), sülfat (SO₄^{•-}) vb.) üretimi ve kullanımını gerektirir (Carey, 1992; Legrini ve diğ., 1993). Kimyasal oksidasyon uygulamalarında kullanılan bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2.3'de verilmektedir.

Çizelge 2.3: Bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri.

Oksidan	Referans elektroduna karşı standart oksidasyon potansiyeli (SHE'na karşı, birim: eV)
H ₂ O ₂	1,8
O ₂	1,2
O ₃	2,1
MnO ₄ ⁻	1,7
Cr ₂ O ₇ ²⁻	1,6
S ₂ O ₈ ²⁻	2,0
HO [•]	2,8*
SO ₄ ^{•-}	2,6**
HO ₂ [•]	1,9
Cl ₂	1,4

*bazı kaynaklara göre 3.2 eV.

**bazı kaynaklara göre 2.4 eV.

İOP ile üretilen serbest radikallerden biri olan hidroksil radikali (HO[•]), organik ve inorganik kirleticilerin pek çoğu ile mertebeleri 10⁷-10¹¹ M⁻¹ s⁻¹ arasında değişen ikinci dereceden (biomoleküler) hız sabitleri ile radikal rekombinasyonu, ayrılma, katılma ve elektron transferi tepkimelerine girer. Biyolojik olarak ayrışamayan, çoğunlukla toksik ve/veya inert kirleticilerin oksidasyonu için gerekli HO[•], fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan yollarla üretilebilir. Bu proseslerin en önemli özelliği, bazı düşük konsantrasyonlardaki kirleticilerin tam mineralizasyonunu kısa sürelerde sağlayabilmeleri, endüstriyel bir atıksuyun toksisitesini azaltabilmeleri ve biyolojik ayrışabilirliklerini genel olarak arttırmalarıdır (Ledacowicz ve diğ., 1998). Ancak HO[•] ile oksidasyon bazen organik asitler (oksalik asit, formik asit vb.) gibi

refrakter karakterdeki kirleticilerin gideriminde (oksidasyonunda) yetersiz kalabilmektedir. Bununla birlikte HO• hedef kirleticinin yanı sıra su/atıksu matrisinde bulunan diğer inorganik (karbonat, bikarbonat, klorür vb.) ve organik maddeler ile de reaksiyona girmekte ve bu durum hedef kirleticinin giderimi için gerekli oksidan miktarının artmasına ve reaksiyon süresinin uzamasına sebep olmaktadır.

HO•'ne alternatif olarak, organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyon verebilen, sülfat radikali (SO₄^{•-}), gibi yüksek oksitleyici özelliği olan başka radikallerin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır (De Laat ve diğ., 2005; Anipsitakis ve diğ., 2006). SO₄^{•-} radikali oksidasyon potansiyeli oldukça yüksek olan (2.43 V) çok kuvvetli bir oksidandır (Stanbury, 1989). Bu radikalın tanımlanması optik absorpsiyon spektrofotometresi ile, 440–450 nm dalga boylarındaki maksimum absorbanla ve 460–1600 M⁻¹ cm⁻¹ arasında değişen molar ekstinksiyon katsayılarıyla gerçekleştirilmiştir (Clarke ve diğ., 2008). SO₄^{•-} 'nin yarı ömrü HO•'ne göre daha uzundur (De Laat ve diğ., 2005; Anipsitakis ve diğ., 2006). Literatürde bunun temel sebebinin, HO•'nin organik ve inorganik kirleticiler ile birçok farklı tepkime verirken, SO₄^{•-}'nin ise elektron transfer reaksiyonlarını tercih etmeleri nedeniyle olduğu belirtilmektedir (De Laat ve diğ., 2005; Anipsitakis ve diğ., 2006). Bir başka ifade ile HO•, hidrojen-atom ayrılması reaksiyonu ile birlikte aynı zamanda elektron transfer reaksiyonlarına katılırken, SO₄^{•-} sadece elektron transfer reaksiyonlarına katılmakta ve bu da SO₄^{•-}'nin yarı ömrünü HO•'ne göre daha uzun olmasına sebep olmaktadır (De Laat ve diğ., 2005; Anipsitakis ve diğ., 2006). Aynı zamanda literatürde SO₄^{•-}'nin yüksek reaktivitesinin, bunların redoks partneri olan bisülfat/sülfat iyonlarının ayrılan grup olma yetilerinden kaynaklanabileceği belirtilmektedir (Dogliotti ve diğ., 1977). SO₄^{•-} HO• 'e benzer şekilde organik ve inorganik kirleticilerin pek çoğu ile mertebeleri 10⁵-10⁹ M⁻¹ s⁻¹ arasında değişen ikinci dereceden hız sabitleri ile reaksiyona girebilmektedir.

Çizelge 2.4'de, bazı organik ve inorganik bileşiklerin HO• ve SO₄^{•-} ile ikinci dereceden hız sabitleri (k_{HO•,B}, k_{SO₄^{•-},B}) verilmiştir. SO₄^{•-}, HO•'yle aynı mertebelerde hatta bazı durumlarda ondan daha yüksek hız sabitleri ile organik maddeler (örneğin endüstriyel atıksularda sıkça rastlanan kirleticilerden olan ve birçok doğal organik madde yapısında bulunan fenol) ile reaksiyona girebilmektedir. Bununla birlikte

radikal tüketimine sebep olan radikal tutucu olarak adlandırılan bazı inorganik maddeler (karbonat ve klorür anyonu vb.) ile ise daha düşük hız sabitleri ile reaksiyon vermektedir. Bu durum $SO_4^{\bullet-}$ 'nin HO^{\bullet} 'ne göre su ve atıksu arıtımında kullanımını daha avantajlı hale getirmektedir. Çizelge 2.4'de seçicilik farkı açık olarak görülmektedir.

Çizelge 2.4: Bazı organik ve inorganik bileşiklerin (B) HO^{\bullet} ve $SO_4^{\bullet-}$ ile ikinci dereceden (bimoleküler) hız sabitleri ($k_{HO^{\bullet},B}$, $k_{SO_4^{\bullet-},B}$) (Liang ve Su, 2009).

Bileşik	$k_{HO^{\bullet},B} (M^{-1} s^{-1})$	$k_{SO_4^{\bullet-},B} (M^{-1} s^{-1})$
Asetik asit	$1,5 \times 10^7$	$2,0 \times 10^5$
Benzen	$7,8 \times 10^9$	$3,0 \times 10^9$
Benzoik asit	$4,2 \times 10^9$	$1,2 \times 10^9$
Naftalen	$5,0 \times 10^9$	$2,9 \times 10^9$
Fenol	$6,6 \times 10^9$	$8,8 \times 10^9$
Metanol	$9,7 \times 10^8$	$3,2 \times 10^6$
Formik asit	$1,3 \times 10^8$	$1,4 \times 10^6$
Bikarbonat anyonu	$8,5 \times 10^6$	$9,1 \times 10^6$
Karbonat anyonu	$3,9 \times 10^8$	$6,1 \times 10^6$
Klorür anyonu	$1,1 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^8$

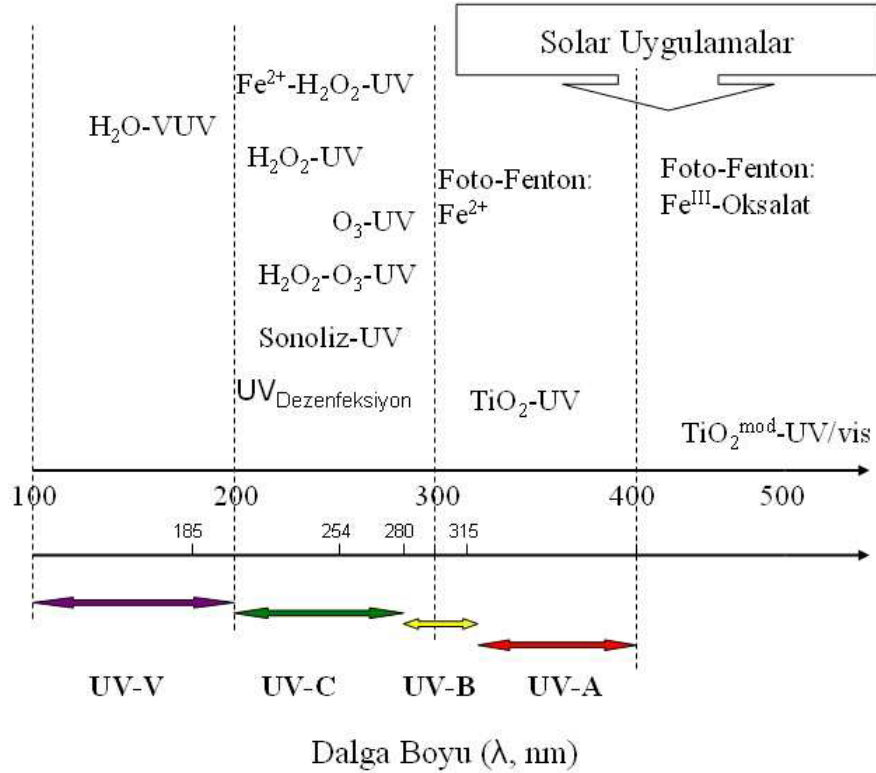
2.2.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Fotokimyasal reaksiyonlarda önemli iki parametre vardır bunlar; ışık ve ışığa mağruz kaldığında radikal oluşturan veya radikale dönüşen maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. Dalga boyu 1000 nm'den büyük olan fotonların enerjisi kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür; dalga boyu 100 nm'den düşük olan fotonların enerjisi ise radyasyon ve iyonizasyona sebep olacak kadar fazladır (Bolton, 2001; Kılıç ve diğ., 2008).Çizelge 2.5'de fotonların dalga

boyu sınırları ve spesifik olarak adlandırılan bantları, Şekil 2.3'de ise İOP'lerin gerçekleştiği dalga boyları şematik olarak gösterilmiştir.

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

Sınır Adı	Dalga Boyu Aralığı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/Einstein)
Yakın İnfrared	700-1000	10000-14286	120-171
Görünür Işık	400-700	14286-25000	171-299
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



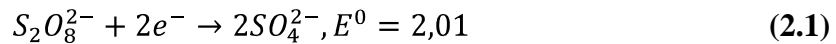
Şekil 2.3: Fotokimyasal İOP'nin, gerçekleştirildiği dalga boylarına göre şematik gösterimi (Akın, 2009).

2.2.3 Sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

$SO_4^{\bullet-}$, termal aktivasyon, persülfatın ve peroksimonosülfatın geçiş metalleriyle (kobalt, Co^{2+} ; demir (II), Fe^{2+} vb.) aktivasyonu veya yüksek quantum verimiyle persülfatın ve peroksimonosülfatın fotolizi ile üretilebilmektedir (Anipsitakis ve Dionysiou, 2004; Liang ve diğ., 2009). Termal aktivasyon ile persülfat kullanılarak, $SO_4^{\bullet-}$ üretimi organik kirleticiyi içeren sulu çözeltinin ısıtılması ile gerçekleştirilmektedir. Fakat bu uygulama prosesin maliyetini artırmakta ve mühendislik açısından da birçok zorluğa sebep olmaktadır. Fotoliz ve geçiş metalleri ile aktivasyon uygulamaları ise son yıllarda araştırılmaya ve uygulanmaya başlanmış $SO_4^{\bullet-}$ üretim prosesleri arasında yer almaktadır.

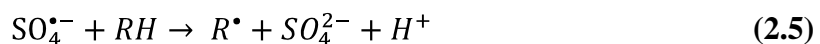
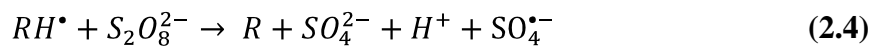
2.2.3.1 Persülfat (PS)/UV-C

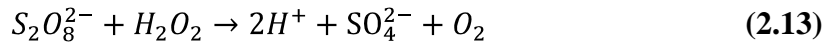
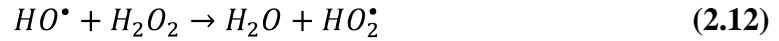
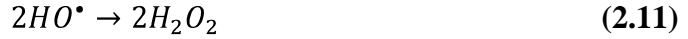
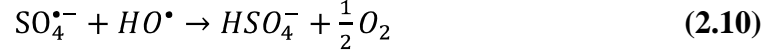
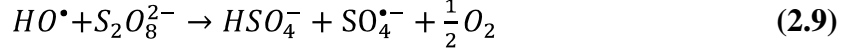
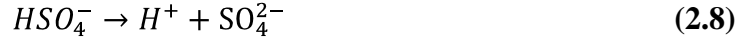
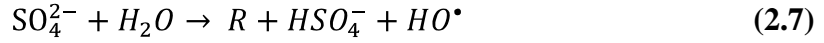
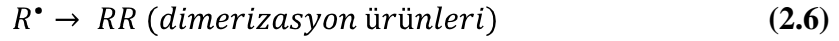
Organik kirleticilerin arıtımında, sudaki yüksek çözünürlüğü, yüksek stabilitesi, düşük maliyeti ve tehlikesiz son ürünlerin oluşumu, persülfatın $SO_4^{\bullet-}$ üretim proseslerinde kullanımını öne çıkarmaktadır. Persülfat genelde, amonyum, sodyum veya potasyum ile birleşmiş bir tuz olarak bulunmaktadır. Persülfat tuzları suda çözüldüğünde, kuvvetli bir oksidan olan persülfat ($S_2O_8^{2-}$) anyonuna dönüşmektedir ($E_0 = 2.01$ V). Persülfat anyonu yüksek oksidasyon potansiyeli sahip olmakla beraber kinetik olarak diğer oksidanlara nazaran organik maddelerle daha yavaş reaksiyona girmektedir (Criquet ve diğ., 2009).



Persülfat anyonları ($S_2O_8^{2-}$), kuvvetli bir oksidan olan serbest $SO_4^{\bullet-}$ 'ni üretmek için geçiş metal iyonlarıyla, termal veya fotolitik olarak aktif hale getirilebilmektedirler (Huang ve diğ., 2005; Mora ve diğ., 2009).

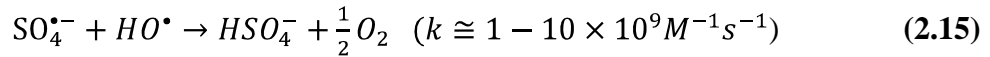
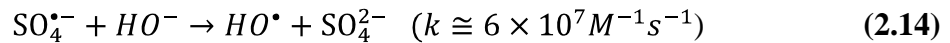
Persülfat ($S_2O_8^{2-}$)/UV-C prosesi, $S_2O_8^{2-}$ 'in UV-C radyasyonu ile doğrudan fotolizi ile $SO_4^{\bullet-}$ ve bir dizi zincir reaksiyonu sonucu HO^{\bullet} oluşumunu içermektedir (Huang ve diğ., 2005; Mora ve diğ., 2009);





$S_2O_8^{2-}$ /UV-C prosesinde, reaksiyon sonunda pH düşüşüne ve çıkış suyu tuz içeriğinin artmasına sebep olan sülfat iyonları (SO_4^{2-}) oluşmaktadır (Maurino ve diğ., 1997). SO_4^{2-} hemen hemen inerttir ve USEPA ikincil içme suyu standardında estetik sebeplere dayanarak SO_4^{2-} limiti 250 mg/L olarak belirtmiştir (Weiner, 2000).

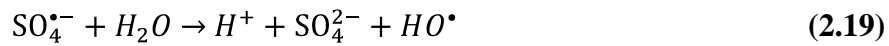
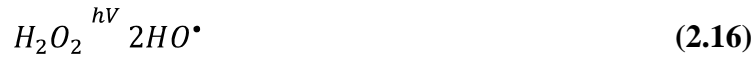
$S_2O_8^{2-}$ /UV-C prosesinin endokrin bozucu kimyasallardan butillenmiş hidroksianisol (BHA) arıtımında kullanımının araştırıldığı bir çalışmada reaksiyon hız sabitinin (BHA- $SO_4^{\bullet-}$) başlangıç pH değerinden önemli ölçüde etkilenmediği ancak artan pH değeri ile düşük oranlarda azaldığı rapor edilmiştir (Lau ve diğ., 2007). Bu azalmanın başlangıç pH değeri 3-8 aralığındayken %8'den küçük, pH 9-11 aralığındayken ise %22-29 mertebelerinde olduğu belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada pH 11 değerinde reaksiyon hız sabitinin çok düştüğü belirtilmiş ve nedenini ise bu yüksek pH değerinde $SO_4^{\bullet-}$ radikali tutucu reaksiyonların meydana gelmesi ile açıklamışlardır (Lau ve diğ., 2007; Criquet ve Vel Leitner, 2009):



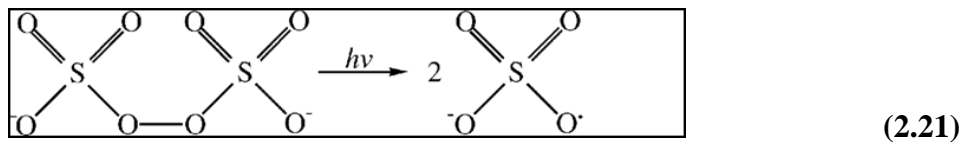
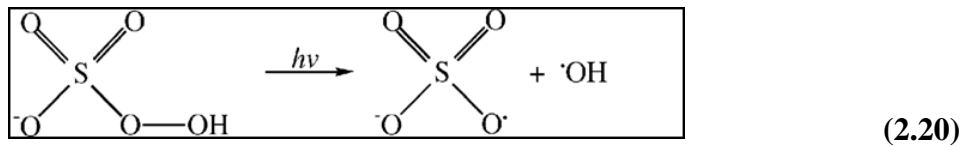
2.2.3.2 Peroksimonosülfat (PMS)/UV-C

Peroksimonosülfat (PMS, Ticari adıyla OKSON) genelde literatürde $HOOSO_3^-$ (HSO_5^-) olarak kısaltılmakta ve H_2O_2 'nin ($HOOH$) mono- SO_3^- ile substitüye edilmiş formu olarak kabul edilmektedir. PMS birçok endüstri ve tüketici uygulamasında kuvvetli bir oksidan olarak kullanılmaktadır. PMS'nin H_2O_2 'ye göre daha kuvvetli

bir oksidan olduğu ($E^0_{\text{HSO}_5^-/\text{HSO}_4^-} = +1,82 \text{ V}$; $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,76 \text{ V}$) ve organik sentezde kullanıldığı durumlarda, H_2O_2 'den ve persülfattan daha etkili olduğu belirtilmektedir (Anipsitakis ve diğ., 2004). Ayrıca, PMS'nin stabilitesi ve yüksek oksidasyon potansiyeli, radikal temelli degradasyona göre daha düşük kinetik hıza sahip olmasına rağmen, PMS'nin tek başına da organik kirleticileri oksitleyebileceğini göstermektedir. PMS'nin UV-C ışığı ile aktive edilmesi (PMS/UV-C Prosesi) ile $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve HO^\bullet radikalleri oluşmaktadır. Bu iki radikalın aynı anda oluşumu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ve persülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)/UV-C proseslerinin oksidasyon potansiyelini tek bir proseste birleştirmektedir (Denklem 2.16-2.19) (Anipsitakis ve diğ., 2004). PMS'nin sulu çözeltilerde bozunması $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve HO^\bullet radikallerinin oluşumu için en önemli adımdır (Eberson, 1987). Bununla birlikte $\text{SO}_4^{\bullet-}$ su ile reaksiyona girerek daha fazla HO^\bullet oluşumunu sağlamaktadır (Peyton, 1993) (Reaksiyon 2.19). Ancak bu reaksiyonun hız sabiti oldukça düşüktür ($k < 60 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalının tüketildiği asıl reaksiyonlar organik maddelerle girdiği oksidasyon reaksiyonlarıdır. PMS'nin UV-C ışığı ile aktive edilmesinin (254 nm) yanı sıra ısıl indüksiyon da $\text{SO}_4^{\bullet-}$ oluşumunu artırmaktadır (Anipsitakis ve Dionysiou, 2004).



PMS/UV-C prosesinde UV-C (254 nm) ışığının kullanımı ile $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve HO^\bullet radikallerinin oluşumu ve yapısal gösterimi daha ayrıntılı olarak Denklem 2.20 ve 2.21'de verilmektedir (Anipsitakis ve Dionysiou, 2004).



Fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan H_2O_2 , persülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ve PMS (HSO_5^-) gibi oksidanların UV-C ışığı altında etkinliğini belirleyen önemli bir

özelliik molekülde yer alan O-O bağı arasındaki enerjidir. Bu bağı enerjisi $S_2O_8^{2-}$ için 33,5 kcal/mol iken, H_2O_2 için 51 kcal/mol olarak belirlenmiştir (US peroxide, 2003). PMS için ise böyle bir bağı enerjisi tanımlanması yapılmamıştır ancak Flanagan ve diğ. (1984) tarafından yapılan çalışmada yukarıda belirtilen oksidanların O-O bağı uzaklıkları, katı H_2O_2 için 1,453 Å, PMS için 1.460 Å ve amonyum persülfat için $((NH_4)_2S_2O_8)$ 1.497 Å olarak rapor edilmiştir. Bu bilgiler ışığında, persülfat ve PMS'nin H_2O_2 'ye göre daha kolay bozunduğı ve dolayısıyla sülfat radikallerinin hidroksil radikallerine göre daha kolay oluştugu sonucuna varılabilmektedir (Anipsitakis ve Dionysiou, 2004).

2.2.4 Alkilfenol ve alkilfenol etoksilatların ileri oksidasyon prosesleri ile arıtmaları

Saien ve diğ., (2011) yaptıkları çalışmada Triton X-100'ü UV/TiO₂, UV/H₂O₂ ve UV-S₂O₈²⁻ gibi heterojen veya homojen sistemler ile arıtmaya çalışmışlardır. Sentetik atıksuyu 20 mg/L Triton X-100 konsantrasyonunda, 45 °C de ve pH 4.5'da hazırlamışlardır. Çalışmada TiO₂ 5,0 mg/L, potasyum persülfat 270,3 mg/L ve 34,0 mg/L H₂O₂ oksidant konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Bu şartlar altında arıtım sonucunda UV/TiO₂, UV/H₂O₂ ve UV/S₂O₈²⁻ sistemleri için sırasıyla %71,9 (60. dakikada), %80,9 (60. dakikada) ve %98,5 (30. dakika) Triton X-100 giderim verimleri elde etmişlerdir. Homojen ve heterojen sistemlerin simultane (UV/TiO₂/H₂O₂ veya S₂O₈²⁻) etkilerini araştırdıkları çalışmada geciktirici fizikokimyasal etkilerden dolayı giderim verimlerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Diğer bir çalışmada Nagarnaik ve diğ., (2011) nonilfenol etoksilat (NPEO) (Ticari adı: Tergitol) ve oktilfenol etoksilat (OPEO) (Ticari adı: Triton X-100) kirleticilerini UV/H₂O₂, Fe/H₂O₂, UV/Fe/H₂O₂ prosesleri ile farklı su matrislerinde (ultra saf su, çeşme suyu, atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkışı, hastane atıksuyu) arıtımını incelemişlerdir. Ultra saf suda yaptıkları 10 dakikalık arıtım çalışması (NPEO: 5 µM, OPEO: 5 µM) sonucunda UV/H₂O₂ (H₂O₂: 600 µM), Fe/H₂O₂ (Fe:25 µM, H₂O₂: 600 µM), UV/Fe/H₂O₂ (Fe:25 µM, H₂O₂: 600 µM) proseslerinde sırasıyla 97,1, 85,8, 95,5 OPEO giderimi ve yine sırasıyla 97,1, 82,2, 94,4 NPEO giderimi elde etmişlerdir. Çalışmanın ilerki aşamasında yaptıkları kinetik çalışmaları sonucunda NPEO ve OPEO için ikinci derece reaksiyon hız sabitini $1,1 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ olarak belirlemişlerdir.

Błędzka ve diğ., (2009) yürüttükleri çalışmada 4-tert-oktilfenolün (OP) fotolitik bozulmasını incelemişlerdir. Deneysel çalışmada UV ışık şiddetinin, pH'nın, başlangıç konsantrasyonunun ve su matriksinin etkisini araştırmışlardır. 4-tert-oktilfenol giderim oranının artan UV ışık şiddetiyle arttığını ve bununla partiküllerin daha fazla UV ışığa maruz kalması sonucunda daha fazla enerji absorblamasından kaynaklandığını söylemişlerdir.

Sulu OP çözeltisinin başlangıç pH'sının arıtma yöntemini nasıl etkilediğinin araştırıldığı çalışmada 45 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 7'de %70'lik bir OP giderim verimi elde edilirken bu değer pH 6 ve 12'de %95 olarak saptanmıştır. Alkali şartlardaki yüksek giderim verimi OP anyonlarının yüksek pH'da ekstinksiyon katsayılarının artışıyla açıklanmıştır.

Başlangıç OP konsantrasyonundaki artışın OP giderme verimini olumsuz yönde etkilediğinin saptandığı söz konusu çalışmada ($I_0 = 1.28 \times 10^{-4}$ einstein $I^{-1} s^{-1}$; pH = 7) 30 dakikalık arıtım sonucunda $4,3 \times 10^{-5}$, $3,6 \times 10^{-5}$, $2,3 \times 10^{-5}$, $1,4 \times 10^{-5}$, $6,9 \times 10^{-5}$ başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla %45, %48, %57, %80, %100 olarak tespit edilmiştir.

Aynı çalışmada su matriksinin etkisinde araştırılmış ve saf OP çözeltisine göre OP giderim veriminde humik asit içeren çözeltide düşüş nitrat iyonu içeren çözeltide ise artış olduğunu bildirmişlerdir. Humik asit içeren çözeltideki giderim verimi düşüşün humik asitlerin yakın ultraviyole bölgedeki ışığı absorbe etmesi ve ışık için OP ile yarış içine girmesinden kaynaklandığını söylenmiştir. Aynı durum nitrat iyonları içinde geçerli olmasına rağmen 200-400 nm arasındaki ışığı absorbe eden nitrat iyonlarının HO^{\bullet} oluşturması giderim verimini artırıcı yönde etkide bulunmuştur.

Yine Błędzka ve diğ., (2010) yaptıkları başka bir çalışmada 4-tert-oktilfenol H_2O_2/UV sistemiyle arıtmaya çalışmışlardır. Yapılan çalışmada H_2O_2 dozu 0,01M , OP konsantrasyonunu ise 3×10^{-5} M belirlemişlerdir. Farklı pH'larda yaptıkları çalışmada artan pH ile ters orantılı olarak azalan OP giderim verimleri gözlemlemişlerdir. Çalışılan 6 farklı pH için (5, 6, 7, 8, 11, 12) 60 dakikalık arıtım süresi sonunda elde ettikleri OP giderim verimleri sırasıyla %100, 98, %90, %90, %30, %20'dir. Bu durumu yüksek pH'larda OP'nin anyonlarının oluşmasına, HO^{\bullet} ile daha yavaş reaksiyon vermesiyle açıklamışlar ve en önemli sebebin ise yüksek pH'larda H_2O_2 iyonlaşmaya başlaması ve inaktif H_2O_2 miktarının artması şeklinde

bildirmişlerdir. Farklı giriş OP konsantrasyonunun etkisini araştırdıklarında ise artan başlangıç OP konsantrasyonu ile orantılı olarak reaksiyon hızında arttığını bulmuşlardır. Çalışmada doğal sularda sistemin nasıl davranacağını simule etmek için sulu OP çözeltisine humic asit veya nitrat eklenerek testler yürütülmüştür. Çalışma sonucunda ne nitrat iyonlarının ne de humic asitin reaksiyon gidişatını etkilemediği bulmuşlardır. Nitrat iyonları için bunun sebebinin kullanılan konsantrasyonda 254 nm'deki ışık absorpsiyonlarının çok düşük olması gösterilmiştir.

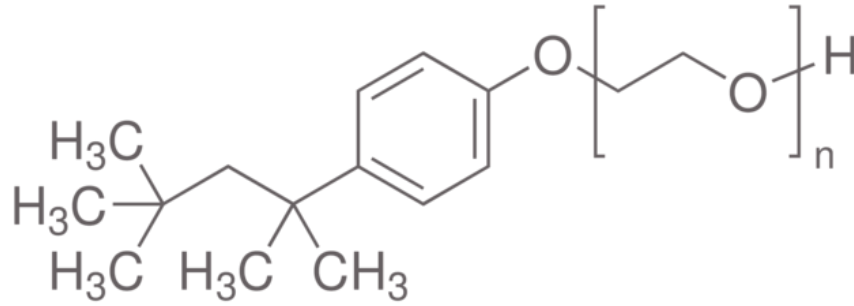
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Materyal

3.1.1 Oktilfenol etoksilat

Oktilfenol etoksilatlar (OPEO) temizlik malzemeleri endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca boya üretiminde, kaplamalarda, tekstil endüstrisi ve kağıt endüstrisi kimyasallarında da kullanılmaktadır. OPEO bazı ilaçlara ilave edilerek ilaçların bağırsaktaki emilim hızlarını arttırıcı özellik göstermektedirler. Bu nedenle bazı tıbbi kullanım alanları da mevcuttur.

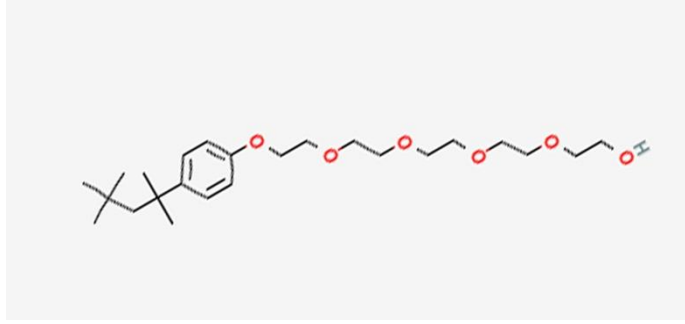
OPEO, nonil fenol etoksilatlarla çok benzer bir grup kimyasaldır. Normal şartlarda yoğun sıvılar ya da mumsu katılar halinde bulunurlar. Renkleri saydam ile açık turuncu arası değişmektedir. Oda şartlarında stabil özellik gösterirler. Sudaki çözünürlükleri yapılarına ve koşullara göre değişmekle birlikte genel olarak karbon ihtiva eden organik çözücülerde kolaylıkla çözünürler. OPEO kimyasal yapısı Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1: Oktilfenol Etoksilatların' ın genel kimyasal yapısı

Deneysel çalışmada model kirletici olarak 4,5 etoksilat zincirine sahip bir OPEO türü olan Triton X-45 seçilmiştir. Triton X-45 (% 100 saflıkta) Sigma-Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiştir.

Triton X-45'in genel özellikleri Çizelge 3.1'de, molekül formülü ise Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2: Triton X-45'in molekül formülü.

Çizelge 3.1: Triton X-45'in Genel Özellikleri (URL-1).

Triton X-45 Genel Özellikleri	
pH	9,7
Donma/Erime Noktası	6 °C
Kaynama Noktası	>200 °C
Parlama Noktası	251 °C
Buhar Basıncı (20 °C)	< 1,33 hPa
Yoğunluk	1,07 g/cm ³
Suda Çözünürlük	Çözünür
LogK _{ow}	Veri yok
Vizkozite	Veri yok
Teorik Toplam Organik Karbon Eşdeğeri	0,68 g TOK/g OPEO
DeneySEL Toplam Organik Karbon Eşdeğeri	0,52 g TOK/g OPEO

3.1.2 Kullanılan diğer kimyasal maddeler

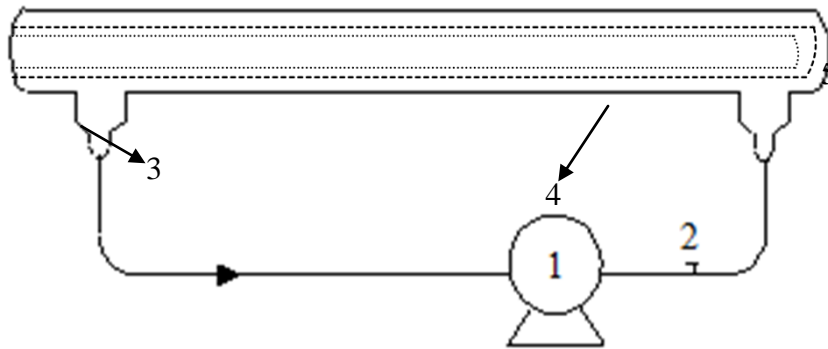
Persülfat/UV-C, peroksimonosülfat/UV-C ve hidrojen peroksit/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile yürütülen deneylerde sırayla Sigma-Aldrich (ABD) marka %99 saflıkta potasyum persülfat (PS; K₂S₂O₈), Merck (Almanya) marka %45 saflıkta potasyum peroksimonosülfat (PMS; 2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄), Fluka (ABD)

marka ağırlıkça %35'lik hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisi kullanılmıştır. Numunelerin pH'sı farklı konsantrasyonlara (0,1, 0,5, 1,0, 6,0 N) sahip Merck (Almanya) marka H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır.

Persülfat/UV-C ve peroksimonosülfat/UV-C reaksiyonları sonunda parçalanmadan kalan oksidantların titrimetrik tayini esnasında Merck (Almanya) marka % 99,5 saflıkta potasyum iyodür (KI) kullanılmıştır.

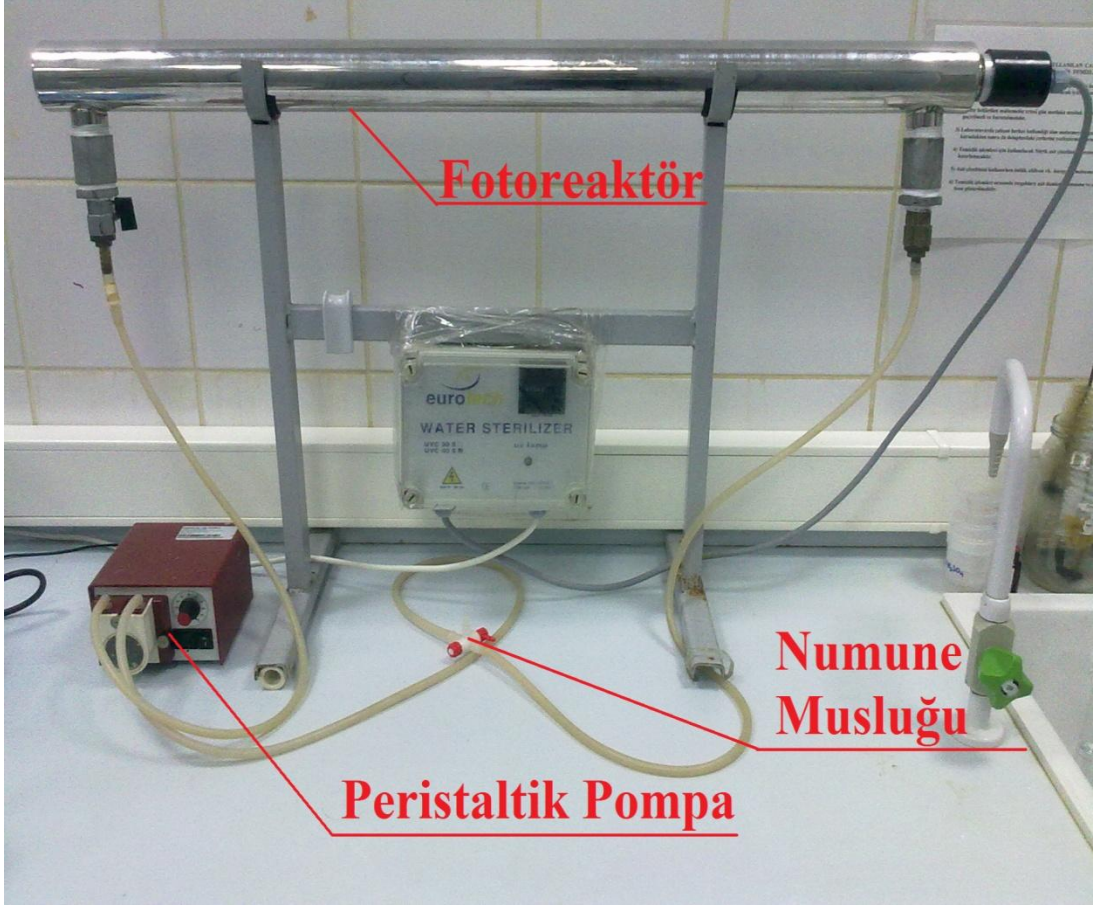
3.2 Reaktör Düzenegi

Fotokimyasal ileri oksidasyon deneyleri ilk aşamasında reaksiyon koşullarının optimizasyon çalışmaları için hali hazırda bulunan Şekil 3.3'de şematik gösterimi, Şekil 3.4'da fotoğrafı verilen 1900 mL (en = 6 cm; boy = 95 cm) hacminde silindirik, paslanmaz çelik malzemedan üretilmiş bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı fotoreaktörün merkezinde kuartz materyalden yapılmış bir cam kılıfın içerisine yerleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı 40W gücünde, düşük basınç civa buharlı ve %85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan bir sterilizasyon lambasıdır. Işık akısı ve ışık yolu H_2O_2 aktinometrisi ile $I_0 = 1,6025 \times 10^{-5}$ einstein $L^{-1} s^{-1}$ ve $d = 4,31$ cm olarak önceki çalışmada bulunmuştur (Alaton ve diğ., 2010). Kesikli olarak çalıştırılan fotoreaktörlerde tam karışım debisi 80 mL/dk.'ya ayarlı bir Labor-Schlauchpumpe marka PLP330 model peristaltik pompa yardımıyla sağlanmıştır. Belirlenmiş zamanlarda numune almak içinse pompa hattına bir adet numune alma musluğu eklenmiştir.



Şekil 3.3: Deneysel çalışmalarda kullanılan fotoreaktörün şematik olarak gösterimi

(1.Peristaltik pompa; 2.Numune alma musluğu; 3.Paslanmaz çelik reaktör; 4.Kuartz cam kılıf; 5.UV-C ışık kaynağı)



Şekil 3.4: UV-C fotoreaktör düzeneği.

3.3 Deneysel Planlama ve Prosedürler

3.3.1 Deneysel çalışmanın planlanması

İnsanlara, hayvanlara ve su yaşamına toksik, endokrin bozucu, mutajenik, potansiyel kanserojenik etki gösteren OPEO model kirleticilerinin, sülfat (persülfat (PS)/UV-C, peroksimonosülfat (PMS)/UV-C) ve hidroksil (H_2O_2 /UV-C) radikali bazlı ileri oksidasyon prosesleri ile giderimlerinin uygulama esasları ve optimum işletme koşullarının belirlenmesi amacı ile yürütülen deneysel çalışmalarda sentetik olarak hazırlanan OPEO sulu çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan literatür incelemesi çerçevesinde, OPEO model kirleticisinin su ortamından ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımıyla ilgili yapılan deneysel çalışmalarda 0,07-5 mg/L konsantrasyon aralığının kullanıldığı görülmektedir (Ning ve diğ., 2007; Neamtu ve diğ., 2009). Deneysel çalışmaların yürütüleceği sentetik numunelerdeki OPEO konsantrasyonları, reaksiyon süresi boyunca oluşan ara ürünlerin ve fotokimyasal ileri oksidasyon giderim hızı sabitlerinin tespitine de imkan verecek şekilde ve model kirletici

çözünürlüğü dikkate alınarak seçilmiştir. Bu doğrultuda deneysel çalışmalarda kullanılacak model kirleticileri içeren sulu çözeltilerin hazırlanması için gerekli çalışmalar yürütülmüştür.

Başlangıç oksidan konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde başlangıç PS, PMS ve H₂O₂ konsantrasyonları 0,00 mM, 0,25 mM, 0,50 mM, 1,00 mM, 2,50 mM ve 5,00 mM olacak şekilde seçilmiştir. Bu denemeler 20 mg/L OPEO (47 µM) içeren sentetik sulu çözeltiler kullanılarak çözeltilerin orijinal pH değerinde gerçekleştirilmiştir (OPEO orj. pH =6,5).

Başlangıç pH değerinin proses verimine etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda 20 mg/L OPEO (47 µM) içeren sentetik sulu çözeltiler kullanılmış, deneylerde 2,50 mM başlangıç oksidan konsantrasyonlarında ve pH 3,0, pH 9,5, pH 11,5 ve ayrıca OPEO çözeltilisinin orijinal pH değerinde (OPEO orj. pH =6,5) çalışılmıştır.

Giriş OPEO konsantrasyonunun arıtma verimi üzerine etkisinin değerlendirilebilmesi için gerçekleştirilen çalışmalarda 10-100 mg/L (OPEO = 23 µM-234 µM) aralığında OPEO içeren sentetik çözeltiler kullanılmıştır. Bu çalışmalarda başlangıç oksidan konsantrasyonu 2,50 mM olarak seçilmiş, çözeltilerin orijinal pH değerinde yürütülmüştür.

Reaksiyon süresinin arıtma verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmaları iki saat sürdürülmüştür. Prosesin arıtma performansı deneysel çalışma süresince belirli zaman aralıklarında (0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 dk.) alınan 40 mL'lik numunelerde OPEO, TOK ve oksidan ölçümleri yapılarak değerlendirilmiştir.

3.3.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinin yürütülmesi

Fotokimyasal oksidasyon deneylerinde ilk olarak çalışılacak molar konsantrasyonlarda OPEO model kirleticilerini içeren sentetik çözeltiler distile su kullanılarak ve reaktör hacmi göz önünde bulundurularak iki litre hacminde hazırlanmıştır. Daha sonraki aşamada hazırlanan sentetik çözeltilere çalışılacak molar konsantrasyonlara uygun miktarda oksidan (PS, PMS ve H₂O₂) ilavesi yapılmış ve sentetik çözeltilerin pH'sı çeşitli konsantrasyonlarda NaOH ve H₂SO₄ kullanılarak istenilen değere ayarlanmıştır. Daha sonra, numune karışımı reaktör düzeneğine (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4) sirküle ettirilmiş ve UV-C lamba açılmadan t = 0

numunesinin alınmasının hemen ardından UV-C lamba açılarak fotokimyasal oksidasyon deneyleri başlatılmıştır. Belirlenen reaksiyon sürelerinde reaktörden alınan numunelerde OPEO, TOK, pH ve oksidan (PS, PMS ve H₂O₂) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4 Görünür Birinci Derece Reaksiyon Hız Sabiti Hesaplamaları

Yürütülen fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde model kirletici (OPEO) gideriminin, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak görünür birinci derece reaksiyon kinetiği ile uyum sağladığı görülmüştür. BPA ve OPEO model kirleticilerinin görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri; zamana karşı çizilen OPEO molar konsantrasyonları yarı logaritmik grafiğinin eğiminden aşağıdaki formüle göre elde edilmiştir.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_c \times t \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de k_c , OPEO için görünür birinci derece hız sabitini (dk⁻¹); t, reaksiyon süresini (dk.); $[C_0]$ t = 0 anındaki OPEO molar konsantrasyonunu (mol/L) ve $[C]$ ise t = t anındaki OPEO molar konsantrasyonunu (mol/L) göstermektedir (İmren ve diğ., 2010).

3.5 Elektrik Enerjisi Tüketimi Hesaplamaları

Fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinde başlıca işletme masraflarından biri elektrik enerjisi sarfiyatıdır. Fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinde arıtıma tabi tutulan suyun birim hacmi başına belirli bir giderim verimi elde etmek için tüketilen elektrik enerjisi (EE/O, kWsa/m³) ve kirleticilerin birim kütle başına bozunması için gerekli olan elektrik enerjisi (EE/M, kWsa/kg) Denklem 3.2 ve Denklem 3.3 kullanılarak hesaplanabilmektedir (CCOT, 1995);

$$\frac{EE}{O} \frac{\text{kWsa}}{\text{m}^3} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log \left(\frac{C_i}{C_f} \right)} \quad (3.2)$$

$$\frac{EE}{M} \frac{\text{kWsa}}{\text{kg}} = \frac{P \times t \times 10^6}{V \times 60 \times \left(\frac{C_i}{C_f} \right)} \quad (3.3)$$

Denklem 3.2 ve Denklem 3.3’te, P; kullanılan UV-C kaynağının gücünü (kW), V; reaktör hacmini (L), t hedeflenen arıtma verimi için gerekli süreyi (dk.), k_a ise

görünür birinci derece reaksiyon hız sabitini (dk^{-1}), C_i ve C_f sırasıyla kirletici giriş ve çıkış konsantrasyonlarını (mg/L) ve 10^6 mg-kg dönüşümünü göstermektedir. Yüksek EE/M değerleri düşük bozunma verimlerini göstermekte ve EE/M değeri verilirken giriş konsantrasyonunun verilmesi de önem taşımaktadır (Bolton ve diğ., 2001).

Bu proje kapsamında elektrik enerjisi tüketimleri model kirletici (OPEO) ve TOK parametresi için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Model kirletici için birinci dereceden kinetik ile ayrışma görülen durumlarda EE/O ($kWsa/m^3$) ve %90 giderim elde edilen durumlarda EE/M₉₀ ($kWsa/g$) değerleri bulunmuştur. TOK parametresi için birinci dereceden kinetik ile ayrışma görülen durumlarda EE/O ($kWsa/m^3$) değerleri dikkate alınmıştır. Giderilen birim TOK miktarı başına elektrik enerjisi tüketimleri, %90 TOK ve %100 model kirletici gideriminin sağlandığı süreler için sırası ile EE/M₉₀ ($kWsa/g$) ve EE/M_{BPA/OPEO} ($kWsa/g$) olarak hesaplanmıştır.

3.6 Analitik Prosedürler

3.6.1 Ön işlemler

Deneysel çalışma kapsamında gerçekleştirilen HPLC ve GC/MS ölçümleri öncesinde numunelerin analizlere hazırlanması amacı ile çeşitli ön işlemler gerçekleştirilmiştir.

3.6.1.1 HPLC asit okumaları

HPLC cihazı ile yapılan organik asit ölçümleri öncesinde numuneler Thermo Orion 520 model pH-metre kullanılarak ölçüm için uygun pH aralığı olan pH 2,6- 3,2 pH aralığına getirilmiştir. pH değerlerinin istenilen aralığa getirilmesi için 1 N H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

3.6.1.2 GC-MS analizi için katı faz ekstraksiyonu

OPEO'nun PS/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile arıtımı sırasında, belirli reaksiyon sürelerinde (0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40 ve 60 dk.) alınan 50 mL hacimli numuneler katı faz ekstraksiyonuna (solid phase extraction; SPE) tabi tutulmuştur. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan deney seti Şekil 3.5'de gösterilmektedir.

Katı faz ekstraksiyonunda OASIS marka HLB ekstraksiyon kartuşu kullanılmıştır. Kullanılan kartuşlar, 10 mL dk^{-1} hız ile sırasıyla 5 mL metanol ve 5 mL su ile şartlandırılmıştır. Şartlandırma işleminden sonra 50 mL numune SPE kartuşundan 10 mL dk^{-1} hız ile geçirilmiş ve vakum altında 15 dakika kurutulmuştur. Kurutulan

kartuşlardan 5 mL metanol geçirilerek kartuşta tutulan oksidasyon ara/son ürünlerinin elüsyonu sağlanmış ve örnekler viallere alınarak analiz için GC-MS sistemine enjekte edilmiştir.



Şekil 3.5: Katı faz ekstraksiyon seti.

3.6.2 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri

Toksik, endokrin bozucu, mutajenik, potansiyel kanserojenik etki gösteren kirleticilerin çevresel risk değerlendirmesi için çevresel sulardaki konsantrasyonlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda geliştirilen analitik yöntemler ve ekipmanlar sayesinde, tehlikeli organik kirleticilerin gittikçe daha fazla bir kısmının konsantrasyonu belirlenebilmektedir. Bu tehlikeli organik kirleticilerin ölçümünde kullanılacak yöntemlerin hem seçici hem de hassas olması gereklidir. Alkil fenol etoksilatların ortamında ölçümü için HPLC-DAD ve HPLC-FLD sistemleri tercih edilmektedir (Arslan-Alaton ve diğ. 2009). Bu kirleticiler için sıvı kromatografya ayırım genellikle ters fazlı sistemlerde ve C18 kolonlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Arslan-Alaton ve diğ. 2009).

İOP’i aromatik yapıdaki organik kirleticilerin benzen halkalarının açılması ile oksidasyon ürünü olarak benzen dikarboksilik asitler ve/veya alifatik karboksilik asitler oluşmaktadır (Deborde ve diğ., 2008; Pouloupoulos ve diğ., 2008; Poerschmann ve diğ., 2010; Garcia-Segura ve diğ, 2012; Karcı ve diğ, 2012). Karboksilik asitlerin oluşum ve giderim profillerinin belirlenmesi oksidasyon

seviyesi ve incelenen prosesin verimi hakkında bilgi vermektedir (Poerschmann ve diğ., 2010). Aromatik ve alifatik karboksilik asitlerin ölçümü HPLC-DAD sistemlerinde özel kolonlar kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir (Karcı ve diğ., 2012). Aşağıdaki bölümlerde OPEO ve karboksilik asitlerin HPLC ile tayininde kullanılan metotların ayrıntıları verilmektedir.

3.6.2.1 OPEO ölçümleri

İncelenen OPEO model kirleticisinin fotokimyasal ileri oksidasyonu sırasındaki ayrışması laboratuvarında mevcut bulunan Agilent 1100 Series-HPLC cihazında takip edilmiştir. Analizde C18 Nova-pack (3,9×150 mm, 5µm, Waters, ABD) kolonu kullanılmıştır. Konsantrasyon değişimlerinin belirlenmesinde beş ayrı dalga boyunda aynı anda izleme yapabilen ve spektrum kaydedebilen DAD (G1315A, Agilent Series) dedektöründen yararlanılmıştır.

Model kirleticinin HPLC ile tayininde, minimum beş noktalı standart kalibrasyon eğrileri düzenlenmiştir. OPEO 100 mg/L ana madde konsantrasyonunda hazırlanan standart stok çözeltilerinden istenilen konsantrasyonlarda standart çalışma çözeltileri hazırlanmış ve 1,5 mL'lik HPLC viallerine alınarak kapakları kapatılmış ve karanlık ortamda, buzdolabında muhafaza edilmiştir. Standart çalışma çözeltileri, model kirletici için belirlenen koşullar altında HPLC'ye enjekte edilmiştir. Standart çalışma çözeltilerinin konsantrasyonuna karşı gelen alıkonulma süresi, pik yüksekliği ve alan büyüklüğü kaydedilmiş ve her bir konsantrasyon için ortaya çıkan alan değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarda ana maddenin (OPEO) HPLC ile tayininde bütün prosesler için belirli zaman aralıklarında alınan numuneler, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan HPLC viallerine (1,5 mL'lik) alınarak kapakları kapatılmıştır. HPLC analizleri her bir deneysel çalışma sonunda kantitatif analizin yüksek hassasiyette ve doğrulukta olması için zaman geçirilmeden yapılmıştır.

OPEO model kirleticisinin kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında 0,5, 1, 2,5, 5, 10, 15, 20,30 ve 40 mg/L ana madde içeren standart çalışma çözeltileri kullanılmıştır. HPLC ölçümleri DAD dedektörle 225 ve 280 nm kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerle elde edilen kalibrasyon eğrisi korelasyon katsayısı 0,99988 olarak bulunmuştur ve ölçümlerde bu dalga boyu için çıkarılan kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin denklemi;

$$\text{Alan} = 64,3906233 \times \text{Konsantrasyon} - 19,36223 \quad (2.8)$$

olarak elde edilmiştir.

HPLC’de OPEO analizi için kullanılan kromatografik koşullar:

Kolon tipi : Ters Faz C18

Mobil faz : 65/35 (v/v) CH₃CN/H₂O karışımı H₃PO₄ ile asitlendirilmiştir (%0.01).

Mobil faz akış hızı : 1 mL/dk.

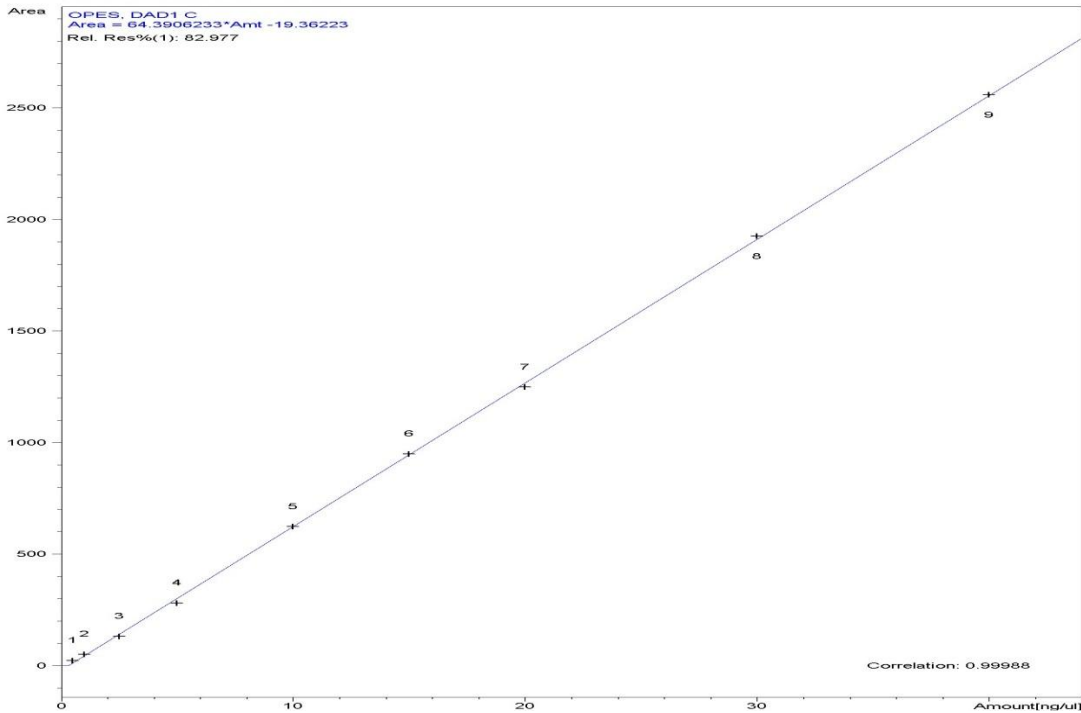
Kolon sıcaklığı : 25 °C

Enjeksiyon hacmi : 50 µL

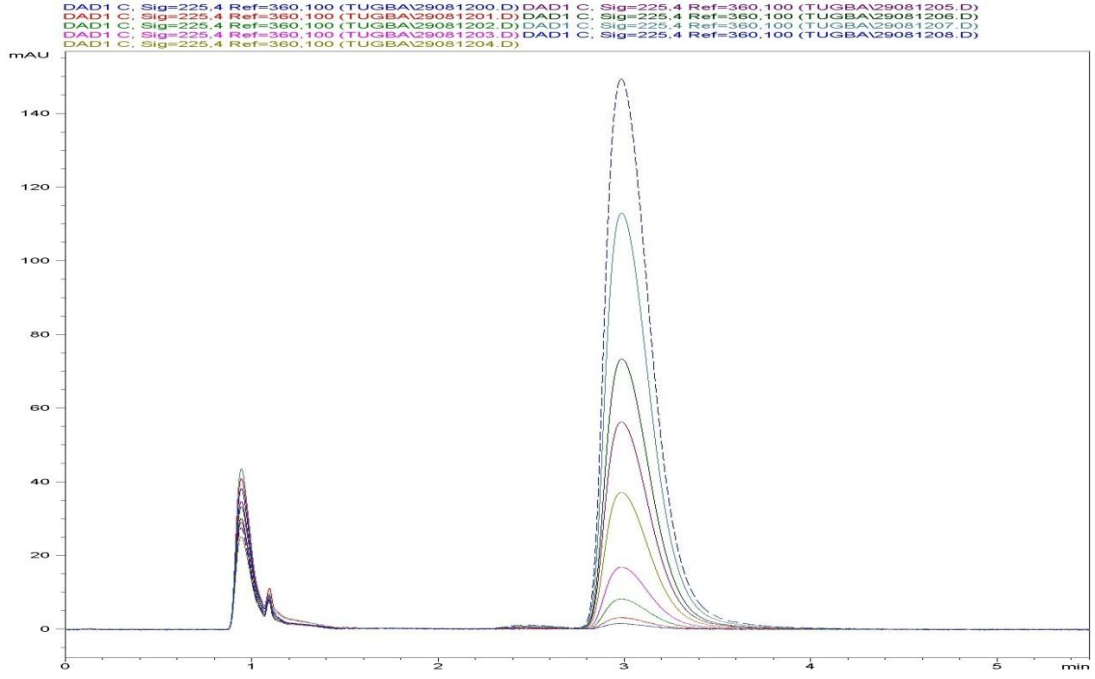
Dedektör/Dalga Boyu: DAD/225 nm; 280 nm

Ölçüm limit değeri : 0,29 mg/L

Yukarıda belirtilen kromatografik şartlarda yürütülen analizlerde, 2,985 dk. sonrasında OPEO piki görülmüştür. Şekil 3.6’da OPEO kalibrasyon eğrisi ve denklemi verilmektedir. Şekil 3.7’de ise farklı konsantrasyonlarda OPEO içeren standart çalışma çözeltilerinin kromatogramları gösterilmektedir.



Şekil 3.6: OPEO (0,5-10 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 3.7: OPEO model kirleticisine ait standart çalışma çözeltileri (0,5-10 mg/L) HPLC kromatogramları.

3.6.2.2 Karboksilik asit

Organik asit ölçümleri HPLC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Organik asitlerin HPLC analizinde 4,0×250 mm, 5µm, Acclaim OA (Dionex, ABD) tipi kolon ve mobil faz olarak pH'ı metan sulfonik asit ile 2,65 değerine ayarlanmış olan 100 mM Na₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Mobil faz akış hızı 0,6 mL dk⁻¹ ve kolon sıcaklığı 30°C'dir. Enjeksiyon hacmi olarak 30 µL belirlenmiş. Oksalik, asetik, süksinik, ve fumarik asit okumaları 210 nm'de DAD dedektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu asitlere ait tayin limitleri ise sırasıyla 1,29, 2,28, 1,33 ve 1,96 mg/L'dir.

3.6.3 GC/MS analizleri

İleri oksidasyon prosesleri ile OPEO oksidasyonu deneyleri esnasında seçilen reaksiyon sürelerinde (0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40 ve 60 dk.) OPEO'nun parçalanması sonucu oluşan ara ürünlerin tayini kalitatif olarak gerçekleştirilmiştir.

GC/MS ile gerçekleştirilecek ara ürün analizlerinde Agilent 5975C model GC ve Agilent 7890A MS kullanılmıştır. OPEO'nun ileri oksidasyonu sonucunda oluşan ara ürünlerinin ölçümü için kullanılan GC/MS kromatografik koşulları Çizelge 3.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2: OPEO GC/MS işletim koşulları.

Özellik	OPEO
Kolon	HP5-MS
Enjeksiyon bloğu	Splitless
Sıcaklık programı	40 °C (1 dk) 40 °C 320 °C (5 °C dk ⁻¹)
Enjektör sıcaklığı	280 °C
Taşıyıcı gaz	Helyum, %99,999 saflıkta
Gaz akış hızı	0,9 mL dk ⁻¹ (30 psi)
Enjeksiyon hacmi	2 µL
Kolon Sıcaklığı	325 °C
İyonizasyon potansiyeli	70 eV
Kütle aralığı	30-700 amu

3.6.4 LC/MS² analizleri

LC-MS² analizleri Thermo marka Accela model ultra yüksek basınçlı likit kromatografi (UHPLC) cihazı ve Thermo marka TSQ Vantage Triple Stage Quadrupole model MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MS'e yapılan enjeksiyonlarda 200 µL/dk debide 50:50 asetonitril:su karışımı mobil faz olarak kullanılmıştır. Numune hacmi ise 5µL olarak belirlenmiştir. Yapılan analize ait diğer şartlar Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3: LC-MS² analizi işletim koşulları.

Özellik	OPEO
Tarama Modu	Full tarama, Pozitif iyonlaşma modu
Tarama Aralığı (m/z)	50-500
SV	3000
SVG	15
ISGP	2
AGP	5
CT	270
TLO	+79

3.6.5 TOK ölçümleri

Fotokimyasal oksidasyon prosesleri sırasında ve sonunda organik maddenin mineralizasyon düzeylerini ölçmek amacıyla bütün prosesler için belirli zaman aralıklarında alınan numuneler, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan TOK viallerine (25mL hacimli) alınmış ve TOK içerikleri “Oksidasyon veya Yakma Takiben Dispersif olmayan Enfraruj ile CO₂ tayini” prensibine göre çalışan Shimadzu marka V_{CPN} model otomatik örnekleyicili TOK analizörü ile tayin edilmiştir.

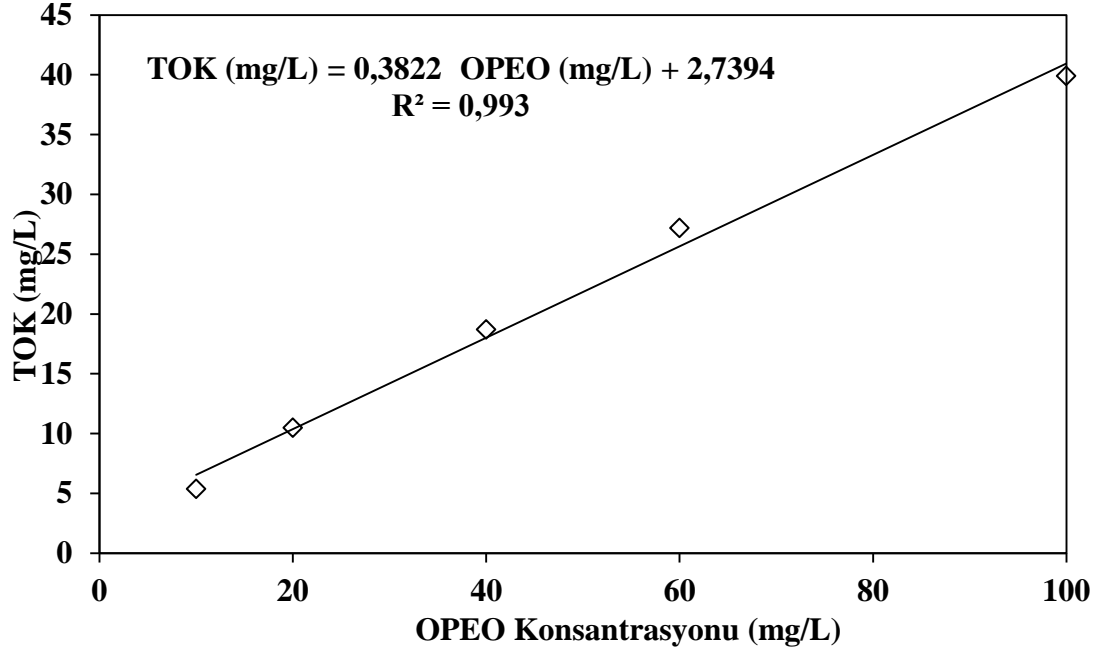
TOK cihazının kalibrasyonu 0-20 mg/L, 20-100 mg/L ve 100-300 mg/L değerleri için toplam karbon (TK) ve inorganik karbon (İK) parametreleri için ayrı ayrı yapılmıştır. TK kalibrasyonu için potasyum hidrojen fitalat İK kalibrasyonu içinse sodyum bikarbonat ve sodyum karbonat kimyasalları kullanılmıştır.

Toplam karbon parametresinden inorganik karbon değeri çıkarılarak da çalışma için ihtiyaç duyulan organik karbon parametresi elde edilmiştir. 0-20 mg/L aralığı için 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20 mg/L; 20-100 mg/L aralığı için 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100mg/L ve 100-300 mg/L aralığı için 100, 150, 200, 250, 300 mg/L konsantrasyonlarda standartlar hem TC hem de İK kalibrasyonu için hazırlanmış ve TOK cihazında analizleri yapılmıştır. Standart çalışma çözeltilerinin konsantrasyonuna karşı gelen alan büyüklüğü kaydedilmiş ve her bir konsantrasyon için ortaya çıkan alan değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

3.6.5.1 OPEO model kirleticisinin TOK kalibrasyon eğrisinin oluşturulması

OPEO model kirleticisi için etkin madde konsantrasyonları baz alınarak TOK kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisini oluşturmak için sırasıyla 10, 20, 40, 60, 100 mg/L'lik sulu OPEO çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı konsantrasyondaki çözeltiler TOK cihazında analize tabi tutulmuştur.

TOK cihazından alınan OPEO TOK verileri sonucunda oluşturulan TOK kalibrasyon eğrisi R²'si 0,993 olacak şekilde elde edilmiştir. Hazırlanan TOK kalibrasyon eğrisi Şekil 3.8'de verilmektedir. Yapılan OPEO TOK kalibrasyon çalışmalarından sonra OPEO model kirleticisi için teorik ve deneysel olarak TOK değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür (OPEO: Teorik = 0,68 g TOK/OPEO, Deneysel = 0,52 g TOK/OPEO).



Şekil 3.8: Oktilfenol etoksilat model kirleticisinin TOK kalibrasyon eğrisi.

3.6.6 Bakiye PS, PMS ve H₂O₂ analizleri

Persülfat ve PMS oksidanlarının reaksiyon süresi boyunca konsantrasyonlarında meydana gelen azalmalar iyodometrik olarak (Wahba ve diğ., 1959) izlenmiştir.

Numunelerdeki kalıntı H₂O₂, molibdat katalizörlü iyodometrik yöntemle (Official Methods of Analysis, 1980) ile ölçülmüştür.

3.6.7 pH ölçümleri

Tüm fotokimyasal oksidasyon deneyleri esnasında pH ölçümleri Thermo Orion 720A+ model pH metre ve yine Thermo Orion marka 9165BNWP model pH probu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Oktilfenol Etoksilat Model Kirleticisinin Persülfat (PS)/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

4.1.1 Başlangıç persülfat konsantrasyonunun etkisi

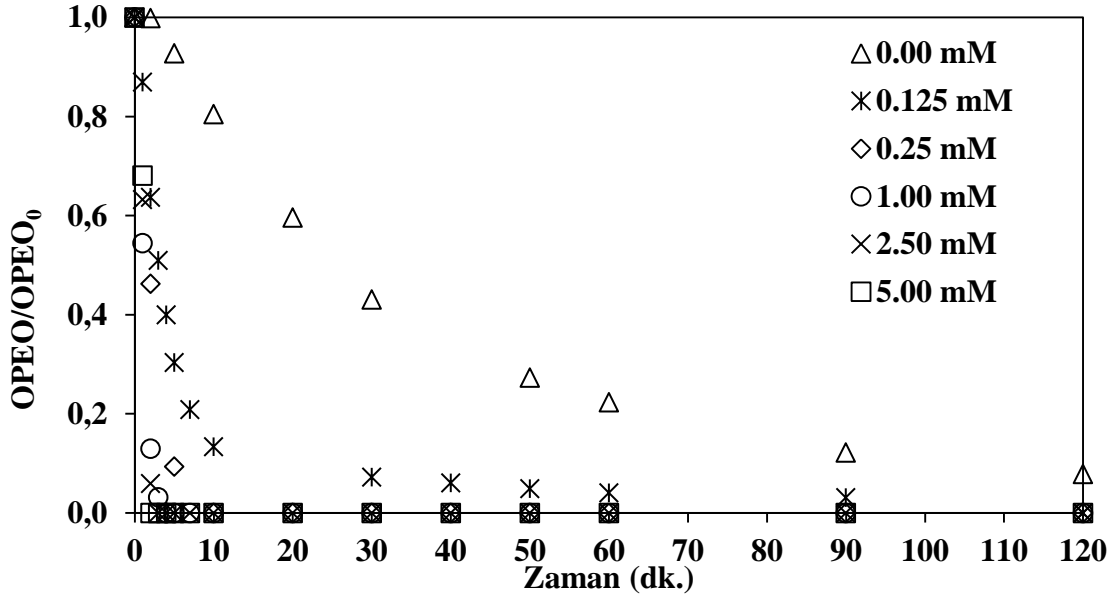
Başlangıç oksidan konsantrasyonu, ileri oksidasyon prosesleri ile organik maddelerin arıtımında gerek proses verimini gerekse kirleticilerin oksidasyon hızını etkilediği için önemli bir proses değişkeni olarak kabul edilmekte ve kritik başlangıç oksidan konsantrasyonunun bulunması gerekmektedir. Bu kapsamda OPEO model kirleticisinin PS/UV-C proses ile gideriminde başlangıç PS konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacı ile 20 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Giriş OPEO konsantrasyonu 20 mg/L olan sulu çözeltilerde, çözeltinin orijinal pH değerinde (6,5) ve 0,125-5,00 mM başlangıç PS konsantrasyon aralığında, çalışılmıştır. Doğrudan UV-C fotolizinin ve PS ile oksidasyonun OPEO ayrışması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, PS'nin reaksiyon ortamında bulunmadığı (0,00 mM) ve sadece PS'nin kullanıldığı (5,00 mM) kontrol deneyleri başlangıç pH değeri 6,5'ta yürütülmüştür. Reaksiyon süresi boyunca belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde OPEO, TOK, PS ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmektedir.

4.1.1.1 OPEO giderimi

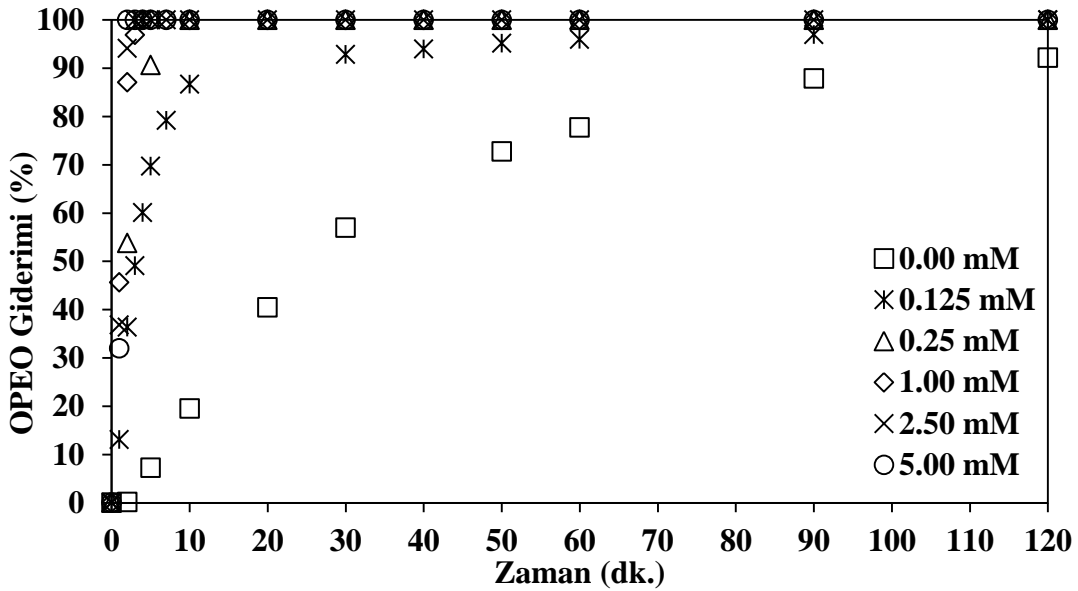
OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda başlangıç PS konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı çalışmalarda zamana karşı OPEO değerlerindeki değişimler izlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.2'de zamana karşı OPEO giderim verimleri (%) gösterilmiştir.

Sadece PS (5,00 mM) kullanılarak UV-C ışık verilmeden gerçekleştirilen kontrol deneyinde gerek OPEO gerekse TOK konsantrasyonlarında bir azalma tespit edilmemiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde sadece 120 dakika reaksiyon

süresi sonunda UV-C fotolizi kullanılarak yürütülen kontrol deneyinde 20 mg/L giriş OPEO konsantrasyonu 1,45 mg/L'ye düştüğü görülmektedir (giderim verimi = % 92).



Şekil 4.1: PS/UV-C prosesi ile OPEO artımında başlangıç PS konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).



Şekil 4.2: PS/UV-C prosesi ile OPEO artımında başlangıç PS konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).

Organik karbon içeriğinin azaltılmasında (TOK giderimi/mineralizasyon) ise UV-C fotolizi çalışmasında aynı performans sergilenmemiştir. 0,125 mM başlangıç PS konsantrasyonu ile yürütülen PS/UV-C oksidasyon deneyinde 10 dakikalık reaksiyon süresinde %87'lik OPEO giderim verimi elde edilmiş ve OPEO 90 dakika süre sonunda tamamen giderilmiştir. Bu verilerden hareketle PS'nin UV-C ile birlikte kullanımının OPEO model kirleticisinin oksidasyon verimi üzerinde oldukça artırıcı yönde etki ettiği sonucuna varılabilmektedir. Bununla birlikte PS konsantrasyonundaki artış PS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi üzerinde olumlu rol oynamaktadır. Reaksiyonun ilk 5 dakikasında 0,25 mM PS konsantrasyonunda % 91 oranında giderim sağlanmıştır. 1,00, 2,50 ve 5,00 mM PS konsantrasyonlarında ise OPEO model kirleticisi 5 dakikadan daha kısa sürelerde giderilmiştir.

Yang ve diğ. (2009), model kirletici olarak bir azo boya olan Acid Orange 7 (AO7)'yi kullandıkları çalışmada, mikrodalga/PS prosesi ile bu model kirleticinin arıtımı incelemişler ve S₂O₈²⁻/AO7 oranının 10/1'den 50/1'e kademeli olarak artışında reaksiyon hızının da arttığını bulmuşlardır. Diğer bir çalışmada Yoon ve diğ. (2012), UV/ PS ve UV/H₂O₂ prosesleri ile BPA model kirleticisinin oksidasyonunu araştırmışlar ve sabit başlangıç BPA (40µM) konsantrasyonunda artan PS konsantrasyonu ile BPA'yı gidermek için gereken sürenin kısalacağını belirtmişlerdir. Artan PS/BPA oranı ile daha çok sülfat radikalinin üretildiğini ve aynı miktar BPA'nın giderilmesi için daha kısa sürelerin gerektiğini söylemişlerdir.

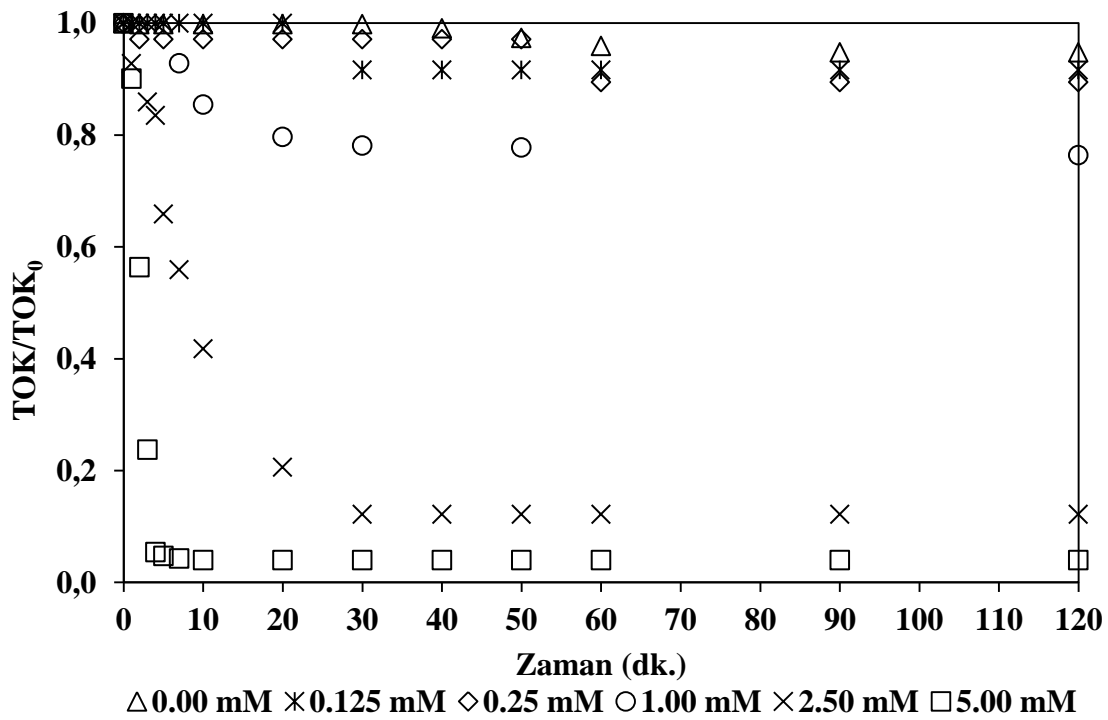
OPEO'nun PS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi, birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır ($dOPEO/dt = -k_{OPEO} \times OPEO$). Çalışılan başlangıç PS konsantrasyonlarında 2,50 ve 5,00 mM hariç diğer tüm konsantrasyonlar için OPEO giderimi görünür birinci derece hız sabiti hesaplanabilmiştir. PS konsantrasyonunun 2,50 ve 5,00 mM olduğu durumlarda OPEO giderimi çok hızlı gerçekleşmekte ve bu durum hız sabitinin hesaplanamamasına sebep olmaktadır. Ortama 0,25 mM PS ilavesi yapılması durumunda, ortamda PS ilavesi olmadığı durum (UV-C fotolizi) için hesaplanan reaksiyon hız sabitine (0,0244 dk⁻¹) göre yaklaşık 10 kat artış göstererek 0,2335 dk⁻¹ değerine ulaşılmıştır. PS konsantrasyonunun 1,00 mM'a artırılması ile OPEO reaksiyon hız sabiti de 1,1850 dk⁻¹ değerine yükselmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde artan PS konsantrasyonu ile birlikte birinci derece reaksiyon hız sabitlerinin de arttığı söylenebilmektedir.

4.1.1.2 TOK giderimi

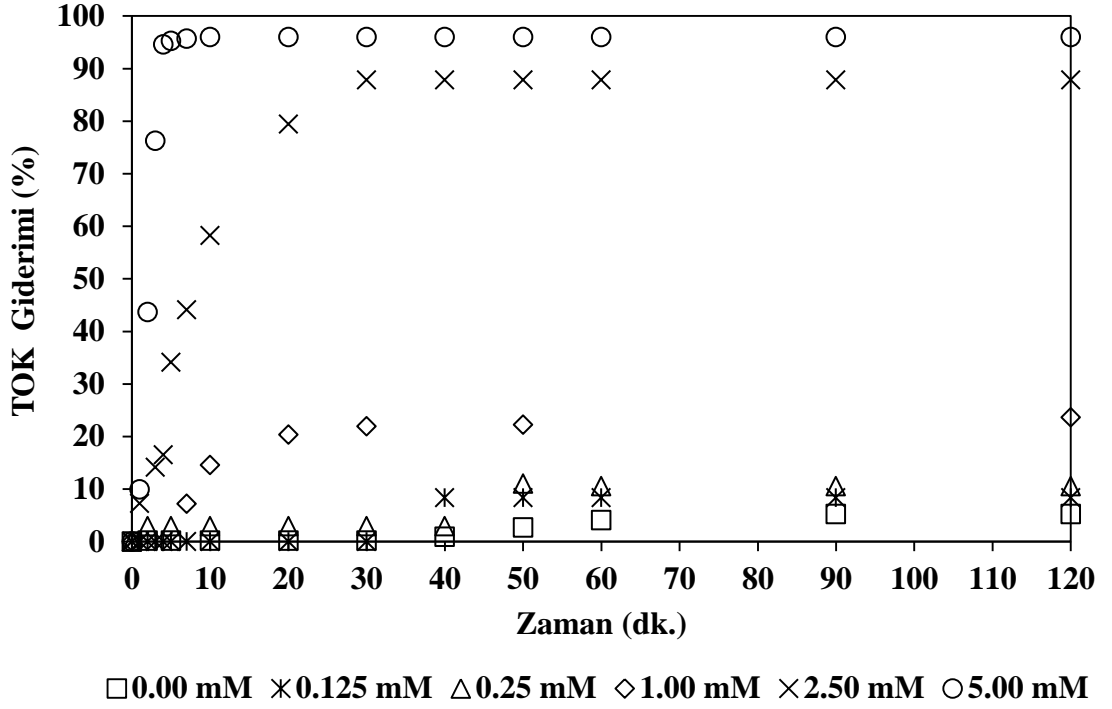
Başlangıç PS konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı PS/UV-C oksidasyon deneylerinde zamana karşı edilen TOK konsantrasyonundaki azalmalar ve giderim verimleri incelendiğinde (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) artan başlangıç PS konsantrasyonu ile TOK giderimlerinde artış meydana geldiği görülmektedir.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te görüldüğü üzere sadece UV-C fotolizi kontrol deneyinde çok düşük mertebelerde TOK giderimi elde edilmiştir (\approx %5). 0,125 mM giriş PS konsantrasyonunda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen % 8'lik TOK giderim verimi, başlangıç PS konsantrasyonunun 0,25 mM ve 1,00 mM'a artırılması ile sırasıyla % 11 ve %24'e yükselmiştir. Başlangıç PS konsantrasyonunun 2,50 mM olması durumunda 30 dakika sonunda en yüksek TOK giderim verimine (%88) ulaşılmıştır.

5,00 mM PS konsantrasyonunda ise en yüksek giderim veriminin (%96) 7. dakikada elde edildiği görülmüştür. Her iki giriş PS konsantrasyonu için de devam eden arıtma sürelerinde TOK giderimlerinde değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.3: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

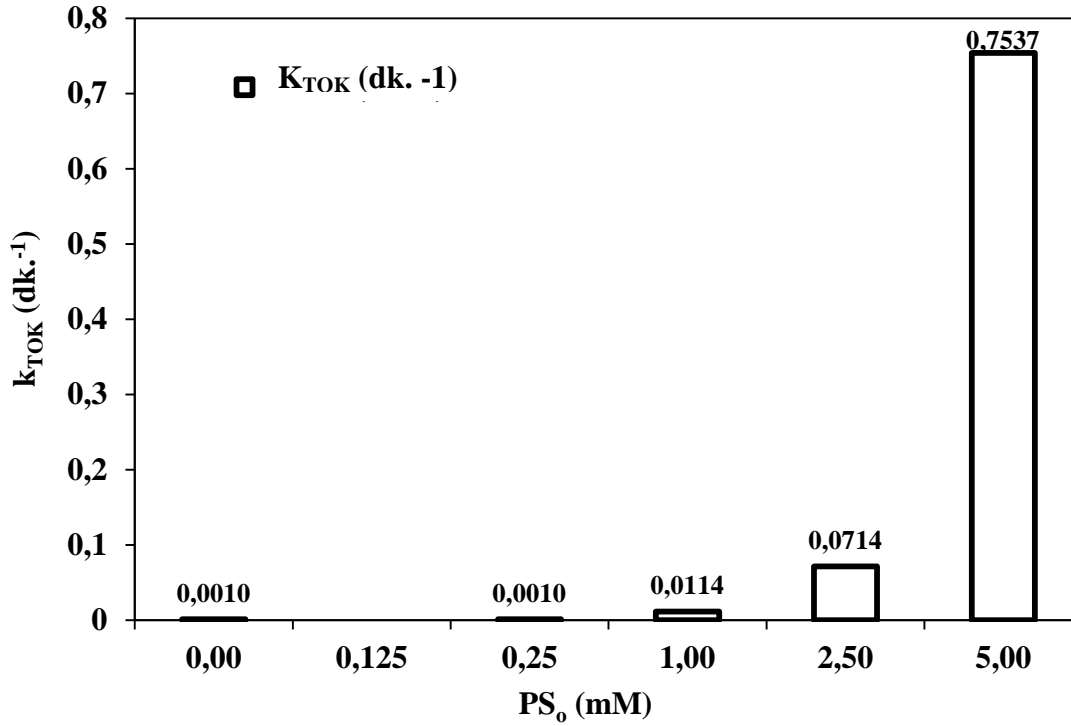


Şekil 4.4: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L;pH₀ = 6,5).

TOK giderim hız sabitlerinin farklı başlangıç PS konsantrasyonlarında yürütülen deneyler için 0,125 mM PS konsantrasyonu hariç görünür birinci dereceden kinetiğe uyum sağladığı saptanmıştır.

Şekil 4.5’de başlangıç PS konsantrasyonunun, birinci dereceden TOK giderim hız sabitine etkisi gösterilmiştir. Şekil 4.5’den de görüldüğü üzere, ortamda PS ilavesi olmadığı durumda (UV-C fotolizi) TOK için hesaplanan görünür birinci derece reaksiyon hız sabiti 0,001 dk⁻¹ değerindedir. Ortama 0,125 ve 0,25 mM PS ilavesi yapılması durumunda TOK giderim hız sabitinde bir artış gözlenmemiştir. Tok gideriminde ki bu artışın ortamda artan PS konsantrasyonu ile aktive olan PS miktarının arttığına ve daha fazla TOK giderimine neden olduğunu söyleyebiliriz.

Bu sonuçlar ışığında 0,125 ve 0,25 mM PS konsantrasyonu OPEO giderimi için yeterli olurken TOK giderimi için yetersiz olduğu söylenebilmektedir. PS konsantrasyonu > 0,25mM olduğu durumlarda TOK giderim hız sabiti artan PS konsantrasyonuna paralel olarak artış göstermiş ve 1,00, 2,50, 5,00 mM için sırasıyla 0,0114 dk⁻¹, 0,0714 dk⁻¹, 0,7537 dk⁻¹ değerine ulaşmıştır.

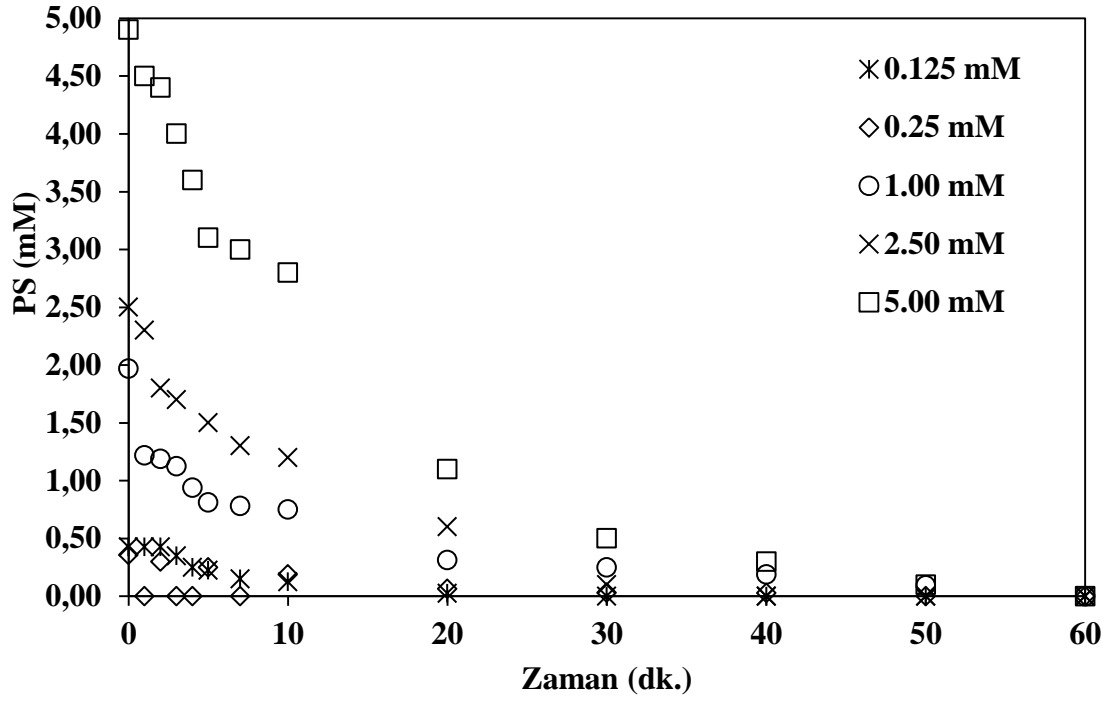


Şekil 4.5: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

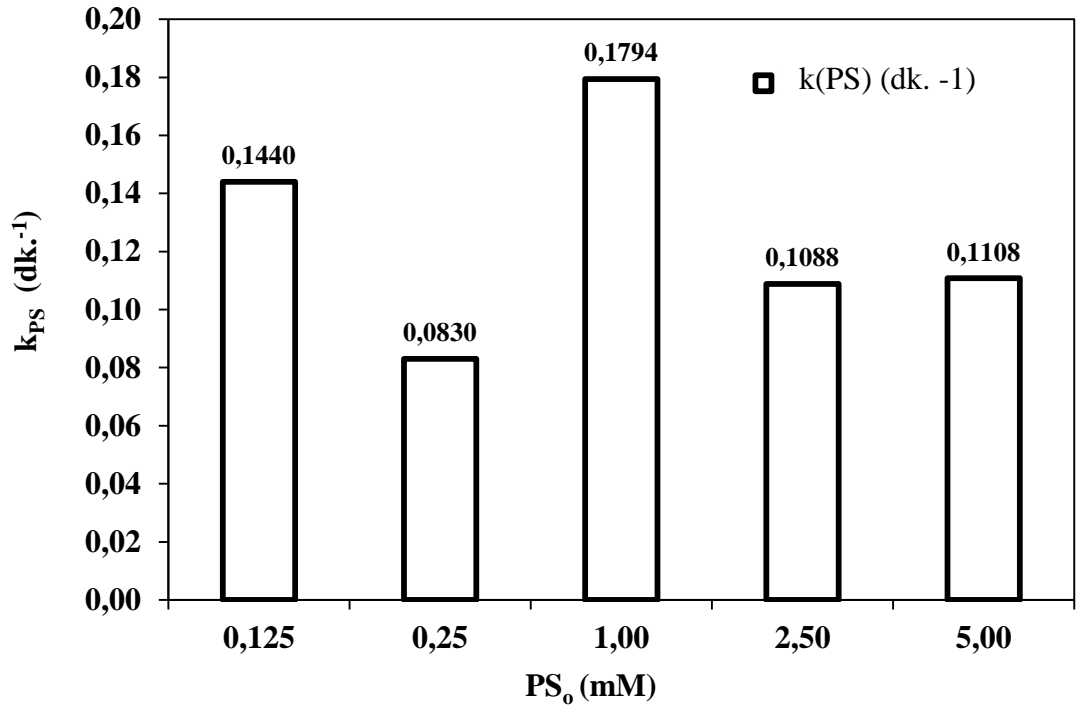
4.1.1.3 Persülfat tüketimi

Şekil 4.6’da PS/UV-C prosesi ile OPEO gideriminde, PS tüketimine farklı başlangıç PS konsantrasyonlarının etkileri gösterilmiştir. Şekil 4.6’da görüldüğü üzere, bu deneysel çalışmalarda 0,125 mM, 0,25 mM ve 1,00 mM başlangıç PS konsantrasyonlarında yürütülen oksidasyon deneylerinde sırası ile 30, 50 ve 60 dakika reaksiyon sürelerinde başlangıçta ilave edilen PS’nin tamamı harcanmıştır. İlave edilen PS’nin 2,50 mM konsantrasyonunda 40. dakikada, 5,00 mM konsantrasyonunda ise 60. dakikada tamamen tüketildiği görülmektedir.

OPEO model kirleticisinin PS/UV-C prosesi ile arıtımında PS, birinci dereceden kinetik ile tüketilmektedir (Şekil 4.7). Şekil 4.7’den görüldüğü üzere PS tüketim hız sabitleri 0,125 mM, 2,50 ve 5,00 mM konsantrasyonları için yaklaşık olarak aynı çıkmıştır. Bu değerler için tüketim hız sabitleri sırası ile 0,1250 dk⁻¹, 0,1088 dk⁻¹, 0,1108 dk⁻¹olarak hesaplanmıştır. Maksimum PS tüketim hız sabiti 1,00 mM PS konsantrasyonu için 0,1794 dk⁻¹, en düşük ise 0,25 mM PS konsantrasyonunda 0,083 dk⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun PS tüketimi üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).

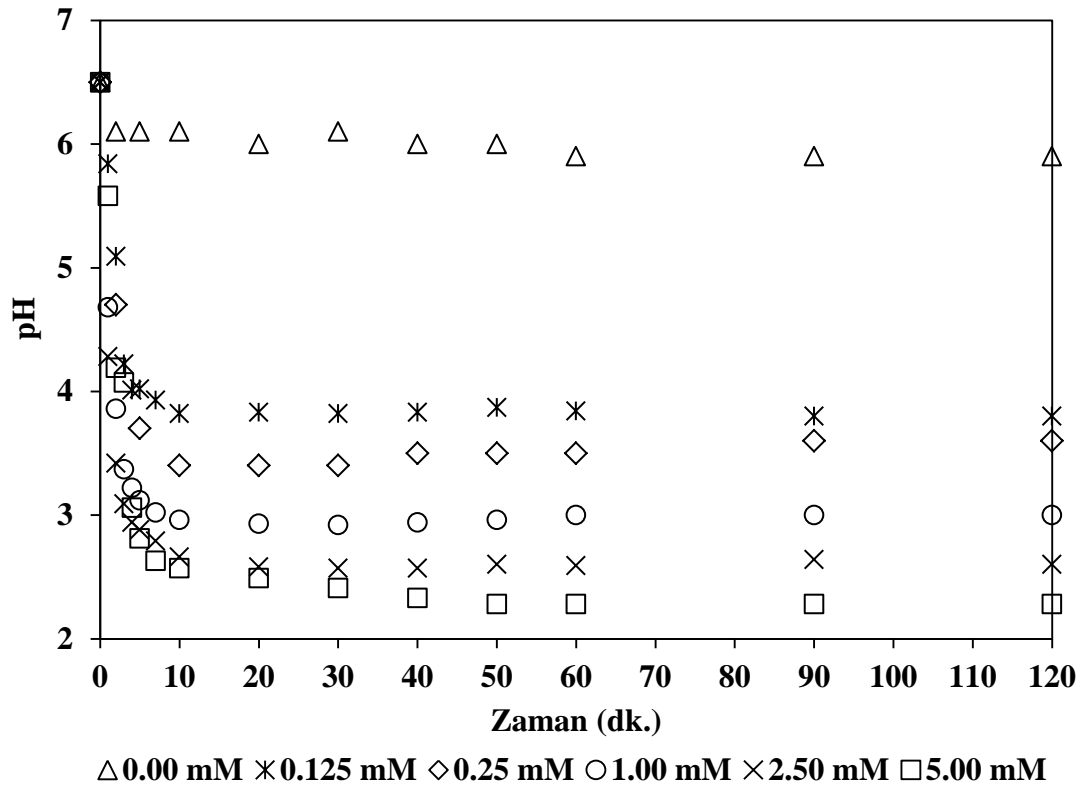


Şekil 4.7: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun PS giderim hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6\text{mg/L}$; $pH_o = 6,5$).

4.1.1.4 pH değişimi

Organik kirleticilerin PS/UV-C prosesi ile giderim çalıřmalarında reaksiyon sırasında pH dūřuřunun gōzleendięi literatürde belirtilmektedir (Maurino ve dię., 1997). Bu alıřma kapsamında farklı bařlangıç PS konsantrasyonlarında yūrutūlen oksidasyon denemelerinde de reaksiyon sūresi boyunca pH'ta belirgin dūřuřler meydana gelmiřtir (řekil 4.8).

Çalıřılan tūm PS konsantrasyonlarında reaksiyonun ilk 5 dakikası içinde reaksiyon pH'sında belirgin azalmalar sōz konusu olmuřtur. Devam eden sūrelerde ise reaksiyon pH deęerleri daha dūřuk bir hız ile azalmaya devam etmiř ve sonrasında sabit kalmıřtır. 2,50 mM'da yūrutūlen oksidasyon deneyinde pH deęeri ilk 5 dakikada 6,5 deęerinden 2,9'a ve 20. dakika sonunda 2,6'ya dūřmūř devam eden reaksiyon sūresi boyunca 2,6'da sabit kalmıřtır. Çalıřılan tūm bařlangıç PS konsantrasyonlarında pH dūřuřu pratik olarak 10 dakikadan sonra ya çok yavařlamıř ya da tamamen durmuřtur.



şekil 4.8: OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç PS konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim (OPEO₀ = 20 mg/L (47μM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

4.1.1.5 Elektrik enerjisi tüketimleri

Fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin elektrik enerjisi (EE) sarfiyatları, toplam işletim maliyetlerinin genellikle en az % 90'ını meydana getirmektedir (CCOT, 1995). Fotokimyasal oksidasyon proseslerinin ekonomik olarak uygunluğunun araştırılması ve proseslerin ekonomik olarak karşılaştırılabilmesi için 1 m³ atıksuyun arıtılabilmesi için tüketilen elektrik enerjisi (EE/O, kWsa/m³) ve kirleticilerin birim kütle başına (g veya kg) bozunması için gerekli olan elektrik enerjisi (EE/M, kWsa/g veya kWsa/kg) kavramları kullanılmaktadır. Genel olarak EE/M değerleri kWsa/kg biriminde verilmektedir. Bu çalışma kapsamında OPEO model kirleticisinin su ortamında düşük konsantrasyonlarda bulunması durumu dikkate alınarak kWsa/g biriminde elektrik enerjisi tüketimleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç PS konsantrasyonu

PS konsantrasyonu (mM)	OPEO	TOK		
	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/O (kWsa/m ³)	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/M _{OPEO} (kWsa/g)
0,00	2,5	808,4	****	*****
0,125	2,0	**	****	*****
0,25	0,1	808,4	****	0,2
1,00	*	72,6	****	1,8
2,50	*	11,3	1,0	0,6
5,00	*	1,1	0,1	0,2

* OPEO gideriminin çok hızlı gerçekleşmesi nedeni ile hesaplanamamıştır.

** TOK giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

*** %90 TOK giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

**** %100 OPEO giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında farklı başlangıç PS konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmalarda OPEO ve TOK parametresi için hesaplanan EE/O

(kWsa/m³), EE/M₉₀ (kWsa/g) ve EE/M_{OPEO} (kWsa/g) değerleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir. OPEO’nun %100 ayrışması çok kısa sürelerde gerçekleştiği için OPEO giderim hız sabitleri ve dolayısıyla EE/O değerleri hesaplanamamıştır.

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi PS/UV-C prosesi için 5,00 mM başlangıç PS konsantrasyonunda TOK parametresi için en düşük değerlerini almaktadır. 2,50 mM PS konsantrasyonuna kadar etkin bir TOK giderimi olmadığından dolayı bu konsantrasyonlarda elektrik enerjisi ihtiyacı hesaplanamamıştır. Genel olarak bakıldığında TOK parametresi açısından artan PS konsantrasyonu ile aynı miktar TOK giderimi için gerekli süreler azalmış dolayısıyla hacim ve kütle bazında gerekli elektrik enerjisi ihtiyaçları düşmüştür.

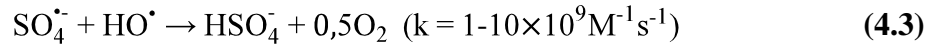
4.1.2 Başlangıç pH’sının etkisi

Literatürde PS/UV-C prosesi ile organik maddelerin oksidasyon verimleri ve hızları üzerine reaksiyon başlangıç pH değerinin etkisinin incelendiği çalışmalarda, asidik pH değerlerinde (pH = 3,0) SO₄^{•-}’ün hakim serbest radikal türü olduğu belirtilmektedir (Hayon ve diğ., 1972; Norman ve diğ., 1970). Ayrıca SO₄^{•-} ‘ün tüm pH değerlerinde su ile, bazik pH değerlerinde ise (pH > 8,5) hidroksil iyonları (OH⁻) ile reaksiyona girerek HO[•] serbest radikallerini oluşturduğu söylenmektedir (Hayon ve diğ., 1972; Norman ve diğ., 1970). Reaksiyon pH değerlerine bağlı olarak gerçekleşen radikal dönüşüm reaksiyonları Denklem 4.1 ve 4.2’de verilmiştir (Hayon ve diğ., 1972; Norman ve diğ., 1970).



Yukarıda verilen reaksiyonların hız sabitleri incelendiğinde Denklem 4.2’in hız sabitinin SO₄^{•-} ile organik maddelerin reaksiyon hız sabitinden çok düşük olması nedeni ile radikal dönüşüm reaksiyonlarının büyük ölçüde Denklem 4.1’de verilen reaksiyon ile kontrol edildiği söylenebilmektedir (Norman ve diğ., 1970). Başka bir ifade bazik reaksiyon koşullarında SO₄^{•-} radikalinin HO[•] radikaline dönüşümü önem kazanmaktadır. PS/UV-C prosesinin endokrin bozucu kimyasallardan butillenmiş hidroksianisol (BHA) arıtımında kullanımının araştırıldığı bir çalışmada, nötr pH değerlerinde 2 mM BHA’nın gideriminin 5 dakikada, tam mineralizasyonunun ise 45 dakikada sağlandığı rapor edilmiştir (Lau ve diğ., 2007). Aynı çalışmada reaksiyon hız

sabitanin (BHA-SO₄^{•-}) başlangıç pH değerinden önemli ölçüde etkilenmediği ancak artan pH değeri ile düşük oranlarda azaldığı rapor edilmiştir. Bu azalmanın başlangıç pH değeri 3,0-8,0 aralığında %8'den küçük, pH 9,0-11,0 aralığında ise %22-29 mertebelerinde olduğu belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada pH 11,0 değerinde reaksiyon hız sabitanin çok düştüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada bu düşüşün nedeninin yüksek pH değerinde dönüşüm sonucu oluşan HO[•] radikalinin, SO₄^{•-} radikalini tutucu reaksiyon vermesi Denklem 4.3 ile açıklanmıştır (Lau ve diğ., 2007; Criquet ve Vel Leitner, 2009);

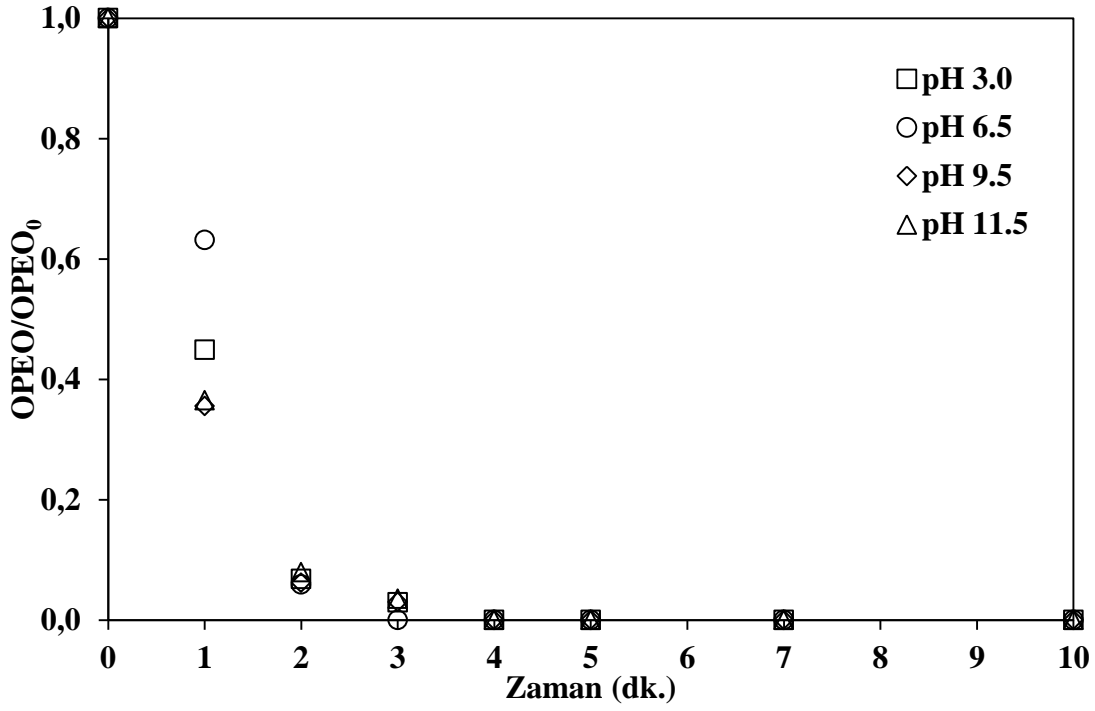


Başlangıç pH'sının PS/UV-C proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacı ile yürütülen deneysel çalışmalarda, 20 mg/L (47 µM) OPEO içeren sulu çözeltilerde farklı pH değerlerinde (pH 3,0, 6,5, 9,0 ve 11,5) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Başlangıç PS konsantrasyonu giriş oksidan konsantrasyonun etkisinin incelendiği kısımdan edinilen bilgilerle OPEO giderimini en iyi şekilde takip edebilmek amacıyla 2,50 mM olarak seçilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde OPEO, TOK, PS ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmektedir.

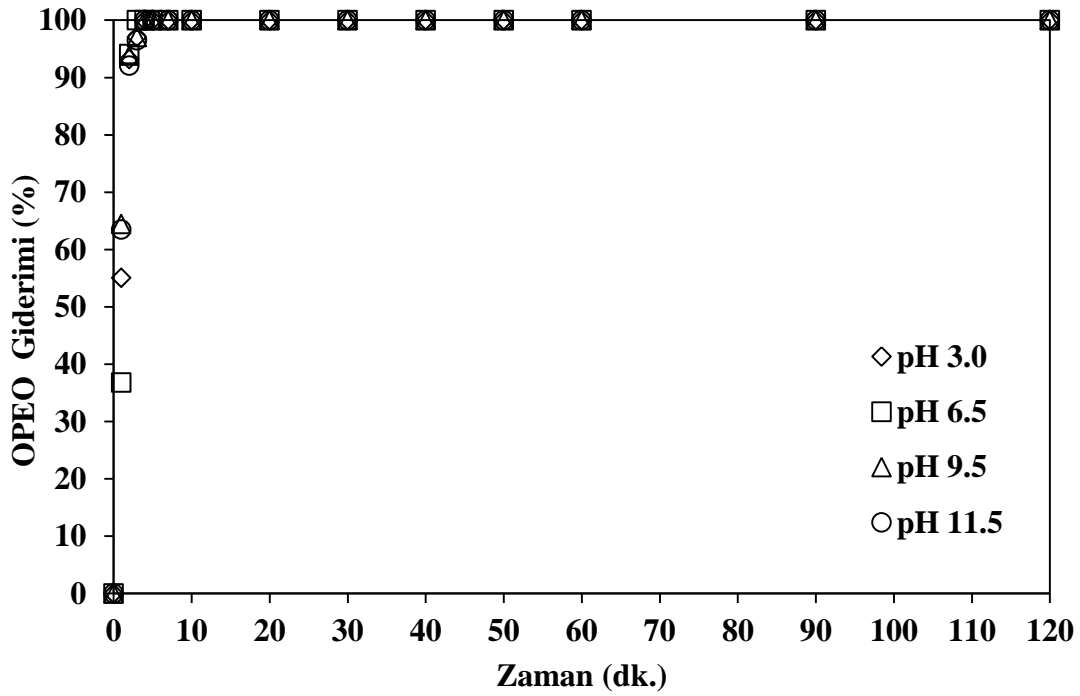
4.1.2.1 OPEO giderimi

Çalışılan bütün pH'larda OPEO 5 dakikadan daha kısa reaksiyon sürelerinde tamamen arıtılmıştır. OPEO 'nun sudan tamamen ayrışması pH 3,0, pH 9,5 ve pH 11,5 için 4 dakika gerçekleşir iken pH 6,5'ta (numune orijinal pH'sı) bu süre 3 dakikadadır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, zamana karşı OPEO konsantrasyonundaki azalmalar ve OPEO giderim verimleri olarak sırası ile Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'de verilmektedir.

Reaksiyon boyunca ≥%90 verimle OPEO'yu sudan uzaklaştırmak için çalışılan tüm pH'larda iki dakika yeterli olmuştur. Bununla birlikte ilerleyen reaksiyon sürelerinde Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'den de görüldüğü gibi çalışılan tüm pH'larda OPEO tamamen giderilmiştir. pH'değişimi çok hızlı bir şekilde gerçekleştiğinden dolayı farklı pH'larda başlayan çalışmalar kısa sürede aynı pH' değerine inmektedir. Bu durumda OPEO gideriminin pH'dan bağımsız ilerlediğini göstermektedir.

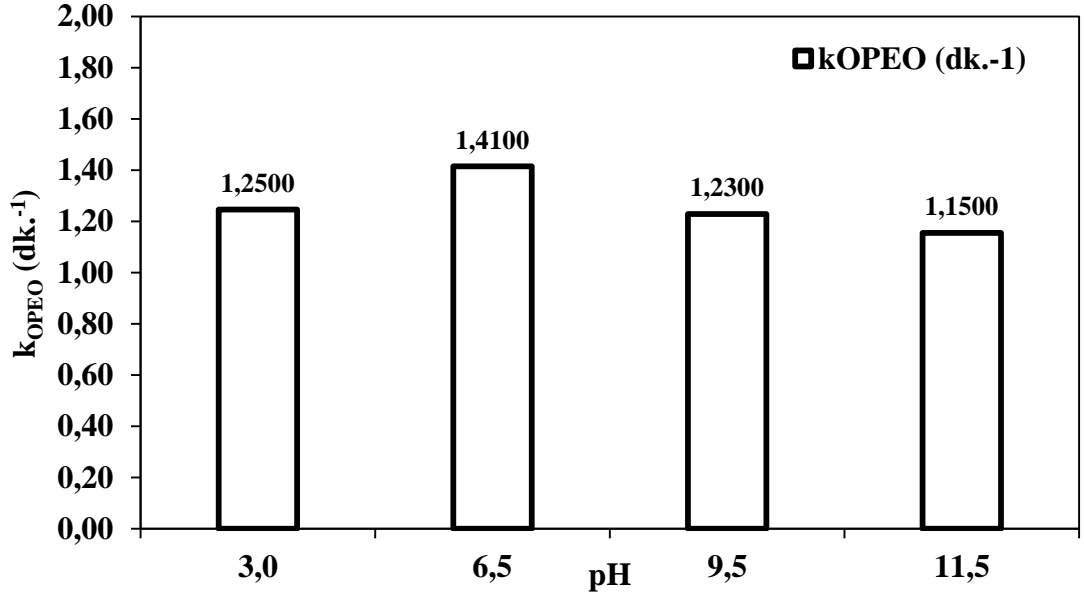


Şekil 4.9: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO azalması üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; PS₀ = 2,50 mM).



Şekil 4.10: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; PS₀ = 2,50 mM).

Başlangıç pH'sının 3,0 ve 9,5 olduğu oksidasyon deneylerinde OPEO giderimi için reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 1,2500 dk⁻¹ ve 1,2300 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.11). Bu değer numune orijinal pH'sı olan 6,5'ta 1,4100 dk⁻¹ çıkmıştır. En yüksek OPEO giderim hız sabiti pH 6,5'ta elde edilmiştir. Bazik pH değerinde (pH = 11,5) yürütülen deneysel çalışmada ise reaksiyon hız sabiti 1,1500 dk⁻¹ olarak hesaplanmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında OPEO çözeltinin orijinal pH'sında (pH = 6,5) daha yüksek hızlarla giderildiği söylenebilmektedir.

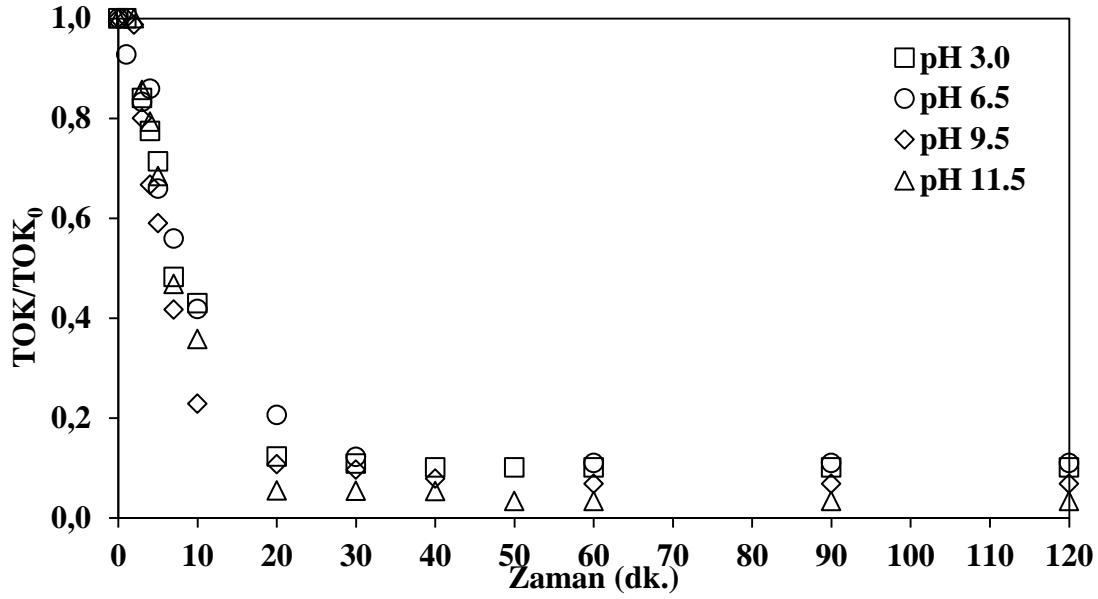


Şekil 4.11: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO_o = 20 mg/L (47µM); TOK_o = 13,6 mg/L; PS_o = 2,50 mM).

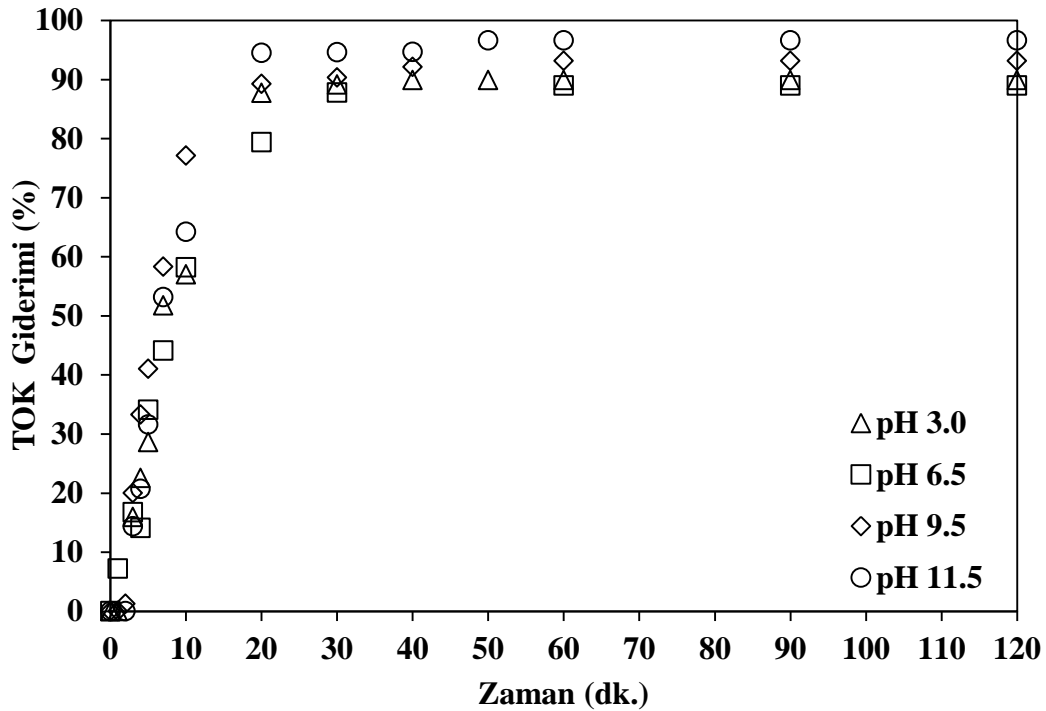
4.1.2.2 TOK giderimi

Başlangıç pH'sının mineralizasyon verimi üzerine etkisinin araştırıldığı PS/UV-C oksidasyon deneylerinde zamana bağlı olarak elde edilen TOK konsantrasyonundaki azalmalar ve TOK giderim verimleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmektedir. Reaksiyonun ilk 10 dakikasında elde edilen TOK giderim verimleri şu şekilde sıralanmaktadır: pH 9,5 (%77) > 11,5 (%64) > pH 6,5 (%58) > pH 3,0 (%57). Şekil 3,95'te de görüldüğü üzere çalışılan pH değerlerinde 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen TOK giderim verimleri bundan sonraki reaksiyon sürelerinde aynı mertebelerde kalmıştır. %100 mineralizasyon çalışılan hiçbir giriş pH'sında elde edilememiştir. Fakat 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 11,5 ve pH 9,5'ta

sırasıyla %97 ve %93 TOK giderim verimi elde edilmiştir. pH 3,0 ve pH 6,5'ta ise yine sırasıyla %90 ve %89'luk TOK giderimleri gözlenmiştir.



Şekil 4.12: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK azalması üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; PS₀ = 2,50 mM).

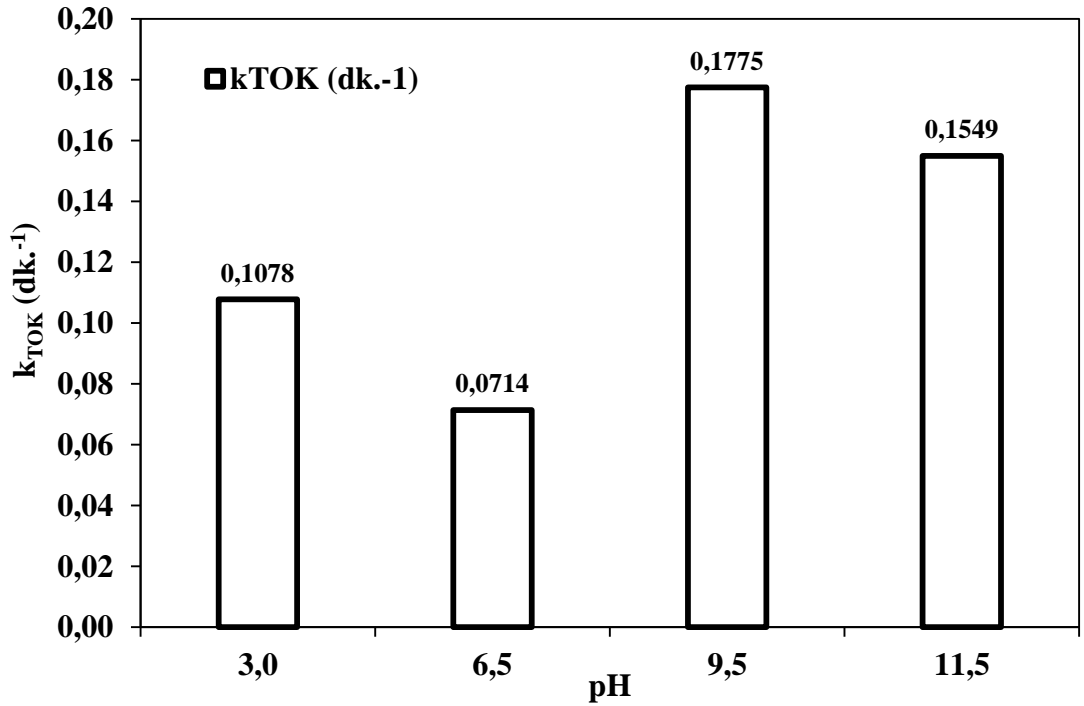


Şekil 4.13: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; PS₀ = 2,50 mM).

Elde edilen bu sonuçlar ışığında reaksiyonun ilk dakikalarında çözelti pH değerinin alkali koşullarda olmasının TOK giderimini hızlandırdığı söylenebilmektedir. Bu TOK giderim verimi farkının bazik pH'larda Denklem 4.1'de verilen reaksiyon uyarınca $SO_4^{\bullet-}$ radikalinin seçici olmayan HO^{\bullet} radikaline dönüşümünden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Genel olarak giriş pH'sının TOK giderimine etkisine bakıldığında tüm giriş pH değerleri için 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ≥ 90 giderim verimleri elde edildiği görülmektedir.

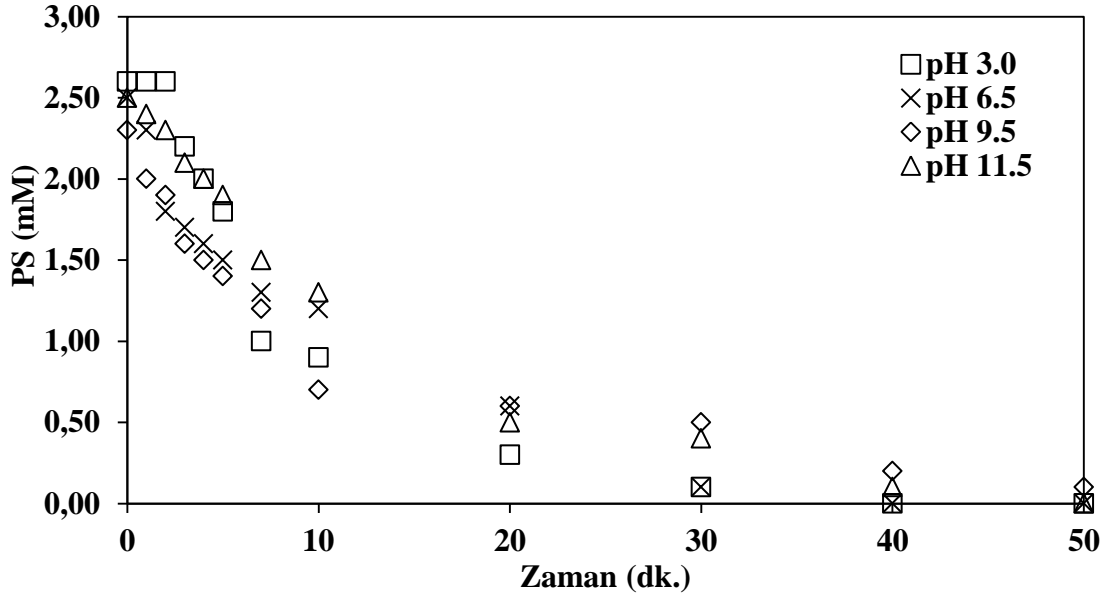
Şekil 4.14'de verilen TOK görünür birinci derece TOK giderim hız sabitleri incelendiğinde TOK giderim hızı bazik pH'larda daha yüksek çıkmıştır. En yüksek TOK giderim hız sabiti pH 9,5'ta $0,1775 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değer pH 11,5'ta $0,1549 \text{ dk}^{-1}$ 'e düşmüştür. Asidik şartlara bakıldığında ise bazik koşullara göre daha düşük TOK giderim hız sabitleri elde edilmiştir. pH 3,0'te $0,1078 \text{ dk}^{-1}$, pH 6,5'de ise en küçük değerini alarak $0,0714 \text{ dk}^{-1}$ bulunmuştur. TOK giderim hız sabitleri için belirlenen bu profilin yukarıda değinildiği gibi $SO_4^{\bullet-}$ radikalinin seçici olmayan HO^{\bullet} radikaline dönüşümünden kaynaklandığı düşünülmektedir.



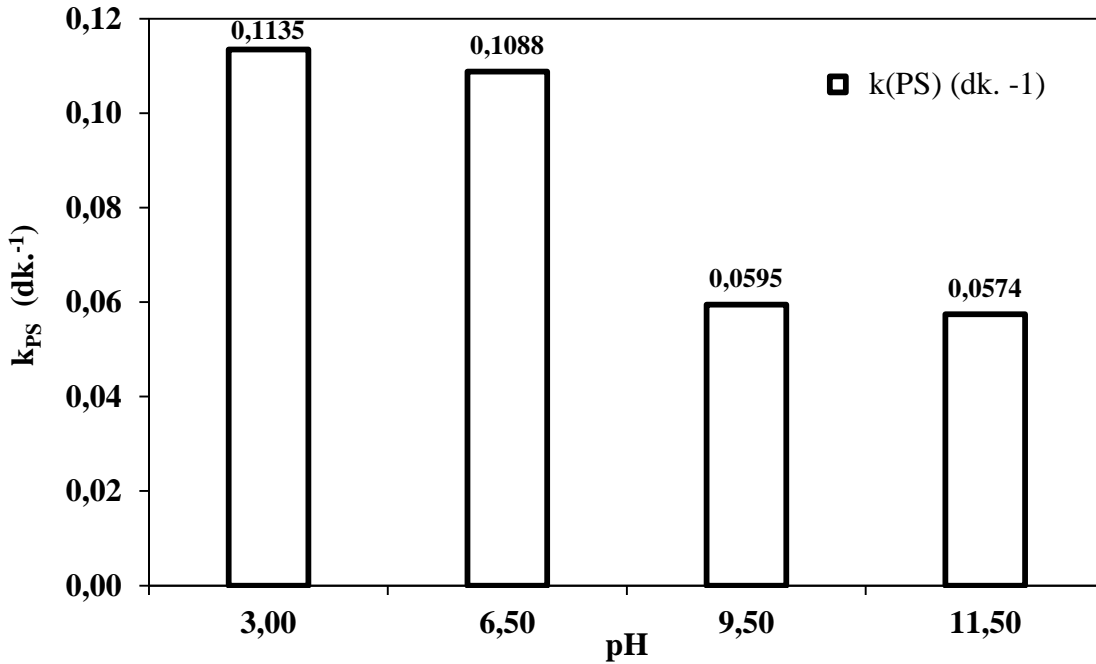
Şekil 4.14: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $PS_o = 2,50 \text{ mM}$).

4.1.2.3 Persulfat tüketimi

Farklı başlangıç pH değerlerinde PS/UV-C prosesi ile yürütülen deneylerde belirli reaksiyon sürelerinde takip edilen PS konsantrasyonlarındaki azalmalar Şekil 4.15’de verilmektedir. PS tüketim hız sabitleri ise Şekil 4.16’da verilmiştir.



Şekil 4.15: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PS konsantrasyonunun PS tüketimi üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L).

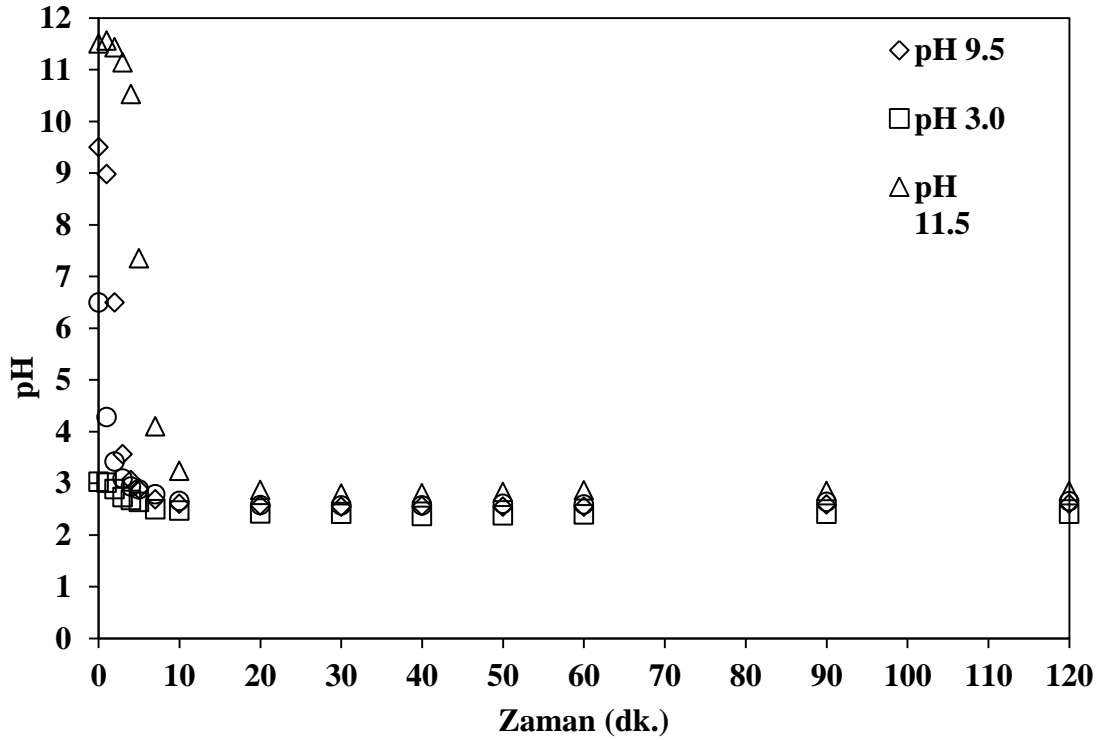


Şekil 4.16: Giriş pH'sının PS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PS tüketim hız sabitlerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L).

Şekillerden de görüldüğü üzere PS tüketim hız sabitleri pH 3,0, pH 6,5, pH 9,5, pH 11,5 için sırasıyla 0,1135 dk⁻¹, 0,1088 dk⁻¹, 0,0595 dk⁻¹ ve 0,0574 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Genel olarak başlangıç pH'sının PS tüketim hızına etkisine bakıldığında, nötral ve asidik pH'larda PS tüketim hızının yaklaşık olarak aynı olduğu, bazik pH'larda ise tüketim hızının düştüğü söylenebilmektedir.

4.1.2.4 pH değişimi

Şekil 4.17'de OPEO giderimine farklı başlangıç pH'ların etkisinin incelendiği deney setlerinde zamana karşı pH değerlerindeki değişimler verilmiştir. Şekil 4.17'de görüldüğü üzere pH 6,5, 9,5 ve 11,5'ta yürütülen oksidasyon deneylerinde reaksiyonun ilk 10 dakikasında çözelti pH değerlerinde belirgin bir düşüş söz konusudur.



Şekil 4.17: OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH'larında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim (OPEO₀ = 20 mg/L; TOK₀ = 13,6 mg/L; PS₀ = 2,50 mM)

Çözeltinin orijinal pH değeri olan 6,5'ta ilk 10 dakika sonunda pH 2,7 değerine düşmüş ve gözlemlenen en düşük pH değeri olan 2,6 reaksiyonun 20. dakikasında elde edilmiş ve takip eden reaksiyon sürelerinde ise sabit kalmıştır. Benzer şekilde pH 9,5'ta ise 10 dakika sonra ölçülen pH 2,6 iken 120 dakika sonuna kadar bu değer

değişmemiştir. Asidik pH (3,0) değerinde yürütülen oksidasyon deneyinde pH değeri ilk 20 dakika içerisinde kademeli olarak 2,4'e düşmüş ve takip eden reaksiyon süresi boyunca değişmemiştir. pH 11,5'ta gerçekleştirilen deneyde ise çözelti pH değerindeki azalmalar 30 dakika boyunca devam etmiş ve 30 dakika sonra pH 2,8 değerini almıştır. Reaksiyon pH değerleri genel olarak çalışılan dört farklı pH içinde 20 dakikadan sonra değişmemiştir.

4.1.2.5 Elektrik enerjisi tüketimleri

PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında farklı başlangıç pH'larının etkisinin incelendiği bu deney setlerinde TOK parametresi için hesaplanan EE/O, EE/M₉₀, EE/M_{OPEO} değerleri Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Çalışılan başlangıç PS konsantrasyonunda (2,50 mM) OPEO giderimleri çok hızlı gerçekleştiği için elektrik enerjisi tüketimleri TOK parametresi dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2'den görülebileceği üzere hesaplanan EE/M₉₀ değerleri pH 3,0 için maksimum değerini almıştır. pH 11,5'a kadar azalan EE/M₉₀ değerleri pH 11,5'ta 0,6 kWsa/g ile minimum değerine ulaşmıştır.

Çizelge 4.2: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri-Başlangıç pH'sı.

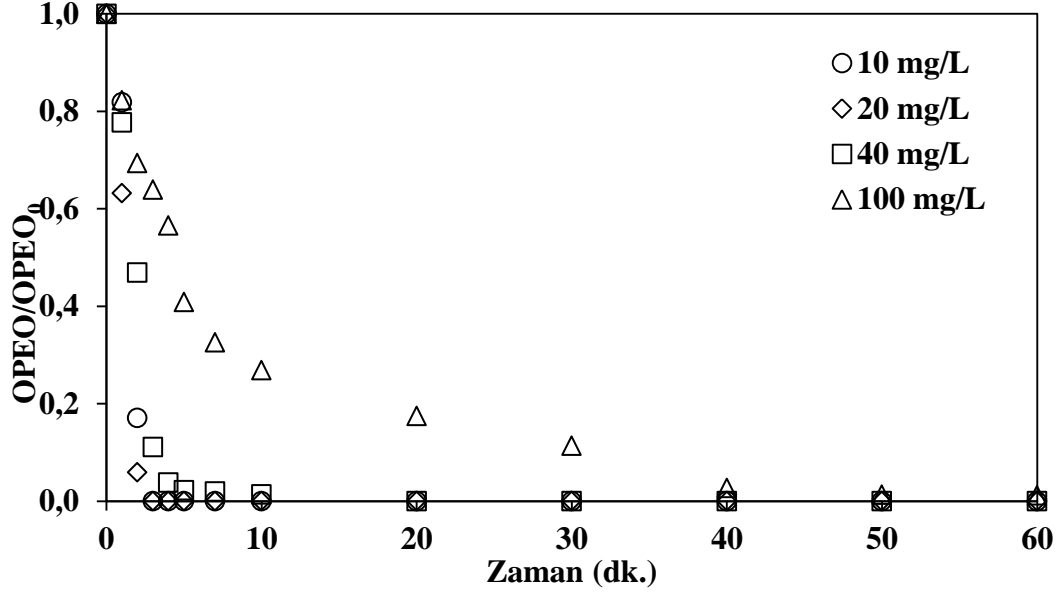
pH	TOK		
	EE/O (kWsa/m ³)	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/M _{OPEO} (kWsa/g)
3,0	7,5	1,3	0,5
6,5	11,0	0,9	0,5
9,5	4,6	1,0	0,4
11,5	5,2	0,6	0,5

4.1.3 Giriş OPEO konsantrasyonunun etkisi

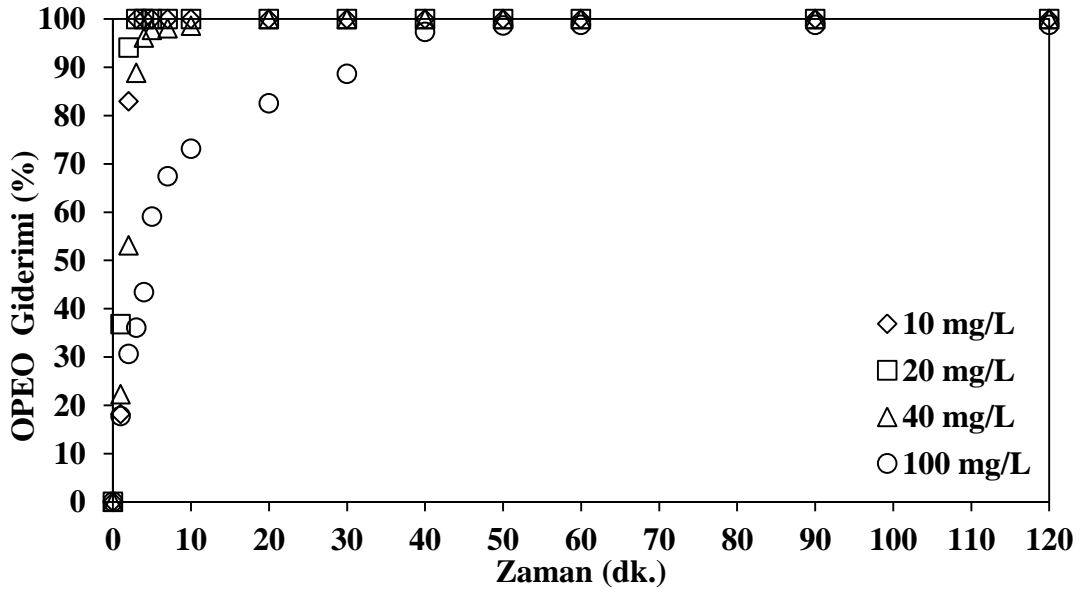
Giriş OPEO konsantrasyonunun proses verimine etkisini belirlemek için, 2,50 mM başlangıç PS konsantrasyonunda, pH 6,5'ta ve 10, 20, 40, 100 mg/L OPEO içeren sulu çözeltilerde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda gerçekleştirilen PS/UV-C oksidasyon deneylerinde OPEO ve TOK parametrelerinin reaksiyon süresine boyunca değişimleri aşağıdaki bölümlerde ayrıntıları ile açıklanmıştır.

4.1.3.1 OPEO giderimi

OPEO'nun PS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile gideriminde giriş OPEO konsantrasyonunun etkisinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen OPEO konsantrasyonlarındaki azalmalar normalize değerler olarak Şekil 4.18'de giderim verimleri olarak da Şekil 4.19'da sunulmaktadır.



Şekil 4.18: PS/UV-C prosesi ile OPEO artımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi (PS = 2,50 mM; pH₀ = 6,5).



Şekil 4.19: PS/UV-C prosesi ile OPEO artımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi (PS = 2,50 mM; pH₀ = 6,5).

Yapılan deneylerde giriş OPEO konsantrasyonunun 10 ve 20 mg/L olduğu durumlarda OPEO gideriminin 3. dakikada %100 olduğu Şekil 4.19'da görülmektedir. 40mg/L giriş OPEO konsantrasyonu için 10 dakikada sonunda %99 OPEO giderim verimi elde edilmiştir. 100 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda ise >%90 OPEO giderim verimi ancak 40 dakikanın sonunda elde edilebilmiş 120 dakika sonunda ise OPEO %99'luk bir oranda giderilmiştir.

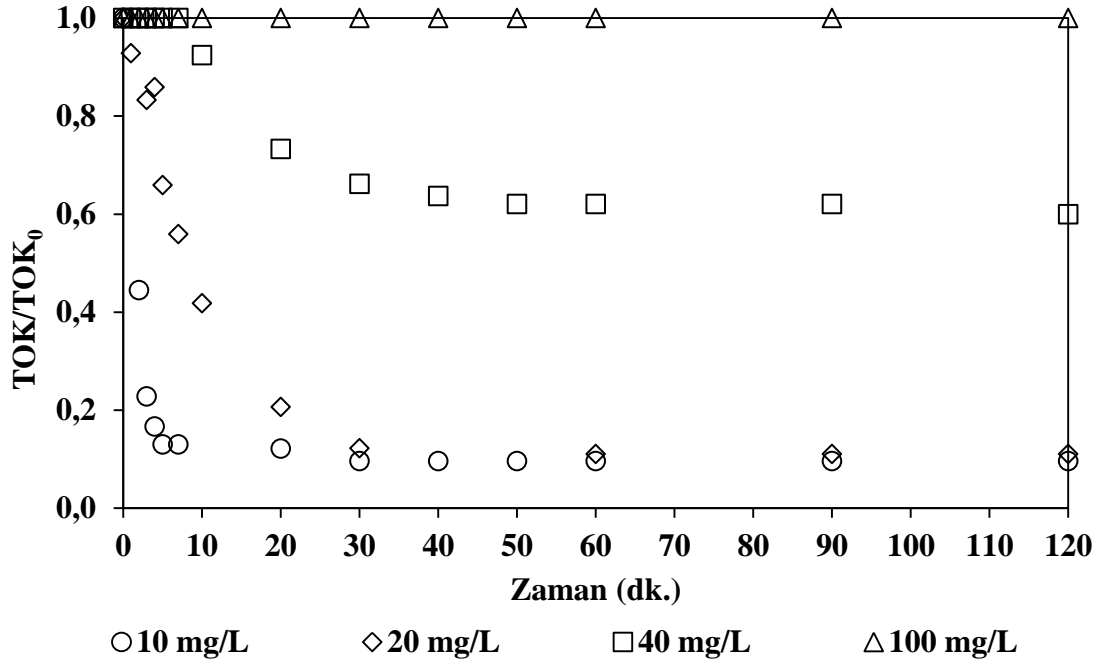
Bu sonuçlar ışığında artan giriş OPEO konsantrasyonu ile OPEO gideriminin olumsuz etkilendiği söylenebilmektedir. Bu olumsuz etki, başlangıç PS konsantrasyonunun sabit kalması nedeni ile, kirleticiyi oksitleyecek radikal miktarının da sabit kalması ile açıklanabilmektedir (Yoon ve diğ., 2012).

10 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda, çalışılan sabit başlangıç PS konsantrasyonunda (2,50 mM) ve pH'da (6,5) gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde OPEO gideriminin çok hızlı gerçekleşmesi nedeni ile OPEO giderim hızı hesaplanamamıştır. 20, 40 ve 100 mg/L giriş OPEO konsantrasyonları için hesaplanan hız sabitleri sırasıyla $1,4143 \text{ dk}^{-1}$, $0,8220 \text{ dk}^{-1}$, $0,1401 \text{ dk}^{-1}$ değerlerini almıştır. Bu değerler incelendiğinde artan giriş OPEO konsantrasyonu ile birlikte OPEO giderimi görünür birinci derece reaksiyon hız sabitlerinin azaldığı görülmektedir.

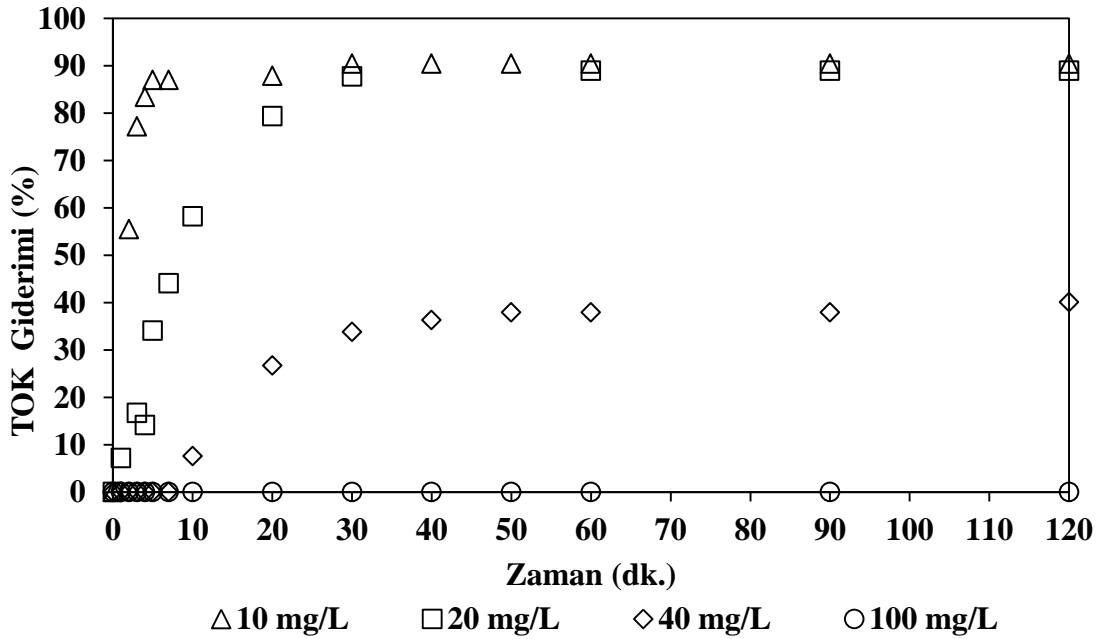
4.1.3.2 TOK giderimi

Giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderimi üzerine etkisinin araştırıldığı PS/UV-C oksidasyon deneylerinde zamana bağlı olarak elde edilen TOK giderimleri incelendiğinde (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21) OPEO giderimine benzer şekilde giriş OPEO konsantrasyonunun artması ile TOK giderim verimlerinde de azalmanın meydana geldiği görülmektedir.

20 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen % 89'luk TOK giderim verimi, giriş OPEO konsantrasyonunun 40 mg/L'ye artırılması ile 120 dakika sonunda % 40'a gerilemiştir. 10 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda ise 30. dakikada %90 giderim verimi elde edilmiş ve kalan reaksiyon süresi boyunca TOK giderim verimi değişmemiştir. Çalışılan diğer giriş OPEO konsantrasyonu olan 100 mg/L'de ise TOK giderimi elde edilememiştir. İlave edilen oksidan ana maddenin oksidasyonu için harcanmış ve oluşan ara ürünler daha fazla mineralize edilemeden ortamda ara ürün olarak kalmışlardır.



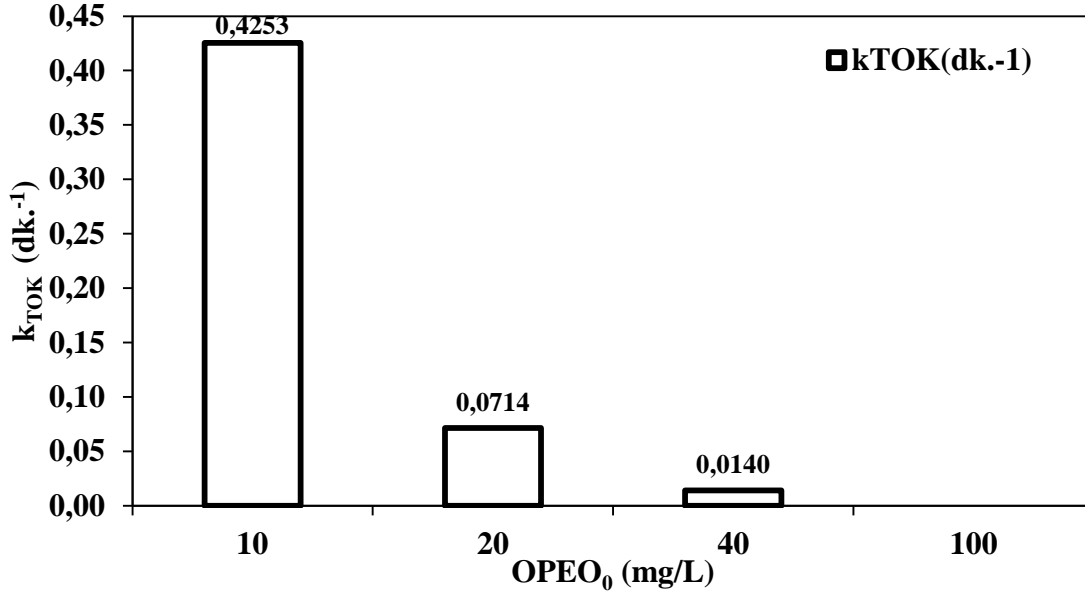
Şekil 4.20: PS/UV-C prosesi ile OPEO artımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi (PS₀ = 2,50 mM; pH₀ = 6,5).



Şekil 4.21: PS/UV-C prosesi ile OPEO artımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi (PS₀ = 2,50 mM; pH₀ = 6,5).

Şekil 4.22’de verilen TOK giderim hız sabitleri incelendiğinde 10 mg/L OPEO konsantrasyonu için en yüksek giderim hızı 0,4253 dk⁻¹ olarak elde edilmiştir. OPEO konsantrasyonunun artması ile TOK giderim hız sabitlerinin de belirgin bir düşüş

gösterdiği söylenebilmektedir. Giriş OPEO konsantrasyonunun 10 mg/L'den 20 mg/L'ye çıkmasıyla giderim hızı sırasıyla 0,0714 dk⁻¹ değerine, 40 mg/L'ye çıkmasıyla da 0,0140 dk⁻¹ değerine düşmektedir. 100 mg/L OPEO için ise TOK giderimi gözlenmediğinden hız sabiti hesaplanamamıştır ve Şekil 4.22'de gösterilememiştir.

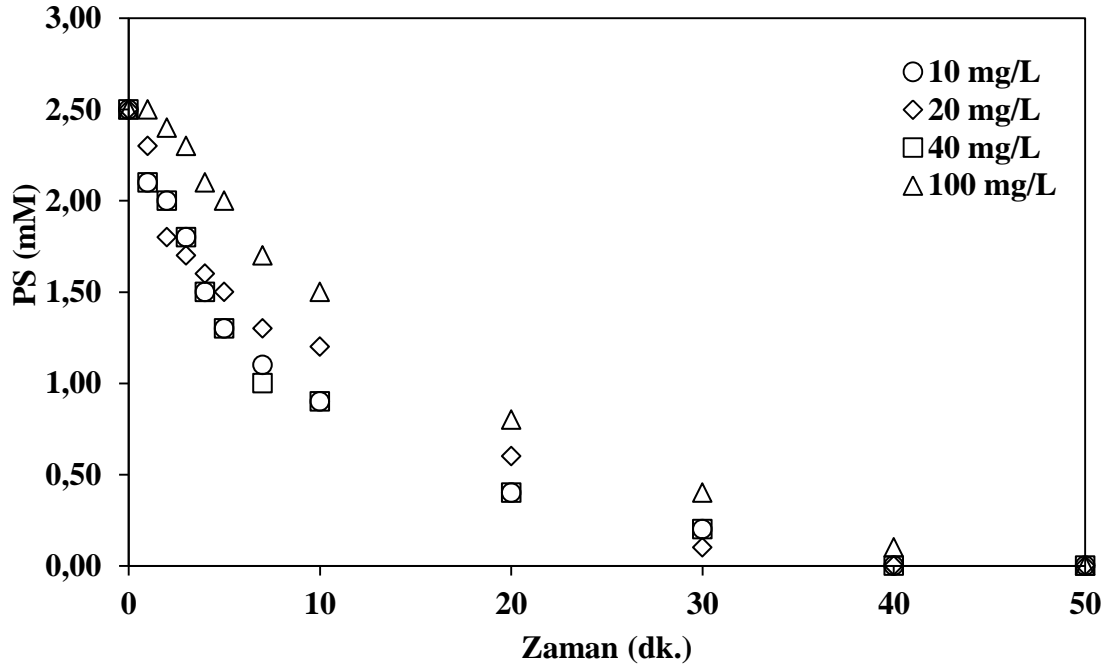


Şekil 4.22: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (PS₀ = 2,50 mM; pH₀ = 6,5)

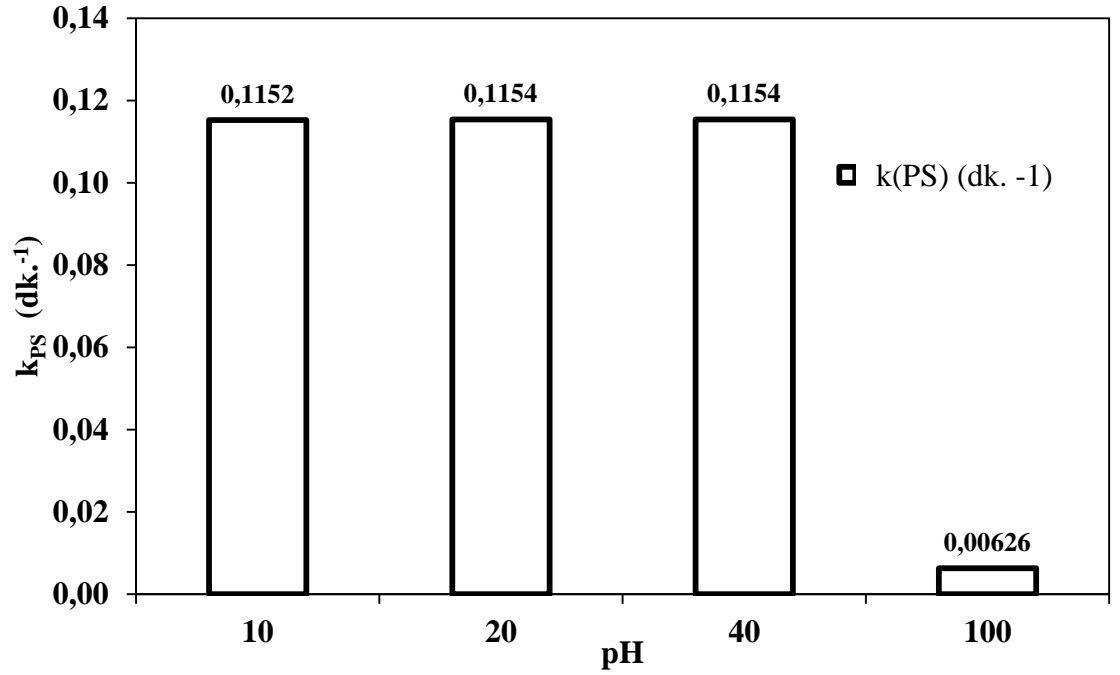
4.1.3.3 Persülfat tüketimi

Şekil 4.23'de PS/UV-C prosesi ile OPEO gideriminde, PS tüketimine değişken giriş OPEO konsantrasyonlarının etkileri gösterilmiştir. Bütün başlangıç OPEO konsantrasyonları için (10, 20, 40, 100 mg/L) PS 30. dakika civarında tükenmiştir. Artan giriş OPEO konsantrasyonu ile PS tüketim hız sabitlerinin 10, 20, 40 mg/L OPEO giriş konsantrasyonları için değişmediği Şekil 4.24'de görülmektedir. Bu üç konsantrasyon için tüketim hızı sırasıyla 0,1152 dk⁻¹, 0,1154 dk⁻¹ ve 0,1154 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Başlangıç OPEO konsantrasyonu 100 mg/L değerine artırıldığında tüketim hızı düşerek 0,0063 dk⁻¹ değerine gerilemektedir. Literatürde 254 nm'de persülfat için molar ekstinksiyon katsayısı 20 M⁻¹cm⁻¹ olarak verilmektedir (Guan ve diğ., 2011). OPEO model kirleticisinin bu çalışma kapsamında 254 nm dalga boyu için belirlenen ekstinksiyon katsayısı ise 413 M⁻¹cm⁻¹ değerindedir. Bu bilgilere dayanarak artan giriş OPEO konsantrasyonu ile PMS tüketim hızlarında meydana gelen bu düşüş, OPEO model kirleticinin artan konsantrasyonlarda daha

fazla UV-C radyasyonunu absorplaması ve bu nedenle PMS'in fotolizini engellenmesi ile açıklanabilmektedir.



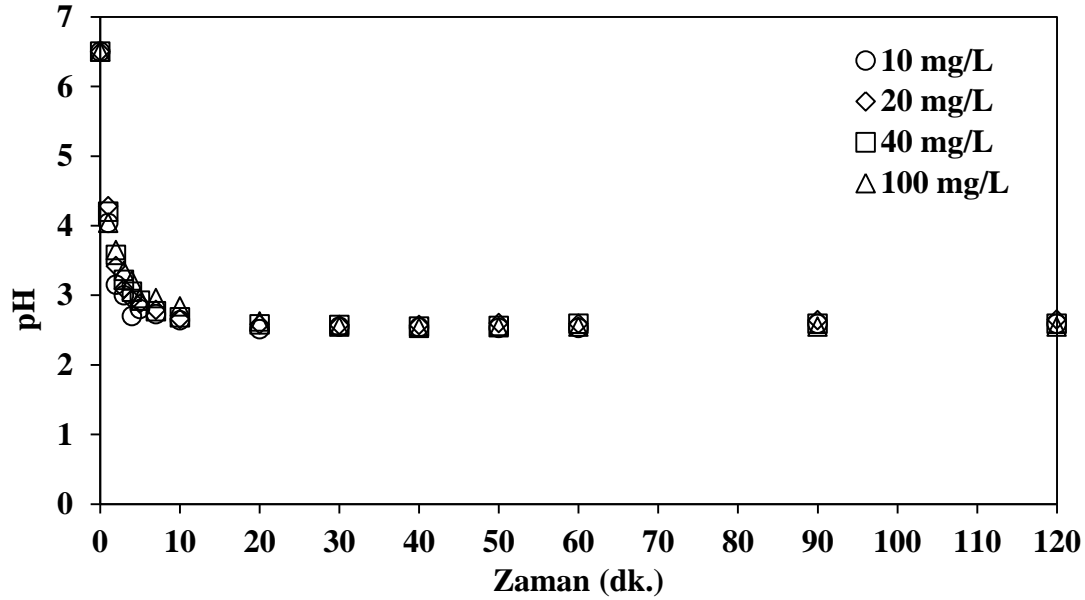
Şekil 4.23: PS/UV-C prosesi ile OPEO artımında başlangıç OPEO konsantrasyonunun PS tüketimi üzerine etkisi ($PS_0 = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$).



Şekil 4.24: Giriş OPEO konsantrasyonunun PS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PS tüketim hız sabitlerine etkisi ($PS_0 = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$)

4.1.3.4 pH değişimi

şekil 4.25’de PS/UV-C prosesi ile OPEO gideriminde, giriş OPEO konsantrasyonlarının pH değişimine etkileri zamana karşı gösterilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca çalışılan tüm koşullarda pH ilk 20 dakikalık reaksiyon süresinde azalış göstermiş ve takip eden reaksiyon sürelerinde değişmeden kalmıştır. 10 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda 10 dakika sonunda elde edilen 2,6 değeri pratik olarak takip eden reaksiyon süresinde sabit kalmıştır. Çalışılan en yüksek giriş OPEO konsantrasyonunda da (100 mg/L) benzer şekilde 10 dakikada ölçülen çözelti pH’sı 2,8’dir ve 60 dakikada bu değer 2,6’ya düşmüş ve 120. dakikaya kadar da değişmeden kalmıştır.



Şekil 4.25: OPEO’nun PS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç OPEO konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim ($PS_0 = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$).

4.1.3.5 Elektrik enerjisi tüketimleri

PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında farklı giriş OPEO konsantrasyonlarının etkisinin incelendiği çalışmalarda TOK parametresi için hesaplanan EE/O ($kWsa/m^3$), EE/M₉₀ ($kWsa/g$) ve EE/M_{OPEO} ($kWsa/g$) değerleri izelge 4.3’de verilmiştir. OPEO’nun %100 ayrışması çok kısa sürelerde gerçekleştiği için OPEO giderim hız sabitleri ve dolayısıyla EE/O ve EE/M değerleri hesaplanamamıştır.

Çizelge 4.3'den de takip edildiği üzere artan giriş OPEO konsantrasyonu ile gerek EE/O, gerekse EE/M₉₀ ve EE/M_{OPEO} değerleri artış göstermektedir.

Çizelge 4.3: PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Giriş OPEO konsantrasyonu.

OPEO konsantrasyonu (mg/L)	TOK		
	EE/O (kWsa/m ³)	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/M _{OPEO} (kWsa/g)
10	1,9	2,5	0,3
20	11,2	10	0,6
40	53,9	***	1,4
100	-*	***	****

* TOK giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

** %90 TOK giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

*** %100 OPEO giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

4.2 Oktilfenol Etoksilat Model Kirleticisinin Peroksimonosülfat (PMS)/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

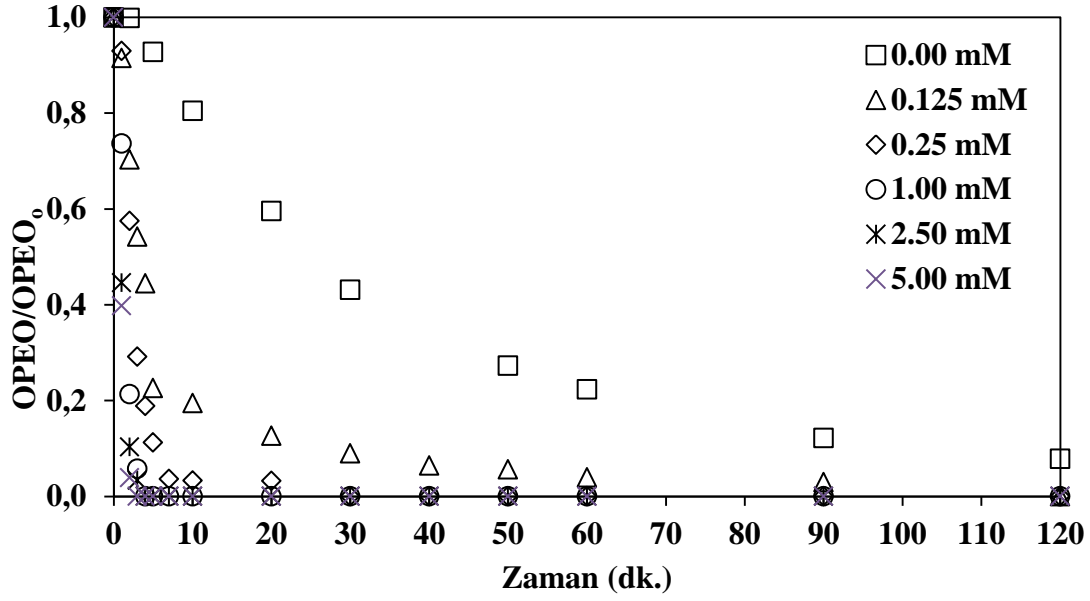
4.2.1 Başlangıç peroksimonosülfat konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç PMS konsantrasyonunun PMS/UV-C prosesine etkisini tespit etmek amacıyla deneysel çalışmalar, 20 mg/L OPEO içeren sulu çözeltilerde, çözeltinin orijinal pH değerinde (6,5) ve 0,125-5,00 mM başlangıç PMS konsantrasyon aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde OPEO, TOK, PMS ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmektedir.

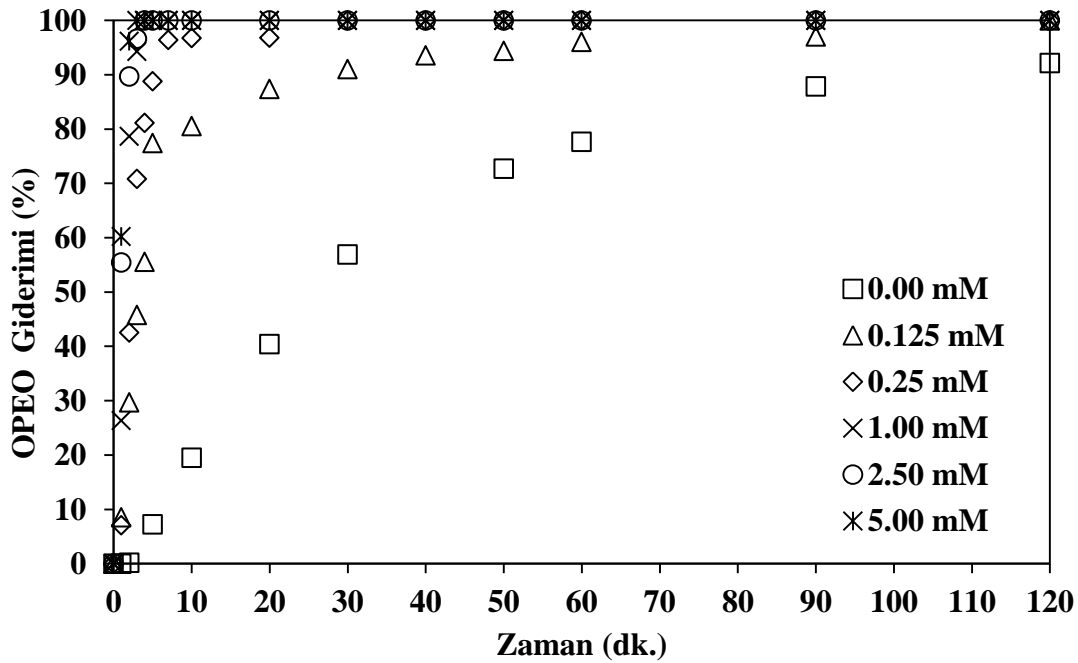
4.2.1.1 OPEO giderimi

OPEO'nun PMS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile gideriminde farklı başlangıç PMS konsantrasyonlarında, proses performanslarının araştırılması amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen OPEO

konsantrasyonundaki azalmalar (normalize değerler olarak) ve giderim verimleri sırası ile Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de gösterilmektedir.

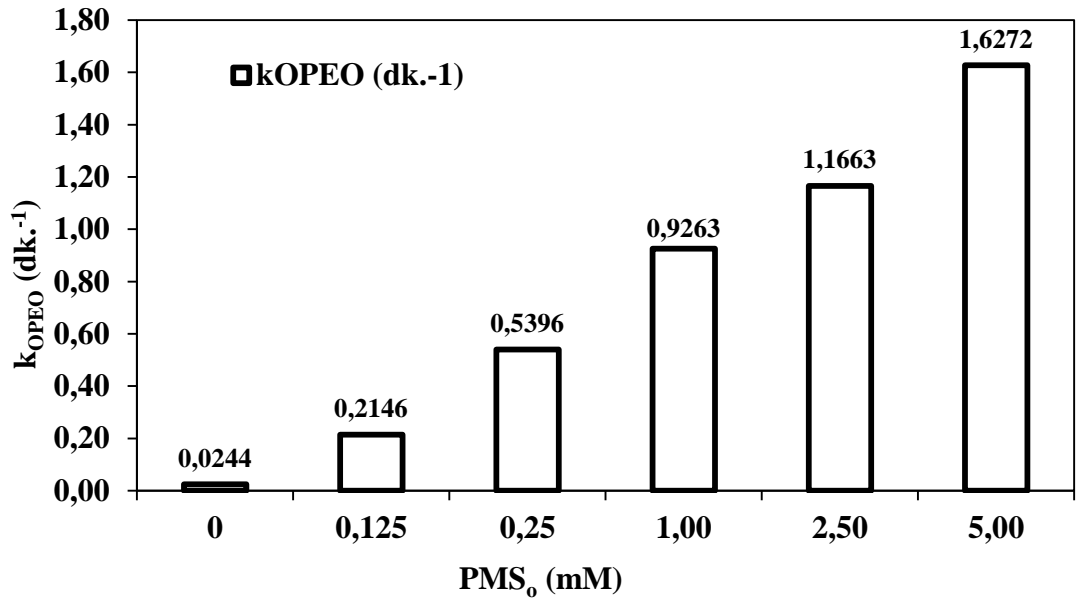


Şekil 4.26: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).



Şekil 4.27: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).

Sadece UV-C fotolizi kullanılarak yürütülen 120 dakikalık reaksiyon süresinde yürütülen kontrol deneyinde OPEO konsantrasyonu %92'lik bir azalma göstermiştir. Sadece PMS (= 5,00 mM) kullanılarak yürütülen kontrol deneyinde ise OPEO ve TOK giderimi sağlanamamıştır. 0,125 mM PMS konsantrasyonunda ise 10 dakikalık reaksiyon süresinde %81'lik OPEO giderim verimi gözlemlenmiş ve OPEO 30. dakikadan sonra %90 oranında giderilerek 120. dakikada sonunda tamamen ayrılmıştır. 0,25, 1,00, 2,50 ve 5,00 mM PMS konsantrasyonlarında ise OPEO'nun sırasıyla 30, 4, 4 ve 3 dakika sonunda tamamen giderildiği kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında OPEO gideriminin başlangıç PMS konsantrasyonunun artışı ile doğru orantılı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. OPEO'nun UV-C fotolizi ve PMS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiyle giderimi, birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır ($dOPEO/dt = -k_{OPEO} \times OPEO$). Sadece UV-C fotolizi (PMS = 0,00 mM) uygulanarak gerçekleştirilen çalışmada OPEO için hesaplanan görünür birinci derece reaksiyon hız sabiti $0,0244 \text{ dk}^{-1}$ değerindedir (Şekil 4.28).



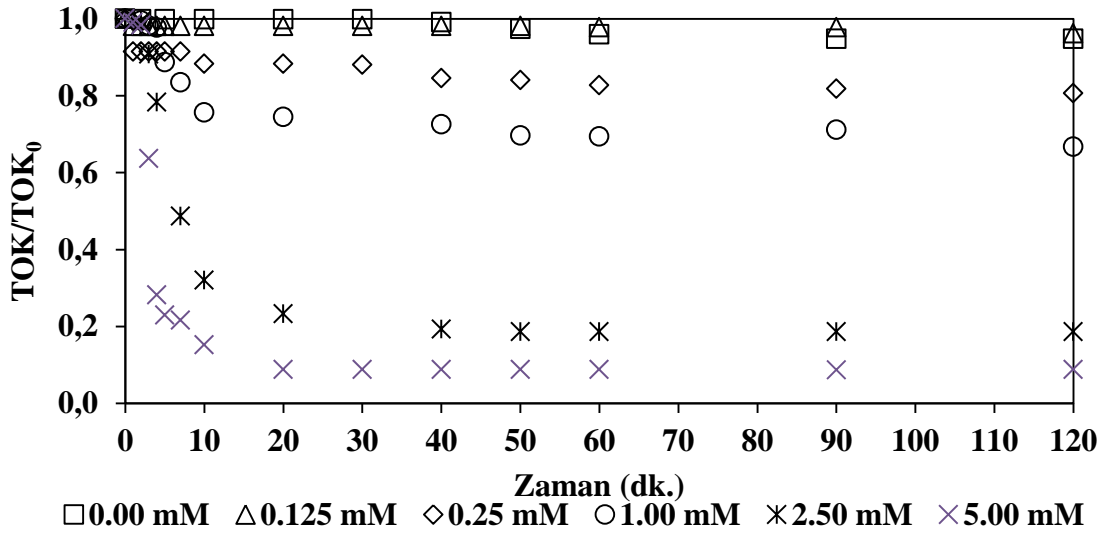
Şekil 4.28: PMS/UV-C prosesi ile OPEO artımında başlangıç PMS

konsantrasyonunun OPEO giderim hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_0 = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $TOK_0 = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_0 = 6,5$).

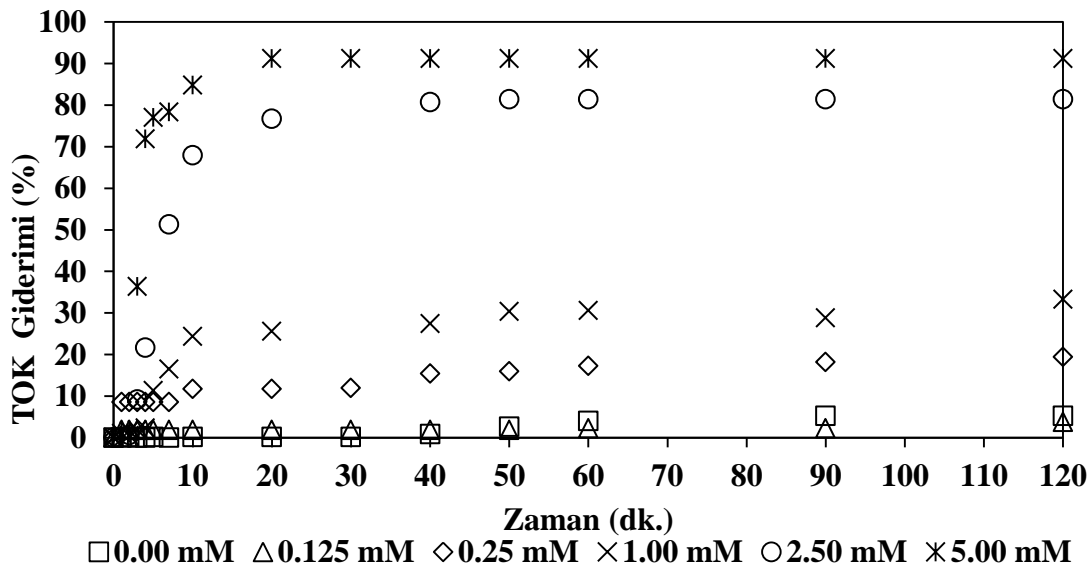
Ortama 0,125 mM PMS ilavesi yapılması durumunda OPEO giderim hız sabiti yaklaşık dokuz kat artış göstermiş ve $0,2146 \text{ dk}^{-1}$ değerine ulaşmıştır. Başlangıç PMS konsantrasyonundaki artışın OPEO giderim hız sabiti üzerindeki arttırıcı etkisi nedeniyle OPEO giderim hız sabiti 5,00 mM PMS konsantrasyonunda en yüksek değerine ($1,6272 \text{ dk}^{-1}$) ulaşmıştır.

4.2.1.2 TOK giderimi

Başlangıç PMS konsantrasyonunun mineralizasyon verimi üzerine etkisinin araştırıldığı PMS/UV-C oksidasyon deneylerinde zamana karşı TOK konsantrasyonundaki azalmalar ve TOK giderim verimleri incelenmiştir (Şekil 4.29 ve Şekil 4.30).



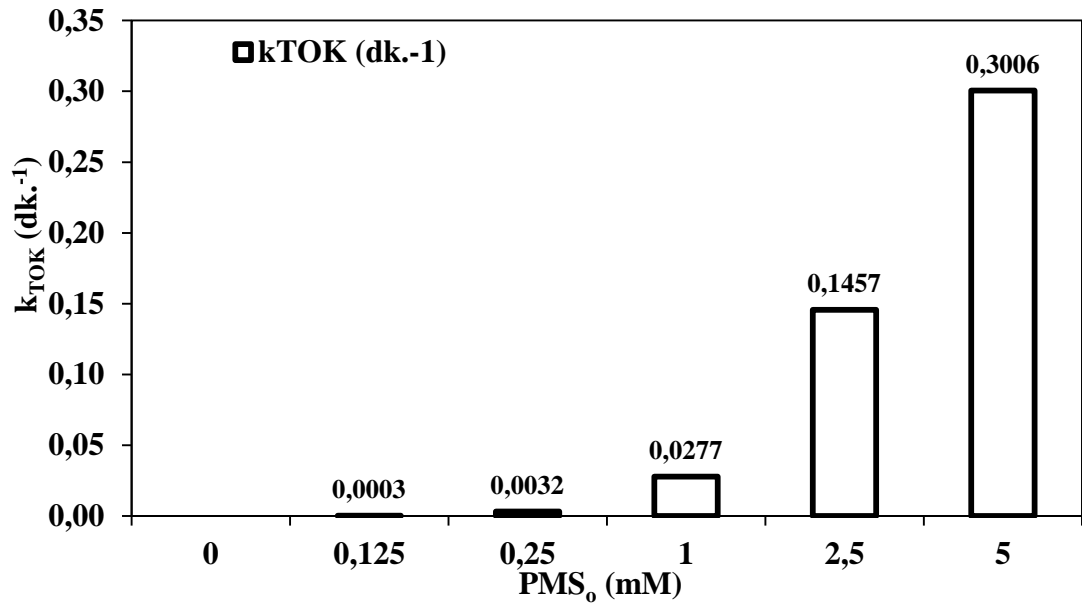
Şekil 4.29: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 15,8 mg/L; pH₀ = 6,5).



Şekil 4.30: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

Şekillerde de görüldüğü gibi artan başlangıç PMS konsantrasyonu ile TOK giderim verimlerinde artış meydana gelmektedir. Sadece UV-C fotolizi (PMS=0,00 mM) ve sadece PMS (PMS = 5,00 mM) kontrol deneylerinde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda, UV-C fotolizi için %5 TOK giderimi elde edilmiş, sadece PMS oksidasyonunda ise TOK giderimi olmamıştır. Başlangıç PMS konsantrasyonunun 0,125 mM olduğu çalışmada 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 4'lük TOK giderim verimi elde edilmiştir. Ortama ilave edilen PMS, OPEO'nun sadece UV-C fotolizine göre çok daha kısa sürede okside olmasına sağlamış fakat oluşan ara ürünlerin nihai mineralizasyonuna yeterli olamamıştır. Başlangıç PMS konsantrasyonunun 1,00 mM olduğu çalışmada ise giderim verimi % 33'e yükselmiştir. Başlangıç PMS konsantrasyonunun 2,50 mM'a arttırıldığı çalışmada 10 dakika sonunda giderim verimi % 68'e ulaşmış ve 120. dakika sonunda %81'lik TOK giderim verimi elde edilmiştir. Çalışılan 5,00 mM PMS konsantrasyonunda ise \geq %90 giderim verimi 20 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir.

TOK giderim hız sabitlerinin çalışılan tüm deneysel koşullar için birinci dereceden kinetik gösterdiği saptanmıştır(Şekil 4.31).



Şekil 4.31: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS

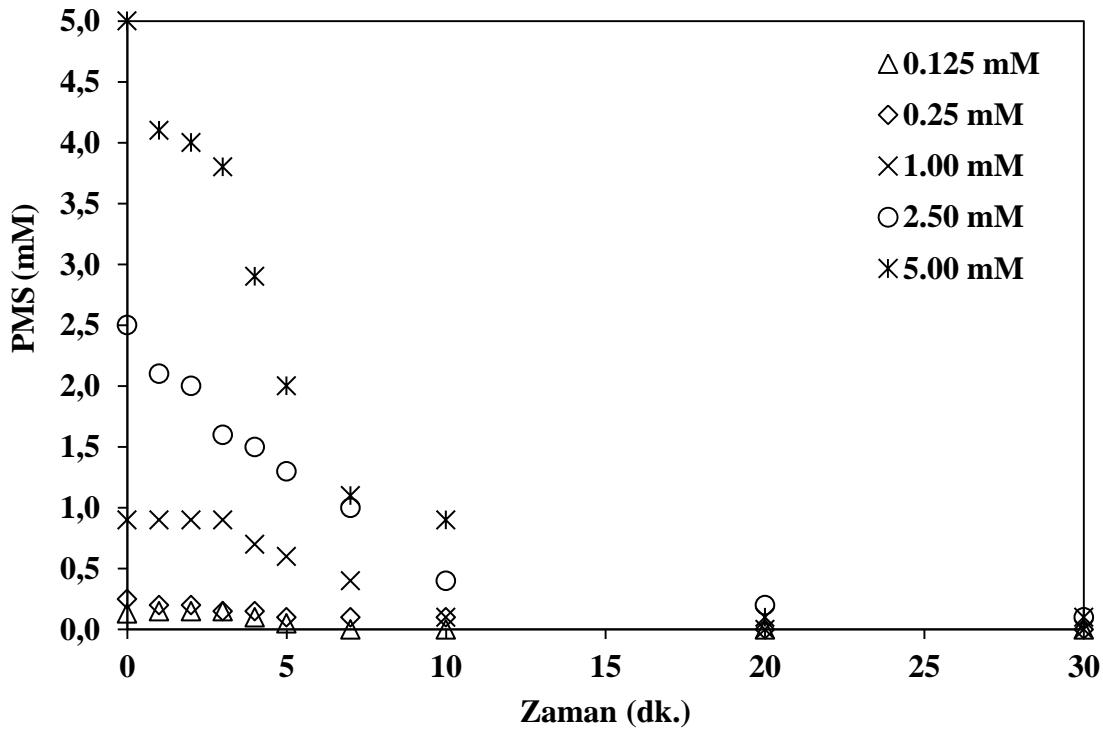
konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 μ M); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

Yapılan çalışma sonucu elde edilen hız sabitleri incelendiğinde artan başlangıç PMS konsantrasyonu ile TOK giderim hız sabitlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir.

Sadece UV-C fotolizi gerçekleştirilen deneysel çalışmada TOK giderim hız sabiti hesaplanamamıştır. Başlangıç PMS konsantrasyonu 0,125 mM için 0,0003 dk⁻¹ iken, konsantrasyon 1,00 mM'a çıkartıldığında hız sabiti yaklaşık 100 kat artarak 0,0032 dk⁻¹ değerini almıştır. TOK giderimi için çalışılan PMS konsantrasyonları içinde elde edilen en yüksek hız sabiti 5,00 mM PMS konsantrasyonu için 0,3006 dk⁻¹ olarak bulunmuştur.

4.2.1.3 Peroksimonosülfat tüketimi

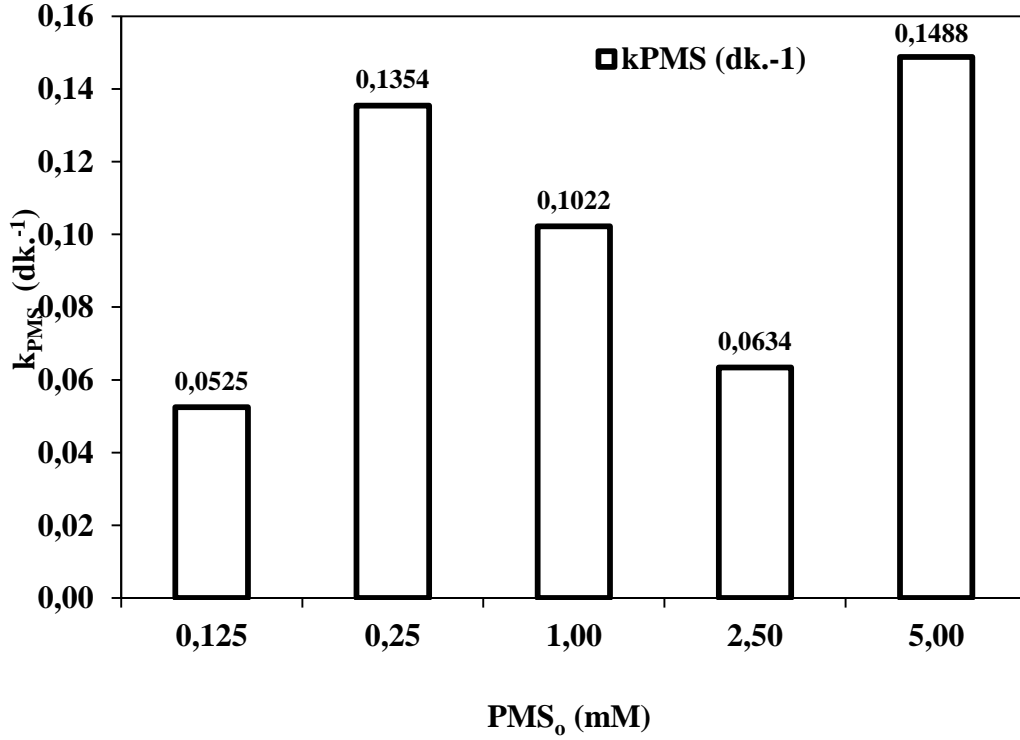
Şekil 4.32'de PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında, PMS tüketimine farklı başlangıç PMS konsantrasyonlarının etkileri gösterilmiştir. Başlangıç PMS konsantrasyonlarının tamamen tükenme sürelerinin artan konsantrasyonla arttığı Şekil 4.32'de net olarak görülmektedir. 0,125 mM başlangıç PMS konsantrasyonu reaksiyonun 7. dakikasında tamamen tükenmiştir. Bu süre 0,25 ve 1,00 mM PMS konsantrasyonları için 20 dakika iken 2,50 ve 5,00 mM başlangıç PMS konsantrasyonları için 40 dakikaya çıkmıştır. Bu reaksiyon sürelerinden sonra TOK giderimleri de yavaşlamış ve hatta durmuştur (bkz. Şekil 4.29 ve Şekil 4.30).



Şekil 4.32: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç PMS konsantrasyonunun PMS tüketimi üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

OPEO model kirleticisinin PMS/UV-C prosesi ile arıtımında PMS, birinci dereceden kinetik ile tüketilmektedir (Şekil 4.33).

Çalışma kapsamında hesaplanana PMS tüketim hız sabitleri belirli bir profile uymamaktadır. Elde edilen en yüksek PMS tüketim hız sabiti 5,00 mM PMS konsantrasyonunda 0,1488 dk⁻¹ değerini almaktadır.



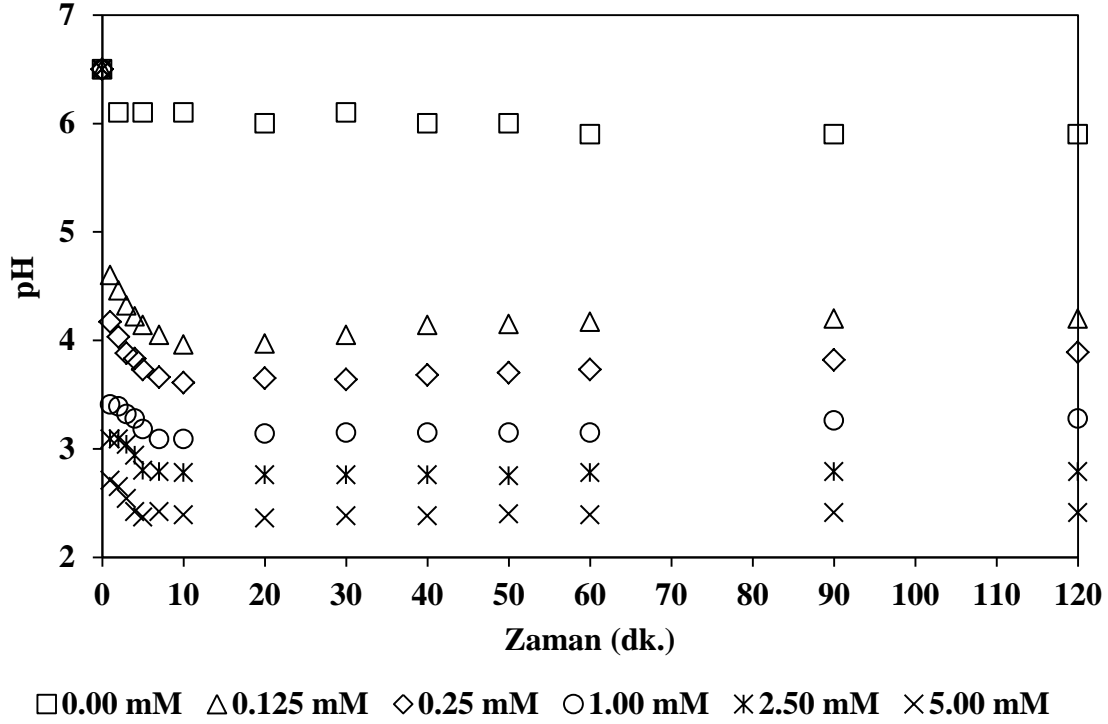
Şekil 4.33: Başlangıç PMS konsantrasyonunun PMS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PMS tüketimi hız sabitlerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

4.2.1.4 pH değişimi

Başlangıç PMS konsantrasyonunun OPEO giderimine etkisinin araştırıldığı PMS/UV-C oksidasyon deneylerinde, zamana bağlı olarak, reaksiyon orijinal pH (6,5) değerlerinin ilk 10 dakikada organik asit oluşumu ve birikimi nedeniyle azalma gösterdiği 10 dakikanın sonundan itibaren mineralizasyonun başlaması ve oluşan karbon dioksitin ortamdan ayrılması (reaksiyon ortamında karışım/sirkülasyon sırasında kısmen havaya süpürülmesi) nedeniyle bir miktar arttığı ve sonrasında yaklaşık olarak aynı değerlerde kaldığı gözlemlenmektedir. (Şekil 4.34).

Minimum PMS dozu olan 0,125 mM için pH ilk 10 dakikada 4,0'a düşmüş ve kalan reaksiyon süresi boyunca bir miktar artarak 120 dakika sonunda 4,2'ye çıkmıştır.

5,00 mM PMS dozunda ise 10. dakikada 2,4'e düşen pH reaksiyonun bitirildiği 120 dakika sonunda kadar değişmeden kalmıştır. Genel olarak bakıldığında ise çalışılan tüm başlangıç PMS konsantrasyonlarında yukarıda da bahsedildiği gibi ilk 10 dakikadan sonra belirgin bir pH değişimi olmamıştır. Fakat reaksiyonun ilk 10 dakikası içindeki pH'daki azalmada ilave edilen PMS'in artışıyla orantılı olarak artmıştır.



Şekil 4.34: OPEO model kirleticisinin PMS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç PMS konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

4.2.1.5 Elektrik enerjisi tüketimleri

PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında farklı başlangıç PMS konsantrasyonlarının etkisinin incelendiği çalışmalarda OPEO ve TOK parametresi için hesaplanan EE/O (kWsa/m³), EE/M₉₀ (kWsa/g) ve EE/M_{OPEO} (kWsa/g) değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. OPEO'nun %100 ayrışması çok kısa sürelerde gerçekleştiği için OPEO giderim hız sabitleri ve dolayısıyla EE/O değerleri hesaplanamamıştır. Çizelge 4.4'de da açıkça görüldüğü gibi başlangıç oksidan konsantrasyonunun artışı ile EE/O, EE/M₉₀ ve EE/M_{OPEO} değerlerinde azalma gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.4: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç PMS konsantrasyonu.

PMS konsantrasyonu (mM)	OPEO	TOK		
	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/O (kWsa/m ³)	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/M _{OPEO} (kWsa/g)
0,00	2,5	808,4	_*	_**
0,125	0,6	2695	_*	102,7
0,25	0,1	253	_*	6,7
1,00	0,1	29,2	_*	5,0
2,50	0,1	5,5	1,4	0,5
5,00	0,1	2,7	0,6	0,2

* %90 TOK giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

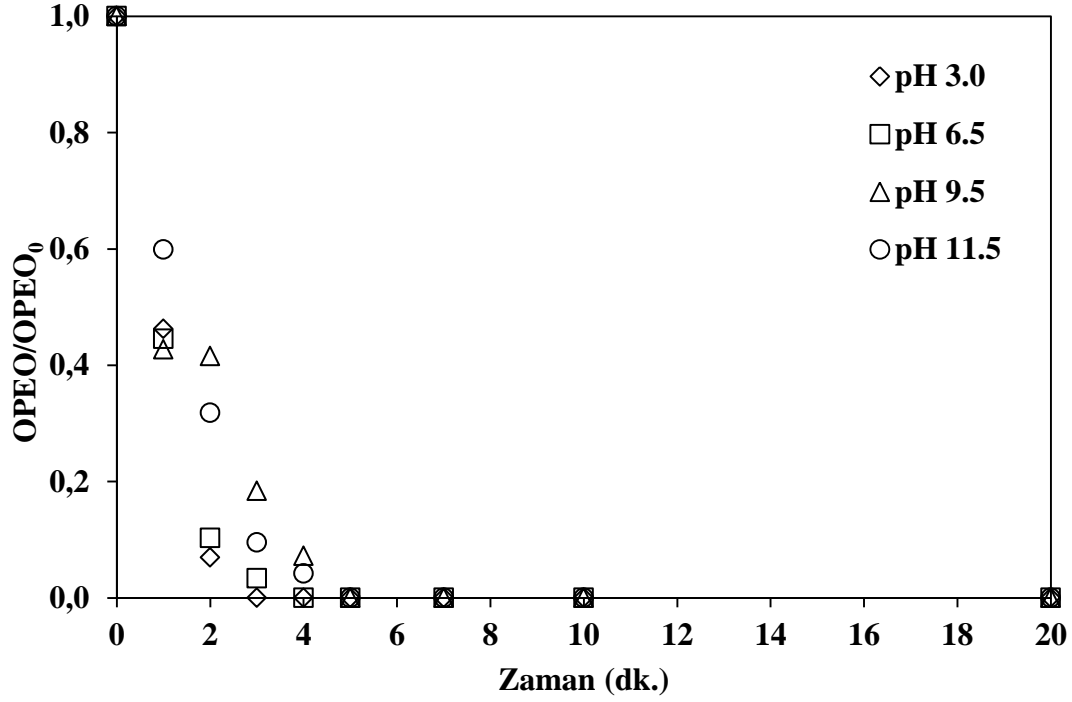
** %100 OPEO giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

4.2.2 Başlangıç pH sınır ekisi

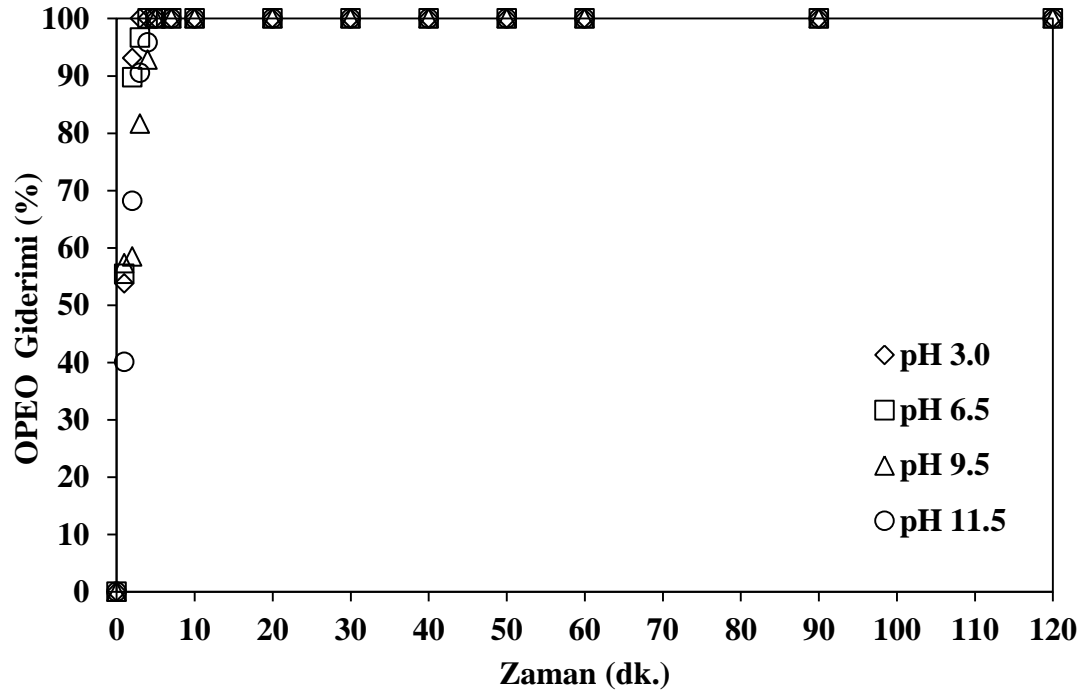
Başlangıç pH'sının PMS/UV-C proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacı ile yürütülen deneysel çalışmalarda, 20 mg/L (47 µM) OPEO içeren sulu çözeltilerde, başlangıç PMS konsantrasyonu 2,50 mM olarak seçilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca belirli zaman aralıklarında (0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 dk.) alınan numunelerde OPEO, TOK, PMS ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmektedir.

4.2.2.1 OPEO giderimi

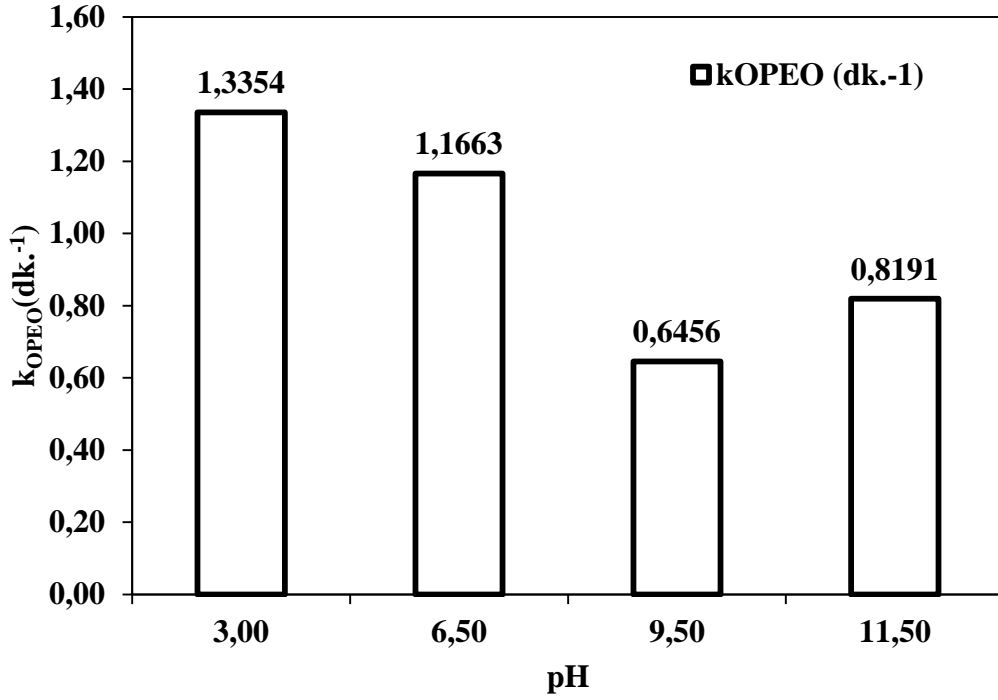
Reaksiyon pH'sının OPEO'nun PMS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile 2,50 mM başlangıç PMS konsantrasyonu kullanılarak arıtımında OPEO model kirleticisinin giderimi üzerine etkisi gözlemlenmektedir. Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'dan da görüldüğü üzere tüm başlangıç pH'larında OPEO 5 dakikadan daha kısa reaksiyon sürelerinde tamamen giderilmiş olduğu görülmektedir. Bu durumunda OPEO gideriminin pH değişiminden bağımsız olduğu görülmektedir.



Şekil 4.35: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO azalması üzerine etkisi ($OPEO_o = 20$ mg/L ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6$ mg/L; $PMS_o = 2,50$ mM).



Şekil 4.36: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20$ mg/L ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6$ mg/L; $PMS_o = 2,50$ mM).



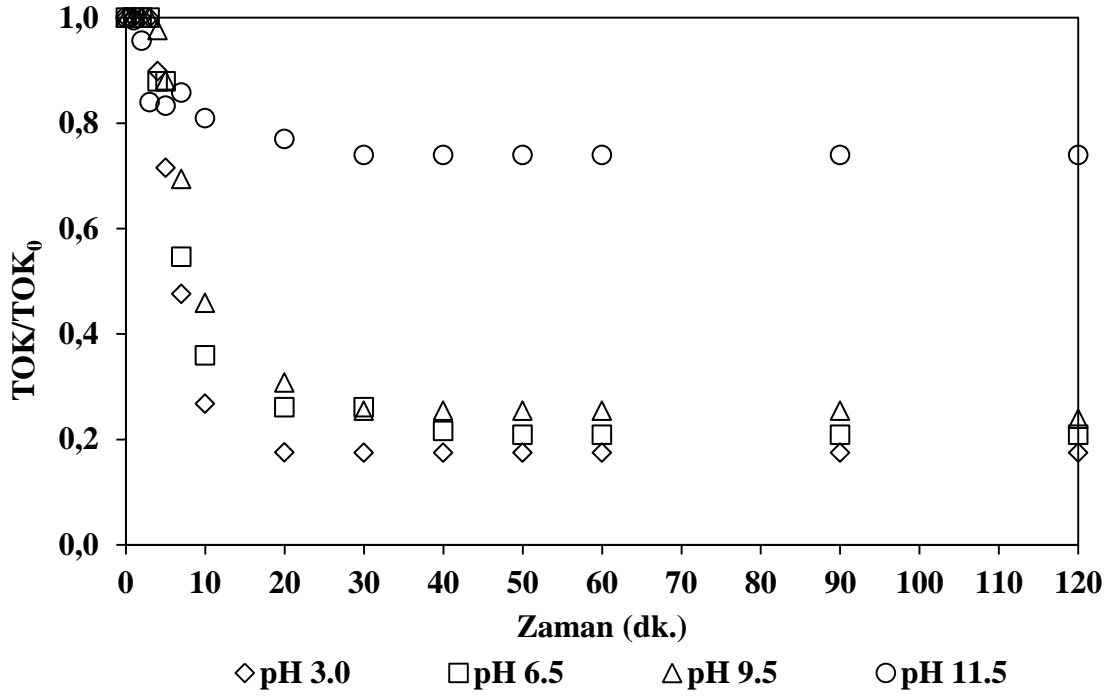
Şekil 4.37: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20 \text{ mg/L}$ ($47\mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6 \text{ mg/L}$; $pH_o = 6,5$).

OPEO'nun UV-C fotolizi ve PMS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiyle giderimi, birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır ($dOPEO/dt = -k_{OPEO} \times OPEO$). Başlangıç pH değerinin 6,5 olması durumunda OPEO giderim hız sabiti $1,1663 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanamamıştır.

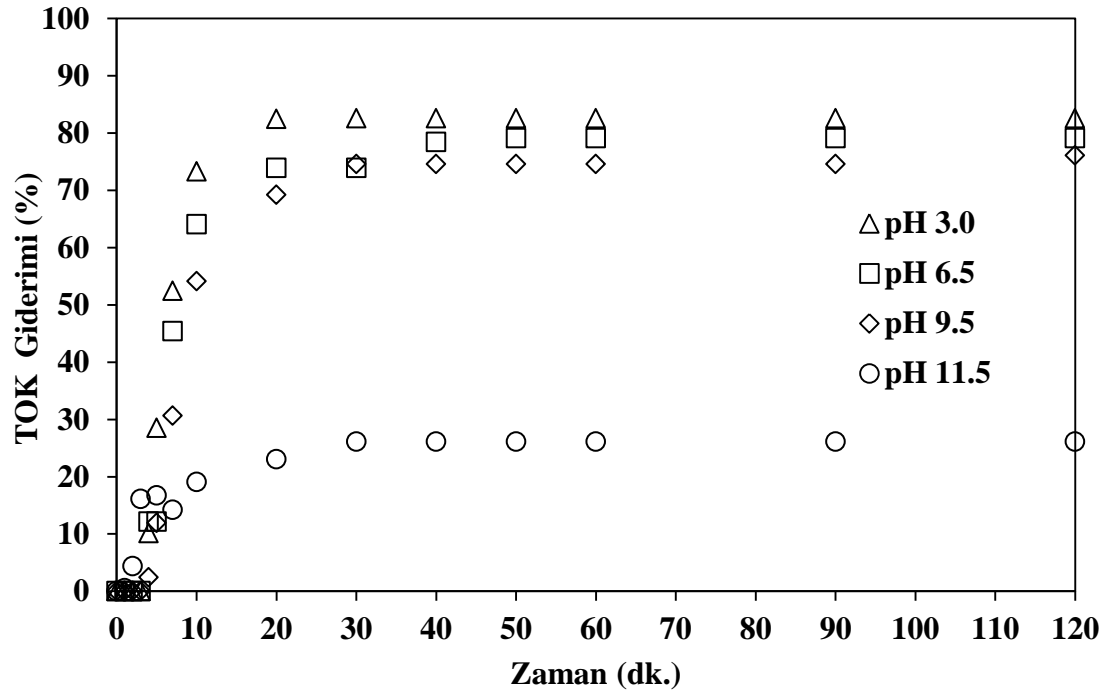
4.2.2.2 TOK giderimi

Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'de başlangıç pH'sının TOK giderimi mineralizasyon verimi üzerine etkisinin araştırıldığı PMS/UV-C oksidasyon deneylerinde zamana bağlı olarak elde edilen TOK azalmalar ve % TOK giderim verimleri gösterilmektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere 3,0, 6,5, 9,5 ve 11,5 pH değerlerinde gerçekleştirilen deneylerin TOK değerleri 30. dakikaya kadar düşüş göstererek sırasıyla %83, %75, %75 ve %26 değerinde giderildiği, daha sonra ise reaksiyon sonuna kadar yaklaşık olarak aynı değerlerde kaldığı gözlemlenmiştir.

Şekilden, PMS/UV-C prosesi ile TOK gideriminin asidik koşullarda daha yüksek verimlerle gerçekleştiği artan pH değerleri ile giderim verimlerinin düştüğü görülmektedir.

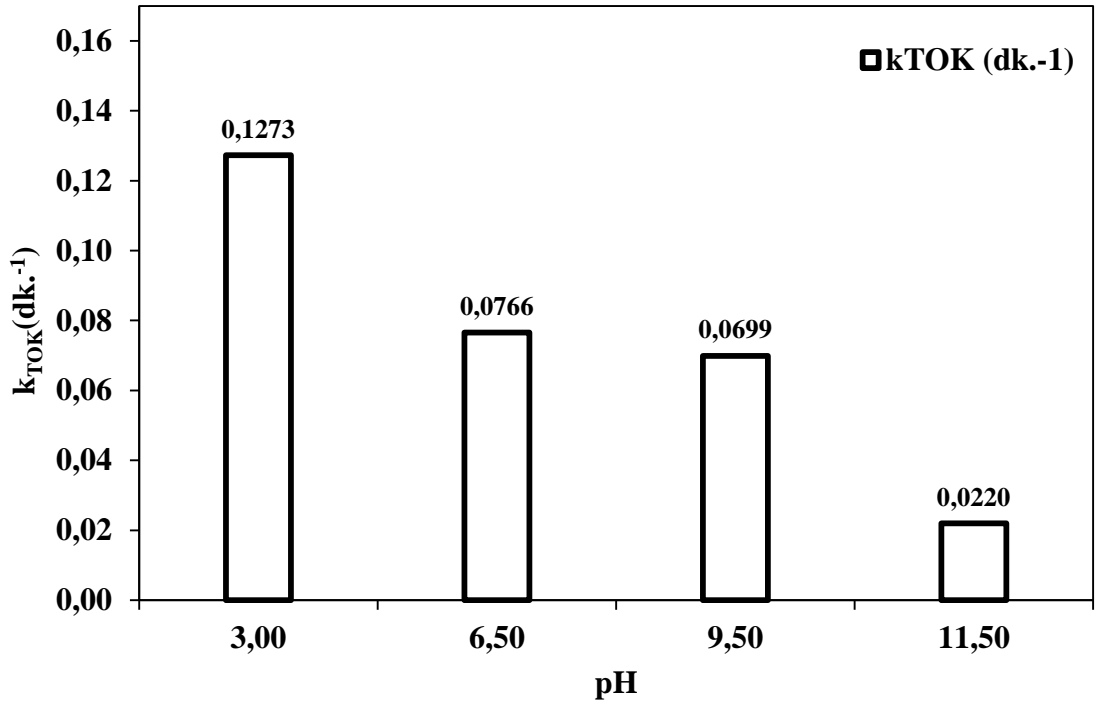


Şekil 4.38: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK azalması üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; PMS₀ = 2,50 mM).



Şekil 4.39: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

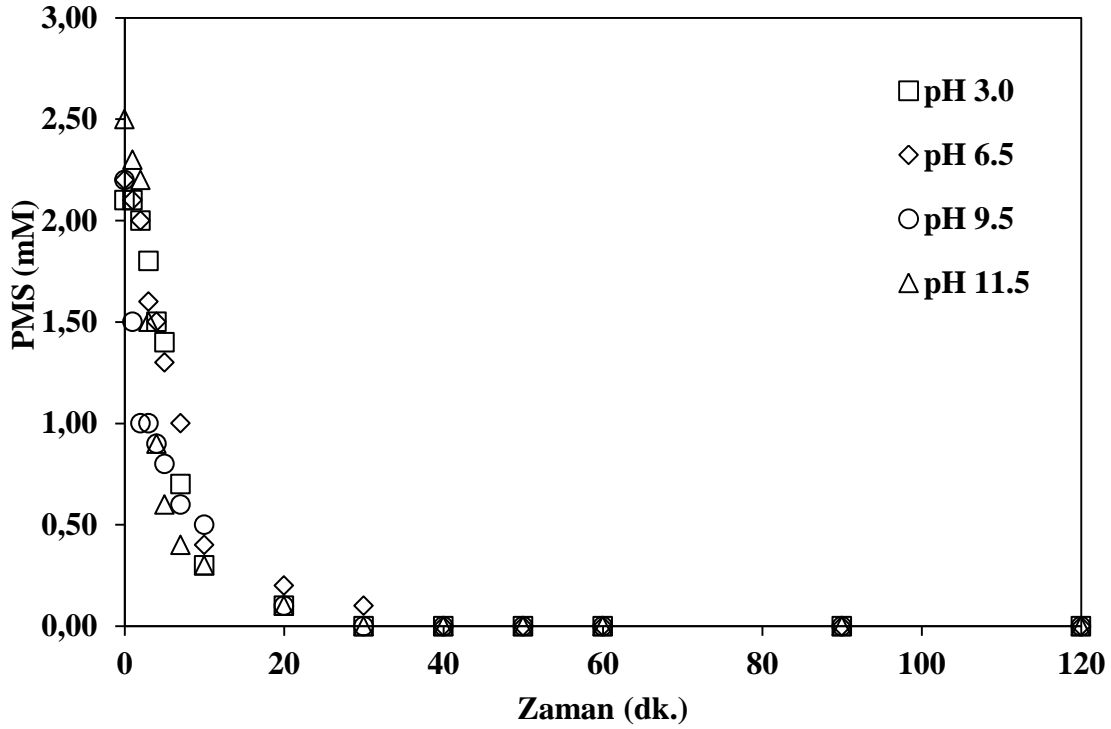
OPEO'nun PMS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleriyle arıtımında TOK giderimleri, birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır ($dTOK/dt = -k_{TOK} \times TOK$). Farklı başlangıç pH değerleri için hesaplanan görünür birinci derece TOK giderim hız katsayıları Şekil 4.40'de verilmiştir. Şekil 4.40'de verilen reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde TOK giderimi için çalışılan farklı başlangıç pH değerleri içinde elde edilen en yüksek hız sabiti pH 3,0'te 0,1273 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Artan pH ile TOK giderim hız sabitleri azalmış, pH 11,5'a yükseltildiğinde ise görünür birinci derece TOK giderim hız sabiti yaklaşık 6 kat azalarak 0,0220 dk⁻¹ değerini almıştır.



Şekil 4.40: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6mg/L; PMS₀ = 2,50 mM).

4.2.2.3 Peroksimonosülfat tüketimi

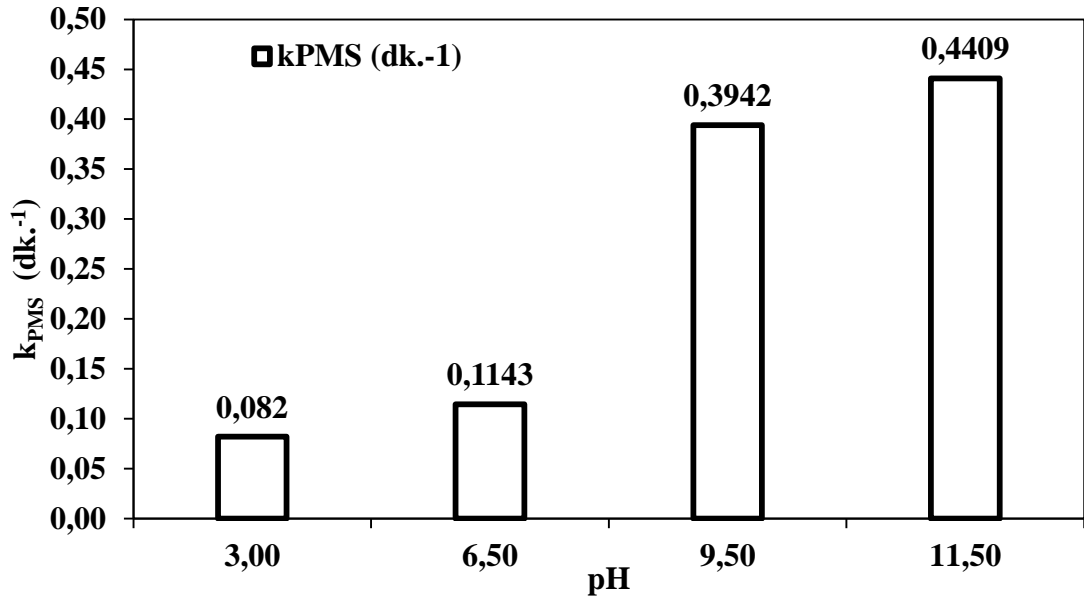
Başlangıç pH'sının OPEO model kirleticisinin PMS/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda, PMS tüketimine etkisi Şekil 4.41'da vermektedir. Yapılan çalışmada pH 3,0, 9,5 11,5 değerlerinde 2,50 mM konsantrasyonunda ilave edilen PMS'nin 30. dakikada tükendiği görülmüştür. pH 6,5'ta ise oksidan 40 dakika sonunda tamamen bitmiştir. PMS'nin tükenmesinden sonra TOK giderimlerinin de azaldığı ve hatta durduğu gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 4.38 ve Şekil 4.39).



Şekil 4.41: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının PMS tüketimi üzerine etkisi (OPEO_o = 20 mg/L (47 µM); TOK_o = 13,6 mg/L; PMS_o = 2,50 mM).

Asidik ve nötral pH değerlerinde ($\text{pH} \leq 8,0$) PMS UV-C fotolizi ile tüketilmekte ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve HO^{\bullet} radikallerini oluşturmaktadır (Guan ve diğ., 2011). Bazik pH değerlerinde ise PMS, HO^{\bullet} radikali ile de reaksiyona girerek tüketilmektedir (Guan ve diğ., 2011). Özellikle reaksiyon pH'sının $\geq 11,0$ olduğu durumlarda PMS'nin bozunması artan OH^- konsantrasyonuna bağlı olarak yüksek miktarlarda oluşan HO^{\bullet} radikalleri Denklem 4.3 nedeni ile artmaktadır. Bu bilgiler ışığında bazik pH değerlerinde PMS bozunma hızının nötral ve asidik pH değerlerine göre daha yüksek olması beklenen bir durumdur.

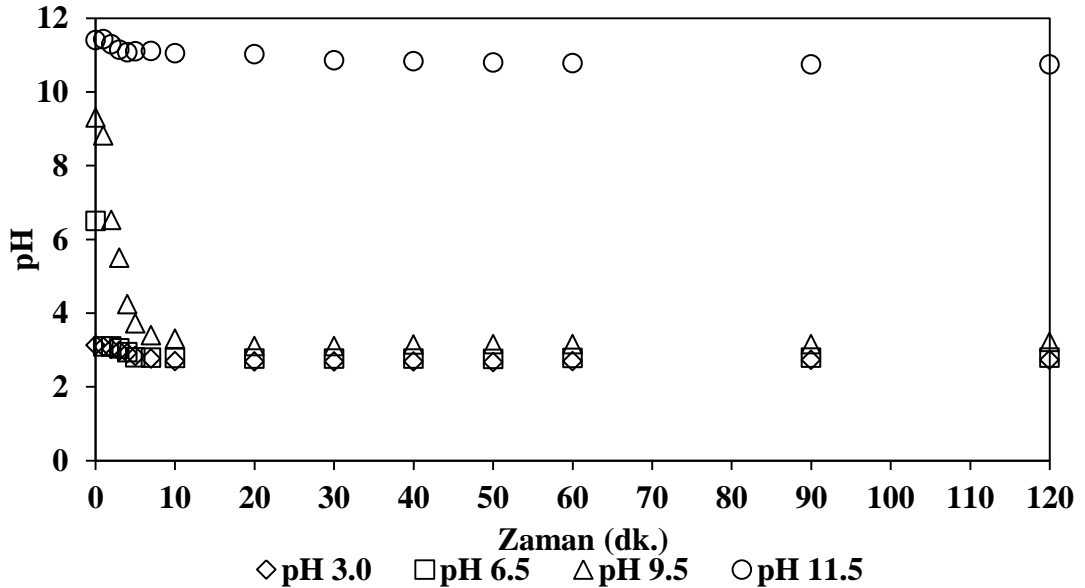
PMS/UV-C prosesi ile OPEO gideriminde PMS tüketimi birinci dereceden bir kinetik göstermiştir. Yapılan çalışmalarda hesaplanan başlangıç pH değerleri için PMS tüketim hız sabitleri Şekil 4.42'de verilmiştir. Şekilde de sunulduğu gibi artan pH'nın PMS tüketimi hız sabitine artan yönde etki ettiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür bilgileri ile uyum göstermektedir. En yüksek PMS tüketimi pH 11,5'ta yürütülen deneyde $0,4409 \text{ dk}^{-1}$, en düşük ise pH 3'te $0,082 \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.42: Başlangıç pH'sının PMS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PMS tüketim hız sabitlerine etkisi ($OPEO_o = 20$ mg/L ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6$ mg/L; $PMS_o = 2,50$ mM).

4.2.2.4 pH değişimi

Başlangıç pH'sının OPEO giderimine etkisinin araştırıldığı PMS/UV-C oksidasyon deneylerinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.43'te şematik olarak görülmektedir.



Şekil 4.43: OPEO'nun PMS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH'larında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim ($OPEO_o = 20$ mg/L ($47 \mu\text{M}$); $TOK_o = 13,6$ mg/L; $PMS_o = 2,50$ mM).

pH 6,5 ve 9,5'ta oksidasyonun ilk 10 dakikasinda reaksiyon pH'sinda düşüşler gözlemlenmiş ve bu dakikada en düşük pH değerlerine ulaşılmıştır (pH 6,5 için 2,8, pH 9,5 için 3,3). Reaksiyonun devamında ise pH değerleri sabitlenmiştir. Asidik ve bazik pH'larda (3,0 ve 11,5) ise pH değerleri ilk 10 dakikada bir miktar düşerek tüm reaksiyon boyunca pH 2,8 ve pH 11,0 civarında kalmıştır.

4.2.2.5 Elektrik enerjisi tüketimleri

PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında farklı başlangıç pH'larının etkisinin incelendiği çalışmalarda TOK parametresi için hesaplanan EE/O (kWsa/m³), EE/M₉₀ (kWsa/g) ve EE/M_{OPEO} (kWsa/g) değerleri Çizelge 4.5' de verilmiştir. OPEO'nun %100 ayrışması çok kısa sürelerde gerçekleştiği için OPEO giderim hız sabitleri ve dolayısıyla EE/O ve EE/M₉₀ değerleri hesaplanamamış, elektrik enerjisi tüketimlerinde TOK parametresi dikkate alınmıştır.

TOK parametresi için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri değerlendirildiğinde asidik pH şartlarında PMS/UV-C prosesi ile OPEO'nun arıtımının işletim masrafları açısından daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç pH'sı.

pH	TOK		
	EE/O (kWsa/m ³)	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/M _{OPEO} (kWsa/g)
3,0	6,4	3,2	_*
6,5	10,6	0,5	1,0
9,5	11,6	0,3	1,3
11,5	36,7	7,7	0,8

* %100 OPEO giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

4.2.3 Giriş OPEO konsantrasyonunun etkisi

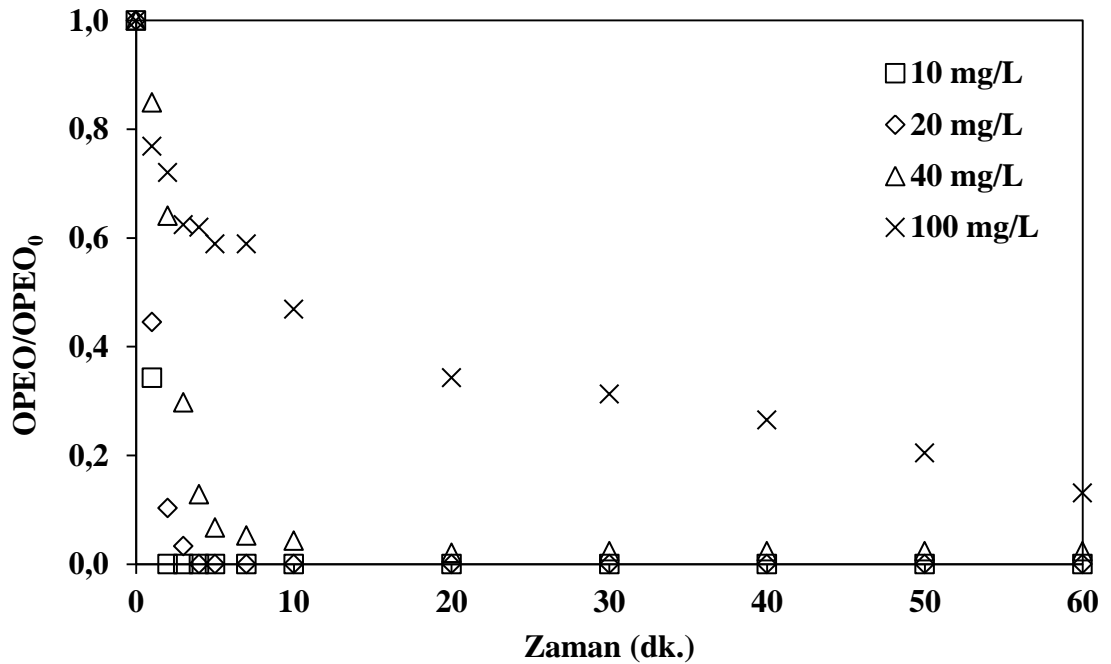
Giriş OPEO konsantrasyonunun proses verimine etkisini belirlemek için, 2,50 mM başlangıç PMS konsantrasyonunda ve pH 6,5'ta, 10, 20, 40, 100 mg/L OPEO içeren sulu çözeltilerde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda gerçekleştirilen

PMS/UV-C oksidasyon deneylerinde OPEO, TOK, PMS ve pH parametrelerinin reaksiyon süresi boyunca değişimleri aşağıda açıklanmıştır.

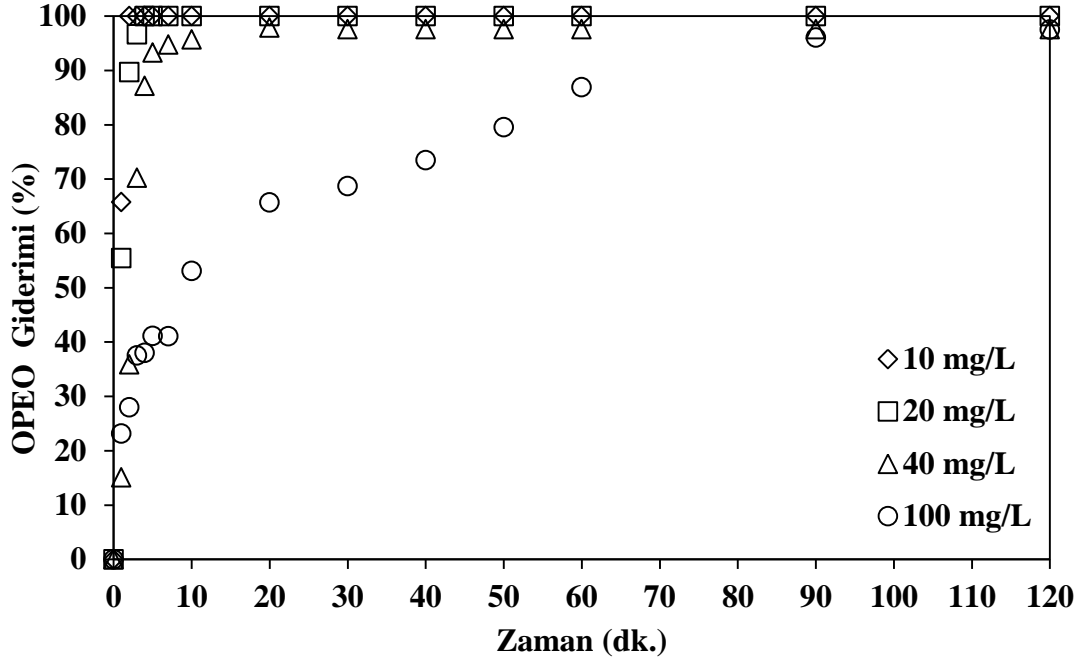
4.2.3.1 OPEO giderimi

OPEO'nun PMS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile gideriminde giriş OPEO konsantrasyonunun etkisinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda ölçülen OPEO konsantrasyonları azalmalar normalize edilmiş değerler olarak Şekil 4.44'de, yüzde giderim verimleri olarak da Şekil 4.45'de verilmektedir.

Yapılan deneylerde 10 mg/L başlangıç OPEO konsantrasyonu için 2, 20 mg/L başlangıç OPEO konsantrasyonu içinse 4 dakika sonunda model kirletici ortamdan tamamen giderilmiştir. 40 ve 100 mg/L başlangıç OPEO konsantrasyonlarında reaksiyonun ilk 5 dakikasında sırasıyla %93 ve %41 giderim elde edilmiştir. 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ise yine sırasıyla %98 ve %97'lik OPEO giderim verimlerine ulaşılmıştır. Bu değerler göz önüne alındığında artan giriş OPEO konsantrasyonu ile OPEO gideriminin olumsuz etkilendiği söylenebilmektedir. Bu olumsuz etki, başlangıç PMS konsantrasyonunun sabit kalması nedeni ile kirleticiyi oksitleyecek radikal miktarının da sabit kalmasıyla ortaya çıkmaktadır (Yoon ve diğ., 2012).



Şekil 4.44: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi (PMS₀ = 2,50 mM; pH₀ = 6,5).



Şekil 4.45: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($PMS_0 = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$).

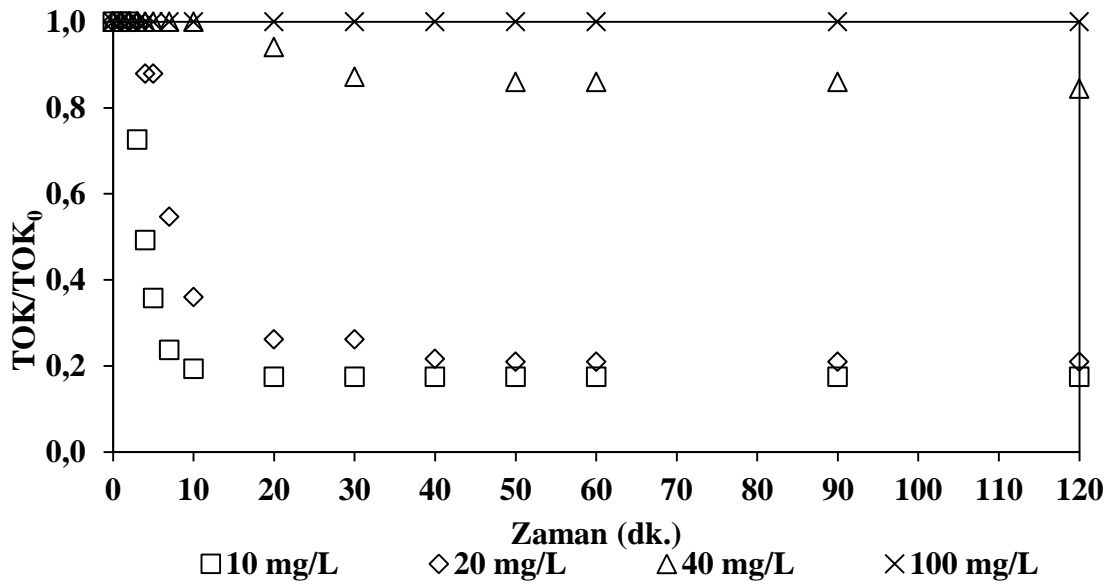
Giriş OPEO konsantrasyonunun PMS/UV-C prosesi üzerine etkilerinin incelendiği deneylerde giderim hız sabitlerinin belirlenmesi için sabit başlangıç PMS konsantrasyonunda (2,50 mM) ve sabit giriş pH'sında (6,5) çalışılmıştır. 10 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda OPEO gideriminin çok hızlı gerçekleşmesinden dolayı reaksiyon hızının hesabı yapılamamıştır. Diğer giriş OPEO konsantrasyonlarına (20, 60, 100 mg/L) ait OPEO giderim hız katsayıları sırasıyla $1,1663$ dk⁻¹, $0,7600$ dk⁻¹, $0,1580$ dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Kontrol deneylerinde OPEO'nun UV-C fotolizi ile de parçalandığı belirlenmiştir. OPEO model kirleticisinin bu çalışma kapsamında 254 nm dalga boyu için belirlenen ekstinksiyon katsayısı ise 413 M⁻¹cm⁻¹ değerindedir. Bu bilgilere dayanarak artan giriş OPEO konsantrasyonu ile PMS tüketim hızlarında meydana gelen bu düşüş, OPEO model kirleticinin artan konsantrasyonlarda daha fazla UV-C radyasyonunu absorplaması ve bu nedenle PMS'in fotolizini engellenmesi ile açıklanabilmektedir.

Wang ve diğ. (2012) Fe²⁺/PMS aktivasyonu ile model kirletici olarak 2,4,5-trikloro fenoksi asetik asitin (2,4,5-TCP) giderimini incelemişler ve sabit PMS konsantrasyonunda artan 2,4,5-TCP/PMS değeri ile kirletici giderim veriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Bu durumun oksidasyon sonucunda oluşan ara ürünler ve asıl kirletici arasında, üretilen radikaller için yarış olmasının ve PMS'in daha hızlı

tükenmesinin sebep olduğunu belirtmişlerdir. Diğer bir çalışmada ise Ling ve diğ. (2010) Basic Blue 9 ve Acid Red 183 boyaalarının Co^{2+} /PMS prosesi ile arıtımını incelemişlerdir. Acid Red 183 ile yürütülen çalışmalarda 200 ppm giriş konsantrasyonunda bir saat sonra %88 giderim elde edildiğini, giriş kirletici konsantrasyonunun 50 ppm olması durumunda ise giderim verimini %96 olarak bulunmuştur.

4.2.3.2 TOK giderimi

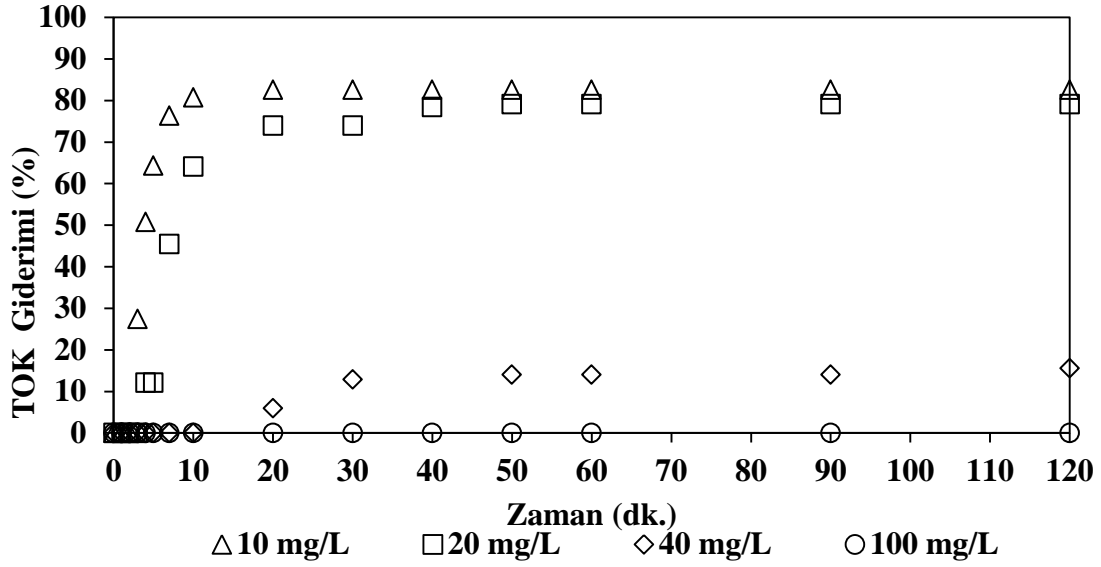
Giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderimi üzerine etkisinin araştırıldığı PMS/UV-C oksidasyon deneylerinde azalan TOK konsantrasyonlarının normalize değerleri Şekil 4.46'de giderim verimleri ise Şekil 4.47'da verilmiştir.



Şekil 4.46: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi ($PMS_0 = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$).

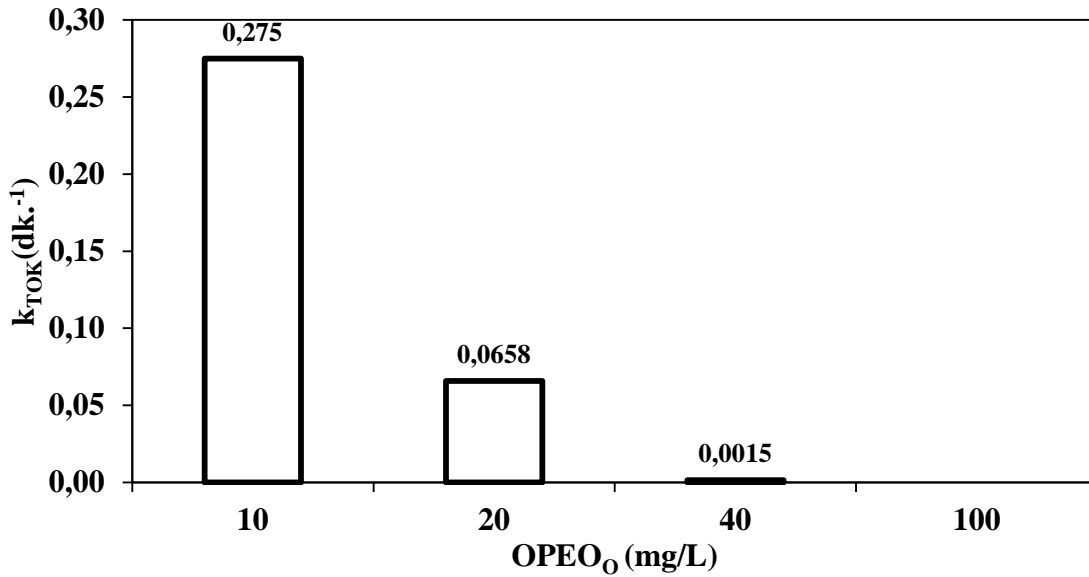
Şekil 4.46 incelendiğinde OPEO giderimine paralel şekilde giriş OPEO konsantrasyonunun artması ile TOK giderimlerinde azalma meydana geldiği hatta değişmeden kaldığı görülmektedir. TOK gideriminde gözlenen bu azalma artan kirletici konsantrasyonuyla ara ürünler ve model kirletici arasında üretilen radikaller için yarış olması ile açıklanmıştır (Wang ve diğ., 2012). 10 mg/L başlangıç OPEO konsantrasyonunda ilk 10 dakikada %81, 20. dakikada ise %83 TOK giderim verimi elde edilmiş ve 120. Dakikalık reaksiyon süresi sonuna kadar aynı mertebelerde

kalmıştır. 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 10. dakikada %64 giderim verimi elde edilmiş, 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ise verim %79'a çıkmıştır.



Şekil 4.47: PMS/UV-C prosesi ile OPEO artımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi ($PMS_0 = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$).

Şekil 4.48'de verilen TOK giderim hız sabitleri incelendiğinde OPEO konsantrasyonunun artması ile TOK giderim hız sabitlerinin belirgin bir düşüş gösterdiği söylenebilmektedir.

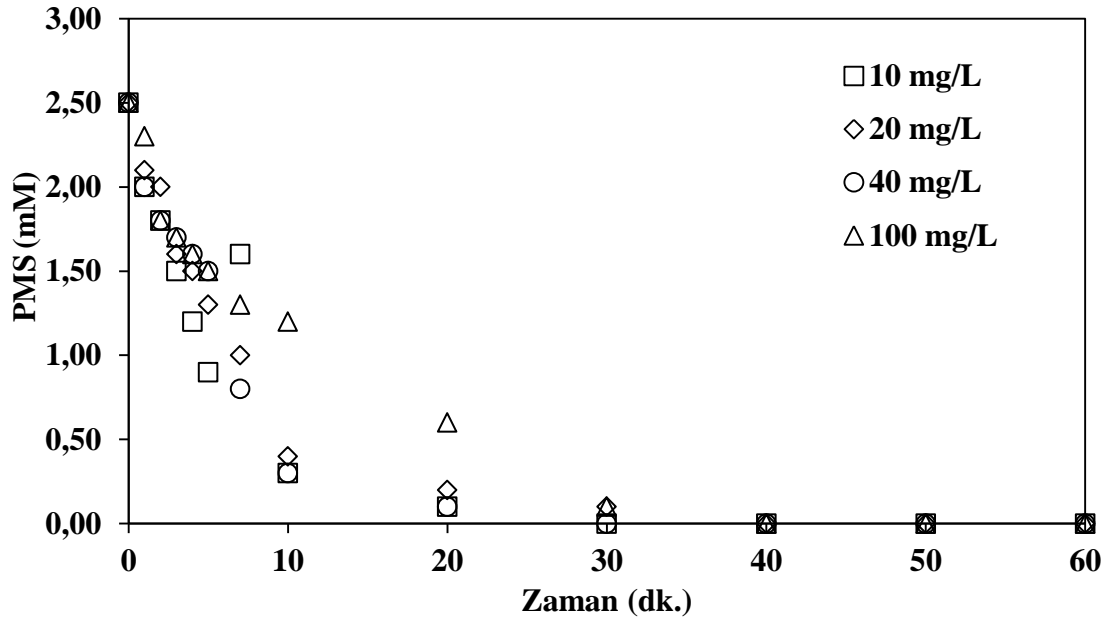


Şekil 4.48: PMS/UV-C prosesi ile OPEO artımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_0 = 20$ mg/L ($47 \mu M$); $TOK_0 = 13,6$ mg/L; $PMS_0 = 2,50$ mM).

Çalışılan en yüksek giriş OPEO konsantrasyonu olan 100 mg/L değerinde herhangi bir TOK giderim hızı kısıtlı TOK giderimi olması nedeni ile hesaplanamamıştır. 10 mg/L giriş OPEO konsantrasyonu için TOK giderim hızı $0,1537 \text{ dk}^{-1}$ çıkmıştır. Başlangıç OPEO konsantrasyonun 20 mg/L'ye çıkmasıyla TOK giderim hızı $0,0658 \text{ dk}^{-1}$ 'e düşmüştür. Aynı değer 40 mg/L OPEO konsantrasyonunda en düşük değerini alarak $0,0015 \text{ dk}^{-1}$ 'e kadar azalmıştır.

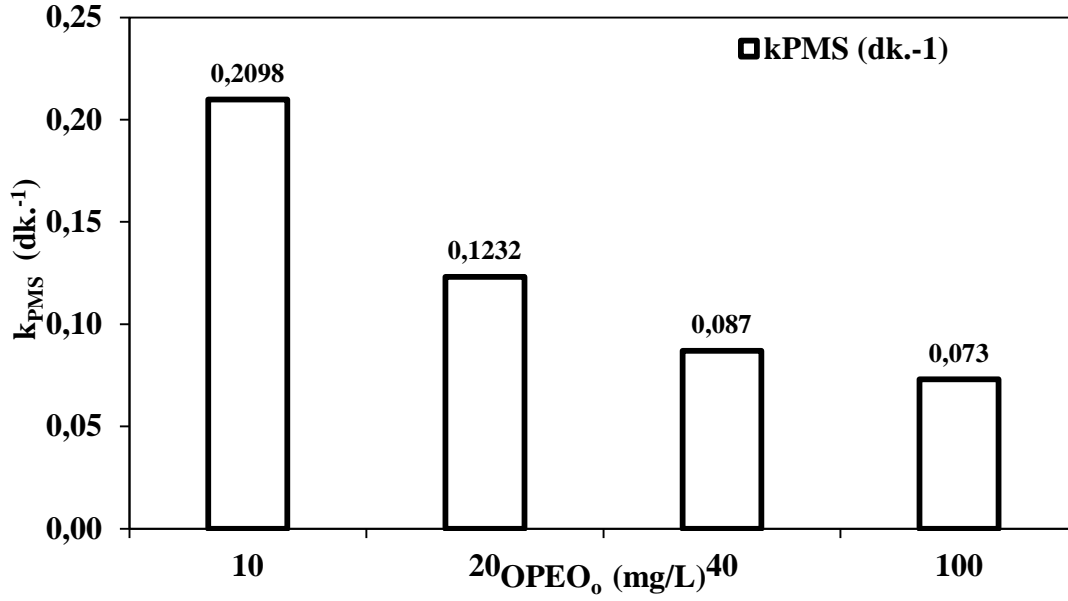
4.2.3.3 Peroksimonosülfat tüketimi

Başlangıç OPEO konsantrasyonlarından 10 ve 40 mg/L için 30 dakikada, 20 ve 100 mg/L içinse 40 dakikada PMS tamamen tükenmiştir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49: PMS/UV-C prosesi ile OPEO artırımında giriş OPEO konsantrasyonunun PMS tüketimi üzerine etkisi ($PMS_0 = 2,50 \text{ mM}$; $pH_0 = 6,5$).

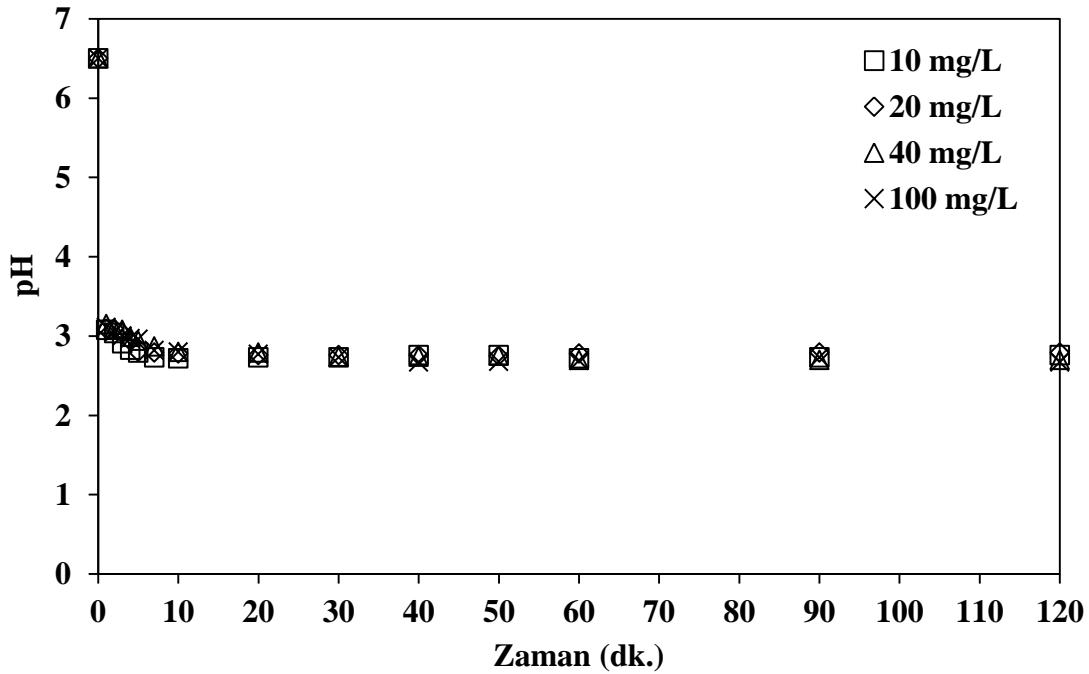
Şekil 4.50'da verilen PMS tüketim hız sabitleri incelendiğinde, artan giriş OPEO konsantrasyonu ile PMS tüketim hız sabitlerinin düştüğü görülmektedir. Literatürde 254 nm'de PMS için molar ekstinksiyon katsayısının 12,5 ila $14,0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ arasında olduğu belirtilmektedir (Guan ve diğ., 2011).OPEO model kirleticisinin bu çalışma kapsamında 254 nm dalga boyu için belirlenen ekstinksiyon katsayısı ise $413 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ değerindedir. Bu bilgilere dayanarak artan giriş OPEO konsantrasyonu ile PMS tüketim hızlarında meydana gelen bu düşüş, OPEO model kirleticinin artan konsantrasyonlarda daha fazla UV-C radyasyonunu absorplaması ve bu nedenle PMS'in fotolizini engellenmesi ile açıklanabilmektedir. PMS tüketim hız sabiti en yüksek değerini 10 mg/L OPEO konsantrasyonunda ($0,2098 \text{ dk}^{-1}$) almıştır.



Şekil 4.50: Giriş OPEO konsantrasyonunun PMS/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan PMS tüketim hız sabitlerine etkisi ($PMS_0 = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$).

4.2.3.4 pH değişimi

Çalışılan tüm başlangıç OPEO konsantrasyonlarında reaksiyonun ilk on dakikası içinde reaksiyon pH'sında belirgin azalmalar söz konusu olmuştur (Şekil 4.51).



Şekil 4.51: OPEO'nun PMS/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı giriş OPEO konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim ($PMS_0 = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$).

Devam eden sürelerde ise reaksiyon pH değerleri daha düşük bir hız ile azalmaya devam etmiş ve sonrasında sabit kalmıştır. 20 mg/L'de yürütülen oksidasyon deneyinde pH değeri ilk 5 dakikada 2,8 değerine düşmüş ve 120. dakika sonuna kadar bu değerinde sabit kalmıştır. 10 mg/L, 40 mg/L ve 100 mg/L giriş OPEO konsantrasyonlarında da benzer pH profilleri gözlemlenmiştir. Çalışılan tüm başlangıç PMS konsantrasyonlarında pH düşüşü pratik olarak 20 dakikadan sonra durmuştur.

4.2.3.5 Elektrik enerjisi tüketimleri

OPEO model kirleticisinin PMS/UV-C prosesi ile arıtımında TOK parametresi için sadece 10 mg/L ve 20 mg/L OPEO konsantrasyonu için EE/O değerleri hesaplanabilmiştir. Bu değerler 10 mg/L ve 20 mg/L OPEO konsantrasyonları için sırası ile 2,9 ve 12,3 kWsa/m³ olarak bulunmuştur. Bu durum (artan OPEO konsantrasyonu ile artan enerji ihtiyacı) daha önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere OPEO model kirleticisinin artan konsantrasyonla daha fazla UV-C radyasyonu absorplaması ve bu nedenle PMS aktivasyonunun yavaşlaması nedeni ile ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla aynı oranda TOK ve OPEO giderimi için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmakta ve birim hacim kirleticiyi arıtmak için daha fazla elektrik enerjisi harcanmaktadır.

4.3 Oktilfenol Etoksilat Model Kirleticisinin Hidrojen peroksit (H₂O₂)/UV-C Prosesi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

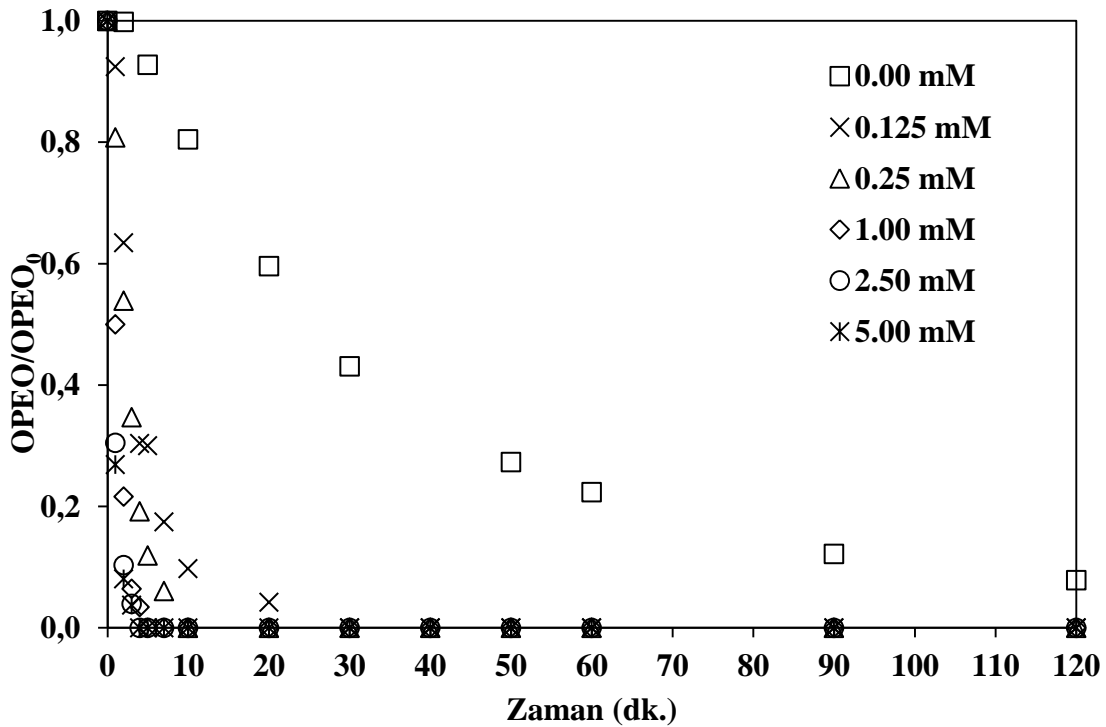
4.3.1 Başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun H₂O₂/UV-C proses performansı üzerine etkisinin tespiti amacı ile yürütülen deneysel çalışmalar, 20 mg/L OPEO içeren sulu çözeltilerde, çözeltinin orijinal pH değerinde (6,5) ve 0,125-5,00 mM başlangıç H₂O₂ konsantrasyon aralığında gerçekleştirilmiştir. H₂O₂'nin hiç reaksiyon ortamında bulunmadığı (0,00mM) ve sadece H₂O₂ (H₂O₂ = 5,00 mM) kullanıldığı kontrol deneyleri, doğrudan UV-C fotolizinin ve H₂O₂ oksidasyonunun OPEO ayrışması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla başlangıç pH değeri 6,5'ta yürütülmüştür. Reaksiyon süresi boyunca belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde OPEO, TOK, H₂O₂ ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmektedir.

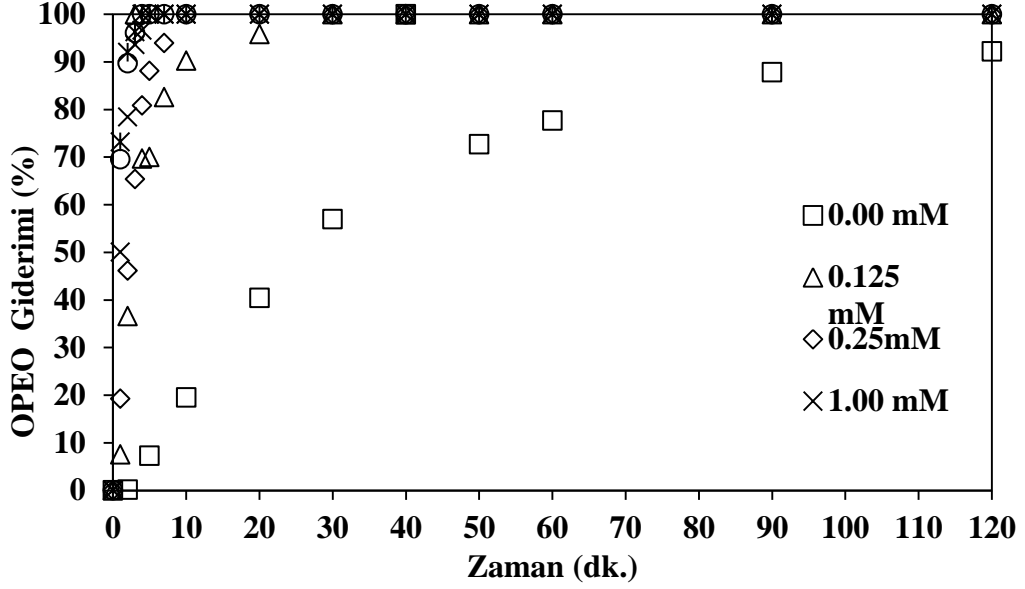
4.3.1.1 OPEO giderimi

OPEO'nun H₂O₂/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile gideriminde farklı başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarının, proses performansı üzerine etkisinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen OPEO konsantrasyonundaki normalize azalma değerleri ve giderim verimleri sırası ile Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'te gösterilmektedir.

Doğrudan UV-C fotolizi deneyinde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda OPEO konsantrasyonunda %92'lik bir azalma kaydedilmiştir. Sadece H₂O₂ oksidasyonu ile ise gerek OPEO gerekse TOK parametrelerinde giderim sağlanamamıştır. 0,125 mM H₂O₂ ilavesinde ise 10 dakikalık reaksiyon süresinde %90'lık OPEO giderim verimi gözlemlenmiş ve OPEO reaksiyonun 30. dakikasında tamamen giderilmiştir. Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun 0,25 mM'a artırılması sonucunda ise 7 dakika sonunda %92 giderim sağlanmış ve 10. dakikada ise OPEO tamamen bitmiştir. Daha yüksek H₂O₂ konsantrasyonlarında (H₂O₂ ≥ 1,00mM) ise OPEO'nun 5 dakikadan daha kısa sürelerde tamamen giderildiği görülmektedir.

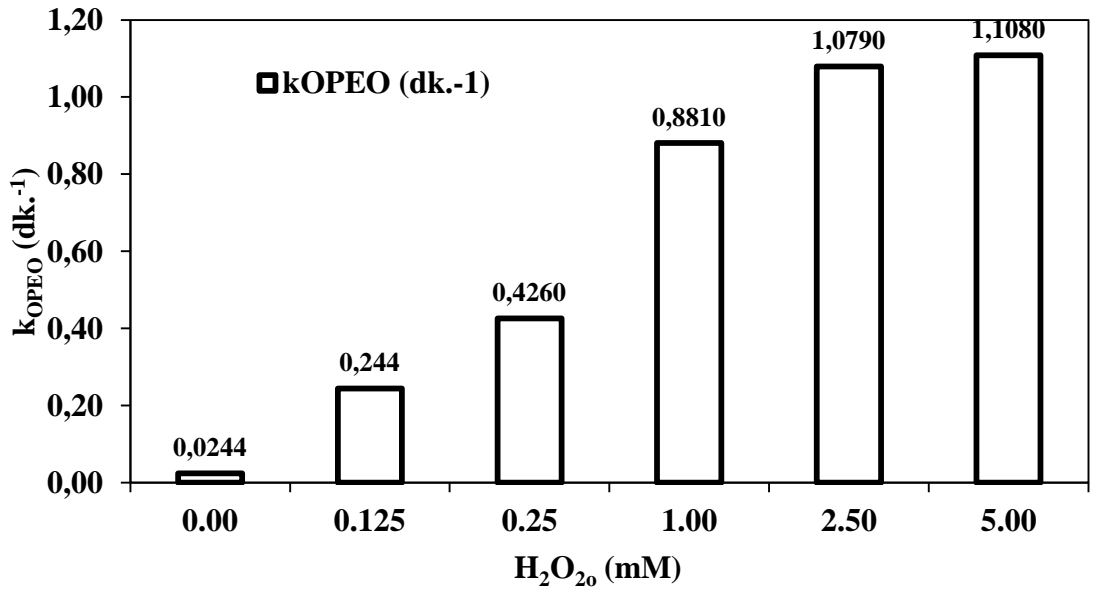


Şekil 4.52: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).



Şekil 4.53: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20$ mg/L (47 μ M); $TOK_o = 13,6$ mg/L; $pH_o = 6,5$).

OPEO giderim hızlarının çalışılan tüm deneysel koşullar için birinci dereceden kinetik gösterdiği saptanmıştır. Çalışılan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarında hesaplanan OPEO giderimi görünür birinci derece hız sabitlerinin OPEO konsantrasyonu artışı ile artmakta olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.54).

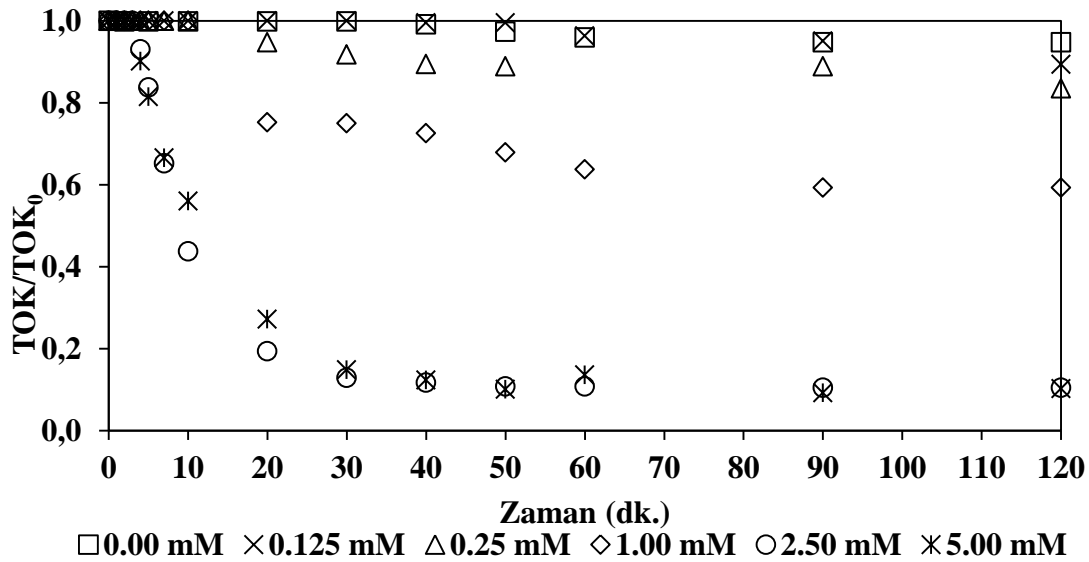


Şekil 4.54: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun OPEO giderimi hız sabitleri üzerine etkisi ($OPEO_o = 20$ mg/L (47 μ M); $TOK_o = 13,6$ mg/L; $pH_o = 6,5$).

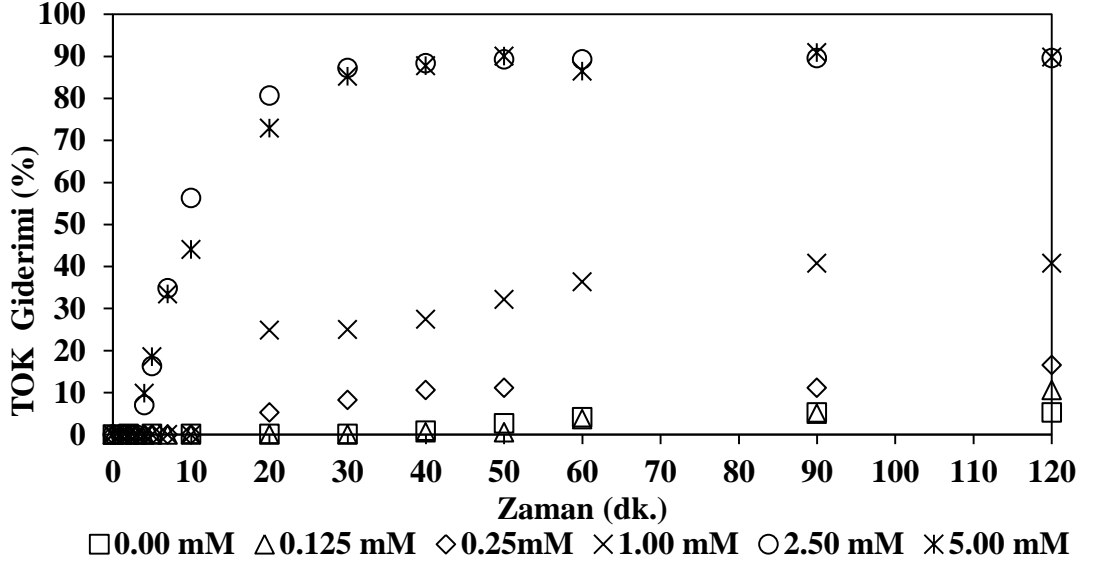
Sadece UV-C oksidasyonu ile gerçekleştirilen deneyde birinci derece hız sabiti $0,0244 \text{ dk}^{-1}$ iken reaksiyon çözültisine $0,125 \text{ mg/L}$ oksidanın eklenmesi halinde on kat artış göstererek $0,2440 \text{ dk}^{-1}$ değerini almıştır. $2,50 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonunda $1,0790 \text{ dk}^{-1}$ olarak gözlemlenen birinci derece hız sabiti, konsantrasyonun $5,00 \text{ mM}$ 'a arttırılması ile çok az artarak en yüksek değerini ($1,1080 \text{ dk}^{-1}$) almıştır.

4.3.1.2 TOK giderimi

Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun mineralizasyon verimi üzerine etkisinin araştırıldığı $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ oksidasyon deneylerinde zamana karşı TOK değerlerinde elde edilen azalmalar ve TOK giderim verimleri incelendiğinde (Şekil 4.55 ve Şekil 4.56) artan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ile TOK giderim verimlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. Sadece UV-C fotolizi kontrol deneyinde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %5'lik bir TOK giderimi gözlemlenmiştir. $0,125 \text{ mM}$ başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen % 10'luk TOK giderim verimi, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun $0,25 \text{ mM}$ 'a artırılması ile % 16'ya yükselmiştir. Çalışılan $1,00 \text{ mM}$ başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunda 120 dakika sonunda giderim verimi %41 iken aynı reaksiyon süresinde $2,50$ ve $5,00 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonlarında giderim verimlerinin %90 mertebelerinde olduğu görülmüştür.

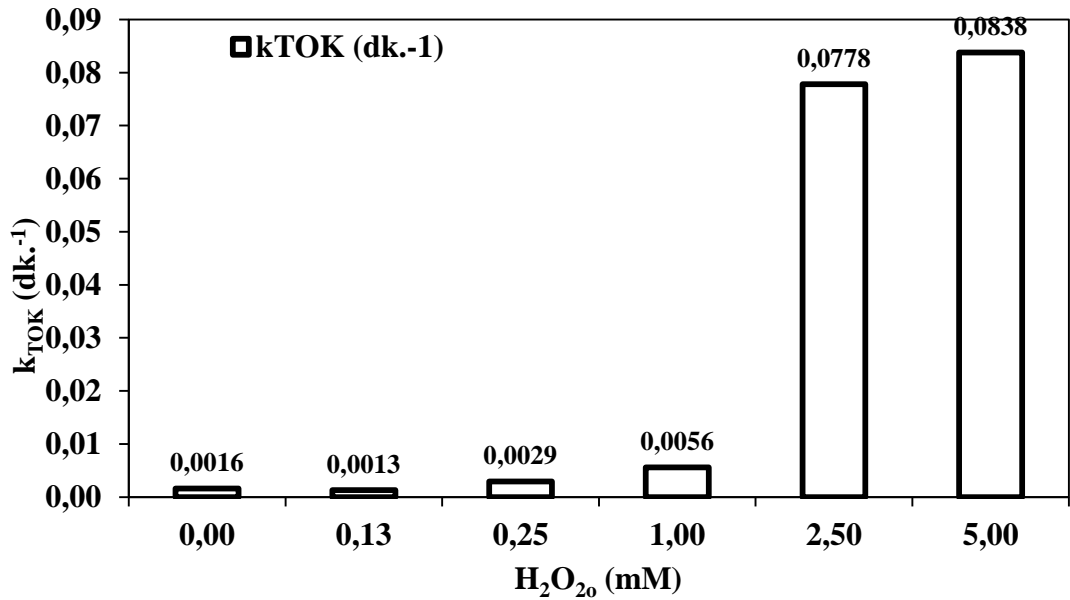


Şekil 4.55: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi ($\text{OPEO}_0 = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $\text{TOK}_0 = 13,6 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_0 = 6,5$).



Şekil 4.56: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 μ M); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

TOK giderimlerinin çalışılan tüm deneysel koşullar için birinci dereceden kinetik göstermiştir. Hesaplanan birinci derece reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde artan başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ile TOK giderim hız sabitlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.57).

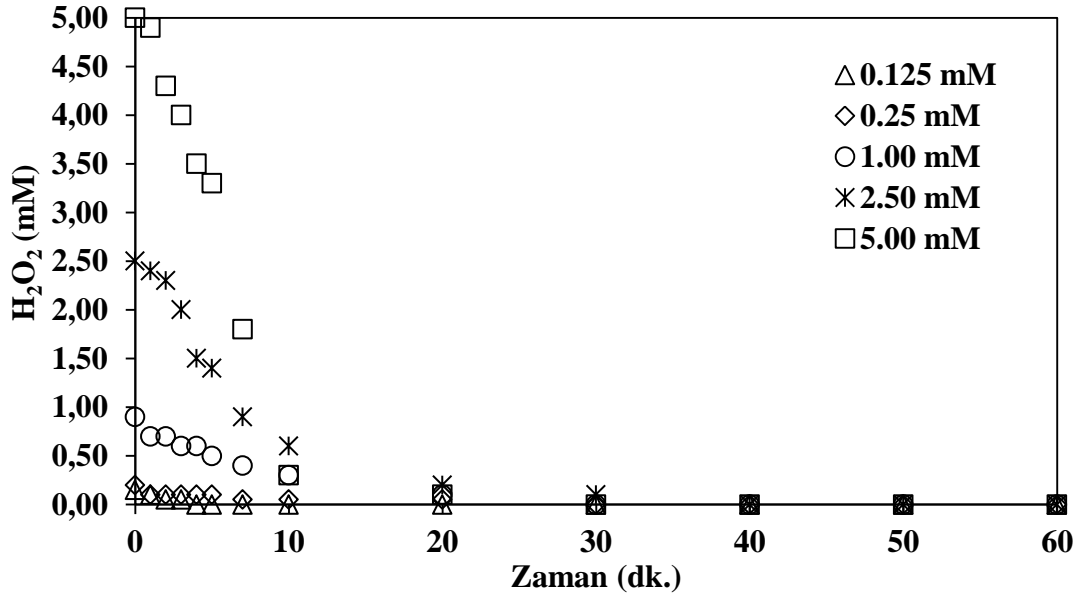


Şekil 4.57: PMS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderim hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 μ M); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

0,125 mM H₂O₂ konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneysel çalışmada TOK giderim hız sabitinin 0,0013 dk⁻¹ olduğu görülmektedir. Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonları 0,25 mM ve 1,00 mM'a artırıldığında hesaplanan hız sabitleri sırası ile 0,0029 dk⁻¹ ve 0,0056 dk⁻¹ değerlerindedir. H₂O₂ konsantrasyonu 2,50 mM'a çıkartıldığında hız sabiti yaklaşık 14 kat artarak 0,0778 dk⁻¹ değerine yükselmiştir. TOK giderimi için çalışılan H₂O₂ konsantrasyonları içinde elde edilen en yüksek hız sabiti 5,00 mM H₂O₂ konsantrasyonu için 0,0838 dk⁻¹ olarak bulunmuştur.

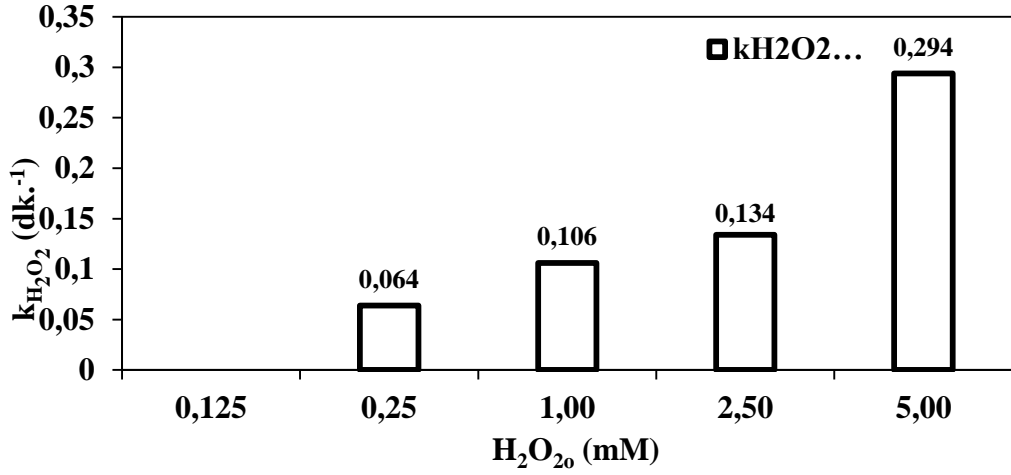
4.3.1.3 Hidrojen peroksit tüketimi

Şekil 4.58'de görüldüğü üzere, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonları 0,125 mM olan çalışmada oksidan 4. dakikada tükenmiş iken, 0,25, 1,00, 2,50 ve 5,00 mM ile yürütülen deneylerde H₂O₂ 30 dakikada tamamen tüketilmiştir. Bu reaksiyon sürelerinden sonra TOK giderimi de yavaşlamış ve daha sonra durmuştur (bkz. Şekil 4.55 ve Şekil 4.56).



Şekil 4.58: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun H₂O₂ tüketimi üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L(47 μM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

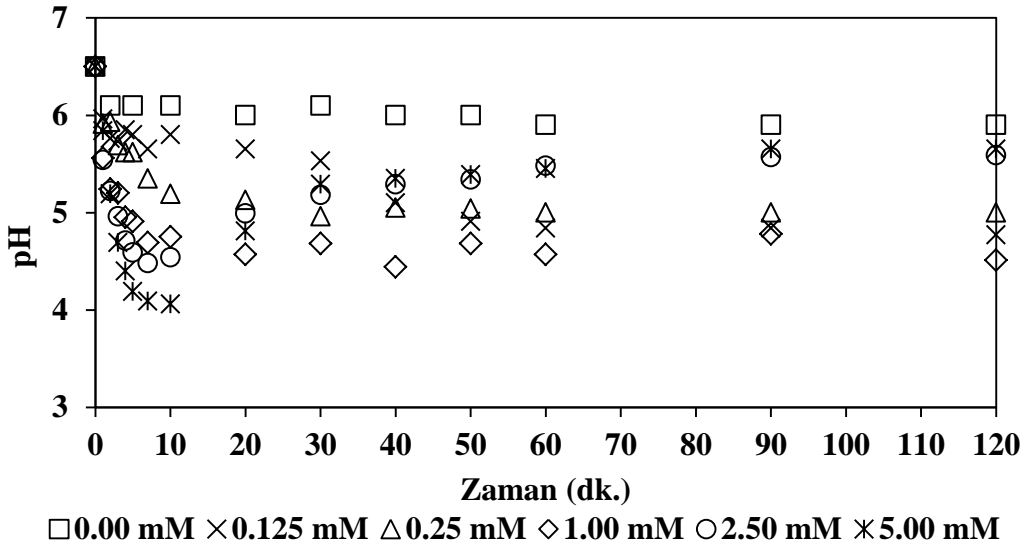
OPEO model kirleticisinin H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında H₂O₂, birinci dereceden kinetik ile tüketilmektedir (Şekil 4.59). 0,125 mM H₂O₂ konsantrasyonu kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmada H₂O₂ tüketimi çok hızlı gerçekleştiği için hız sabiti hesaplanamamıştır. Artan H₂O₂ konsantrasyonu ile tüketim hız sabitlerinin artış gösterdiği Şekil 4.59'de görülmektedir.



Şekil 4.59: Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan H₂O₂ tüketim hız sabitlerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; pH₀ = 6,5).

4.3.1.4 pH değişimi

TOK giderimi açısından optimum başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu olarak belirlenen 2,50 mM'da reaksiyon pH değeri 10. dakika sonunda, 6,5'tan 4,5'a düşmüş ve devam eden reaksiyon sürelerinde ise 60 dakika sonunda 5,5'e yükselmiş ve sonrasında yaklaşık olarak aynı değerlerde salınarak deney sonunda 5,6 değerinde okunmuştur (Şekil 4.60). Çalışılan diğer tüm başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarında pH düşüşü ilk 10 dakika sonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.60: OPEO model kirleticisinin H₂O₂/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişimi.

4.3.1.5 Elektrik enerjisi tüketimleri

H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında farklı başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarının etkisinin incelendiği çalışmalarda OPEO ve TOK parametresi için hesaplanan EE/O (kWsa/m³), EE/M₉₀ (kWsa/g) ve EE/M_{OPEO} (kWsa/g) değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi H₂O₂/UV-C prosesi için 2,50 mM başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunda OPEO (EE/O) ve TOK (EE/M₉₀) parametresi için en düşük değerlerini almaktadır.

Çizelge 4.6: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu.

H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mM)	OPEO		TOK		
	EE/O (kWsa/m ³)	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/O (kWsa/m ³)	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/M _{OPEO} (kWsa/g)
0,00	33,1	2,5	808,4	-**	-***
0,125	3,3	0,2	621,9	-**	-***
0,25	1,9	0,1	278,8	-**	-***
1,00	0,9	-*	144,4	-**	-***
2,50	0,7	-*	10,4	4,3	1,8
5,00	0,7	-*	9,6	4,4	1,3

* OPEO gideriminin çok hızlı gerçekleşmesi nedeni ile hesaplanamamıştır.

** %90 TOK giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

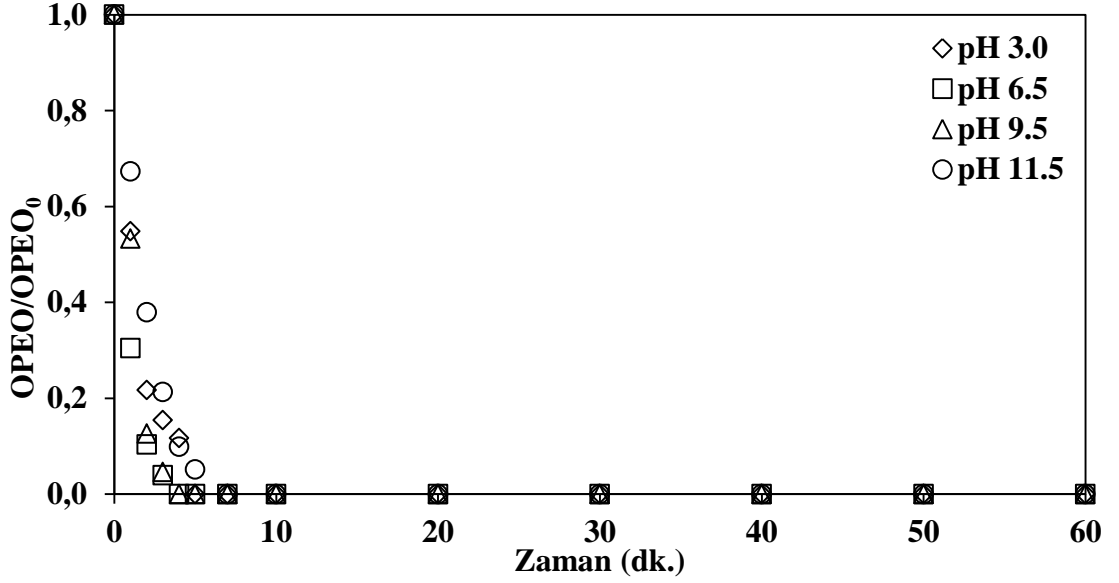
*** %100 OPEO giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

4.3.2 Başlangıç pH’sının etkisi

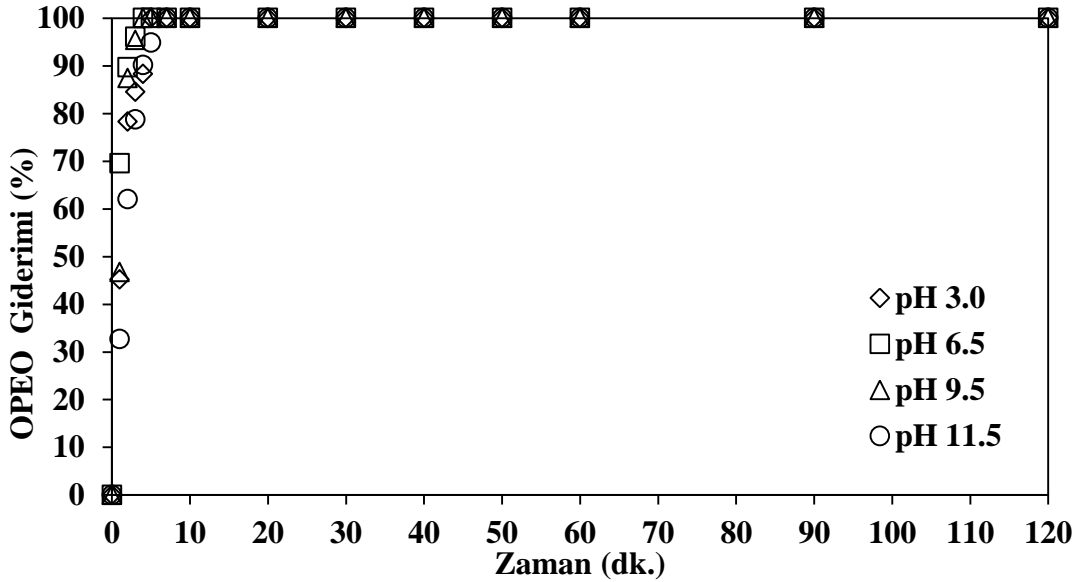
Başlangıç pH’sının H₂O₂/UV-C proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacı ile yürütülen deneysel çalışmalar, 20 mg/L (47 µM) OPEO içeren sulu çözeltilerde, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu 2,50 mM’da gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde OPEO, TOK, H₂O₂ ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmektedir.

4.3.2.1 OPEO giderimi

Şekil 4.61 ve Şekil 4.62, reaksiyon başlangıç pH'sının OPEO'nun H₂O₂/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile arıtımında OPEO model kirleticisinin giderimi üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.61: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO azalması üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; H₂O₂₀ = 2,50mM).



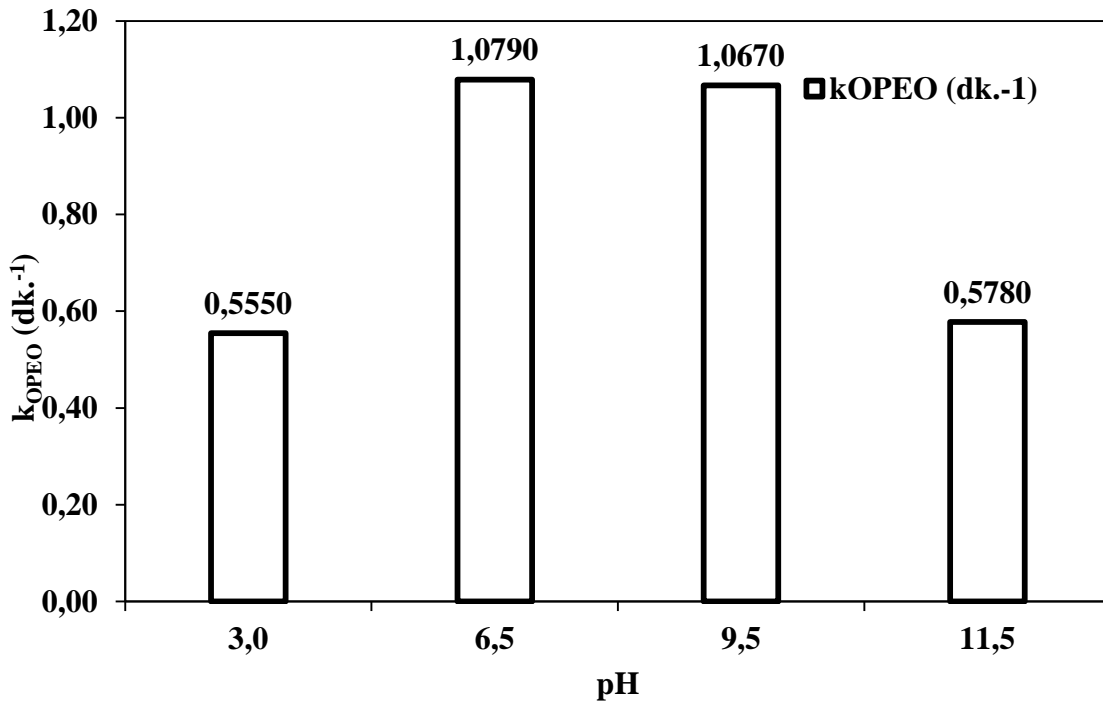
Şekil 4.62: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının OPEO giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; H₂O₂₀ = 2,50 mM).

Şekil 4.61 ve Şekil 4.62’de de görüldüğü üzere başlangıç pH’sının 3,0, 6,5 ve 9,5 olduğu deneylerde OPEO 5 dakikadan daha kısa reaksiyon sürelerinde tamamen giderilmiştir.

Başlangıç pH değerinin 11,5 olduğu çalışmada ise OPEO’nun 7 dakika sonunda bittiği görülmüştür. Bu duruma zayıf bir asit olan H₂O₂’in (pK_a = 11,62) ortamın pH değeri arttıkça az da olsa iyonlaşmaya başlamasına (Denklem 4.4), bu nedenle daha kararlı olduğu asidik pH’larda daha fazla UV-C fotolizine maruz kalmasına (daha fazla UV-C ışığı absorplamasına ve bu nedenle daha fazla HO[•] radikali üretmesine) bağlanabilmektedir (Albert, 1971; Kurt, 2007).



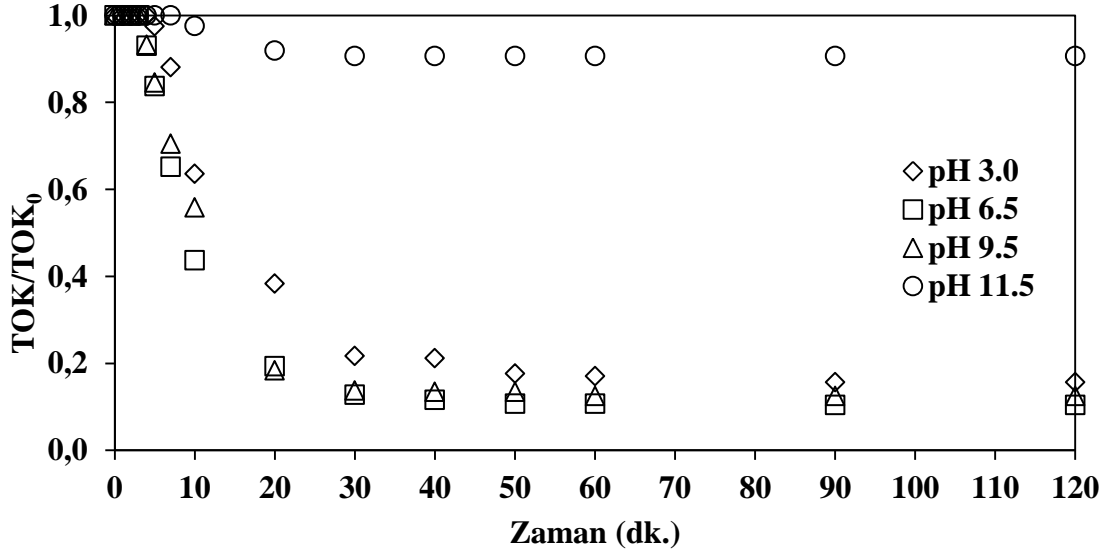
OPEO giderim hızlarının çalışılan tüm deneysel koşullar için birinci dereceden kinetik gösterdiği saptanmıştır. Şekil 4.63’de görüldüğü gibi çalışılan başlangıç pH etkisinde hesaplanan OPEO giderimi görünür birinci derece hız sabitleri pH 6,5’te en yüksek değeri alarak 1,0790 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Daha yüksek pH değerlerinde ise hız sabitinde tekrar azalma meydana geldiği ve pH 11,5’te 0,5780 dk⁻¹ değerlerine düştüğü belirlenmiştir.



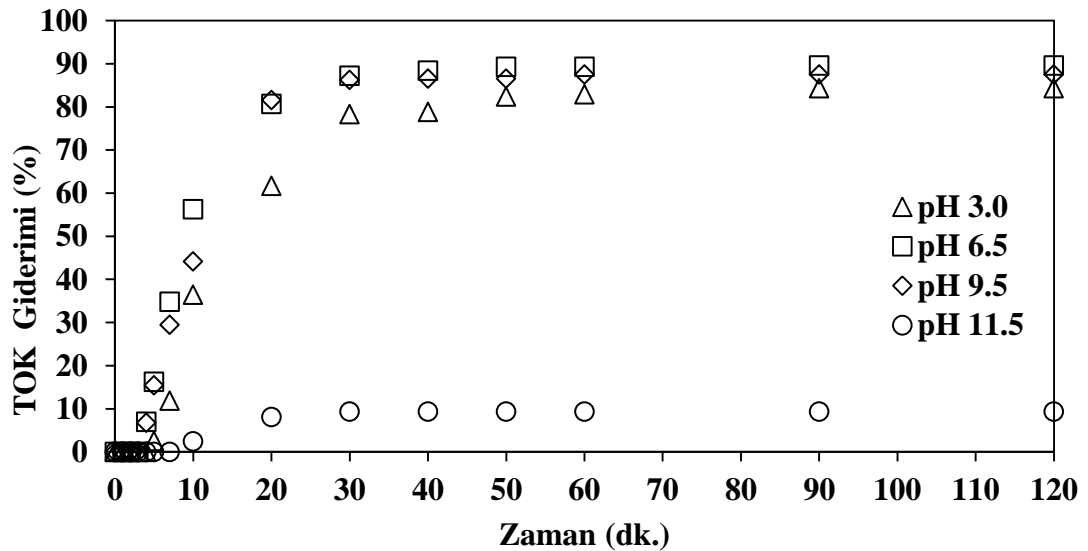
Şekil 4.63: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH’sının OPEO giderimi hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; H₂O₂₀ = 2,50 mM).

4.3.2.2 TOK giderimi

Başlangıç pH değerinin pH'sının mineralizasyon verimi üzerine etkisinin araştırıldığı H₂O₂/UV-C oksidasyon deneylerinde zamana bağlı olarak elde edilen TOK konsantrasyonundaki azalmalar ve TOK giderim verimleri Şekil 4.64 ve Şekil 4.65'de verilmektedir.



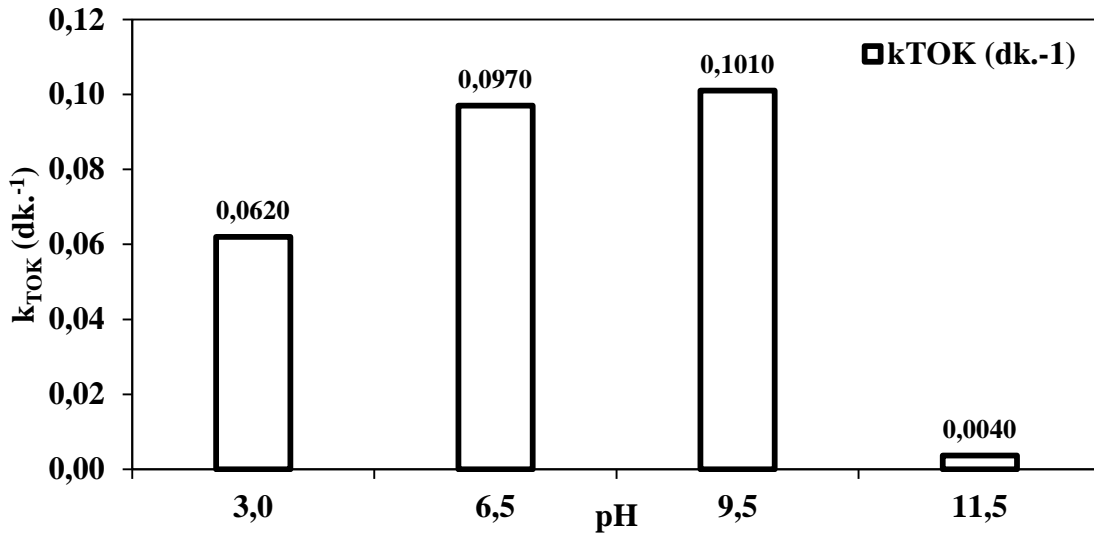
Şekil 4.64: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK azalması üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; H₂O₂₀ = 2,50 mM).



Şekil 4.65: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderim verimleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; H₂O₂₀ = 2,50 mM).

pH 3,0, 6,5 ve 9,5 değerlerinde iken TOK giderimi 30 dakika boyunca azalmış ve reaksiyon ortamındaki oksidanın tamamen tükendiği (Şekil 4.67) 30. dakikada sırası ile %78, %13 ve %14 mertebelerine ulaşmıştır. 30 dakika sonrasında ise TOK değeri yaklaşık olarak aynı değerlerde salınım göstermiştir. Başlangıç pH'sının 11,5 olması durumunda ise H₂O₂'nin iyonlaşmasından dolayı (Denklemler 4.4) TOK giderim veriminde rastlanan düşüş -OPEO giderim verimine göre- çok daha belirgin bir şekilde görülmektedir. pH 11,5'de 20. dakika sonunda %8 TOK giderimi elde edilmiştir.

OPEO model kirleticisinin H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında TOK giderimleri, birinci dereceden hız kinetiğine uymaktadır ($dTOK/dt = -k_{TOK} \times TOK$). Farklı başlangıç pH değerleri için hesaplanan görünür birinci derece TOK giderim hız katsayıları Şekil 4.66'de verilmiştir. Şekil 4.66'da görüldüğü üzere, TOK giderim hız katsayıları, başlangıç pH değeri 3,0'ten pH 6,5 değerine yükseldiğinde bir buçuk katlık bir artış göstermiştir. Başlangıç pH'sının 9,5 olması durumunda ise aynı mertebelerde kalmış, pH 11,5'ta ise TOK giderim hız sabiti çok düşük bir değer olarak bulunmuştur (0,0040 dk⁻¹).

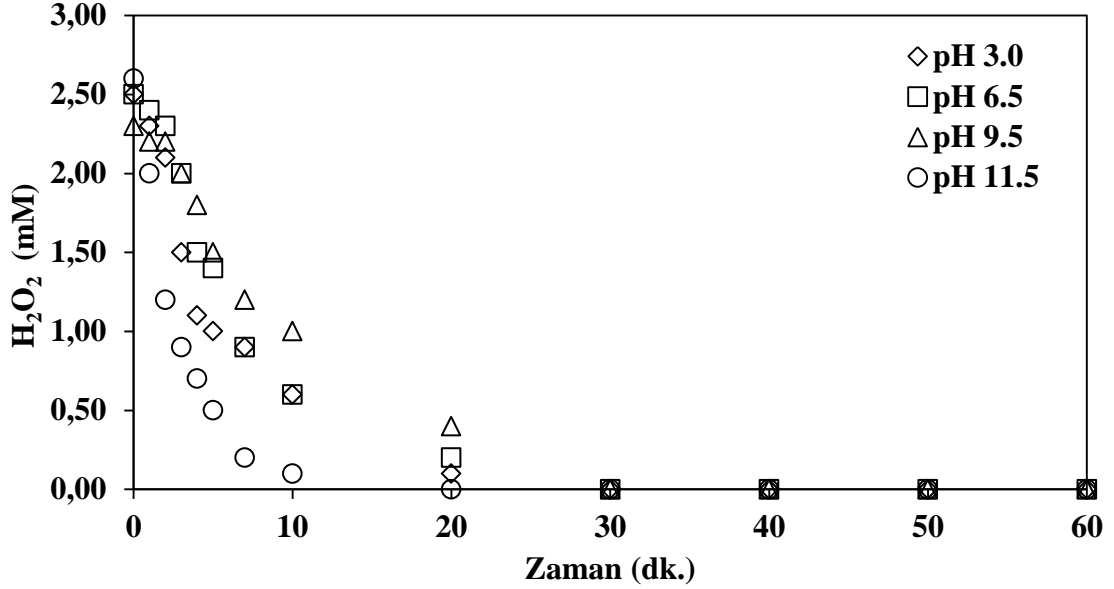


Şekil 4.66: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının TOK giderimi hız sabitleri üzerine etkisi (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; H₂O₂ = 5,00 mM).

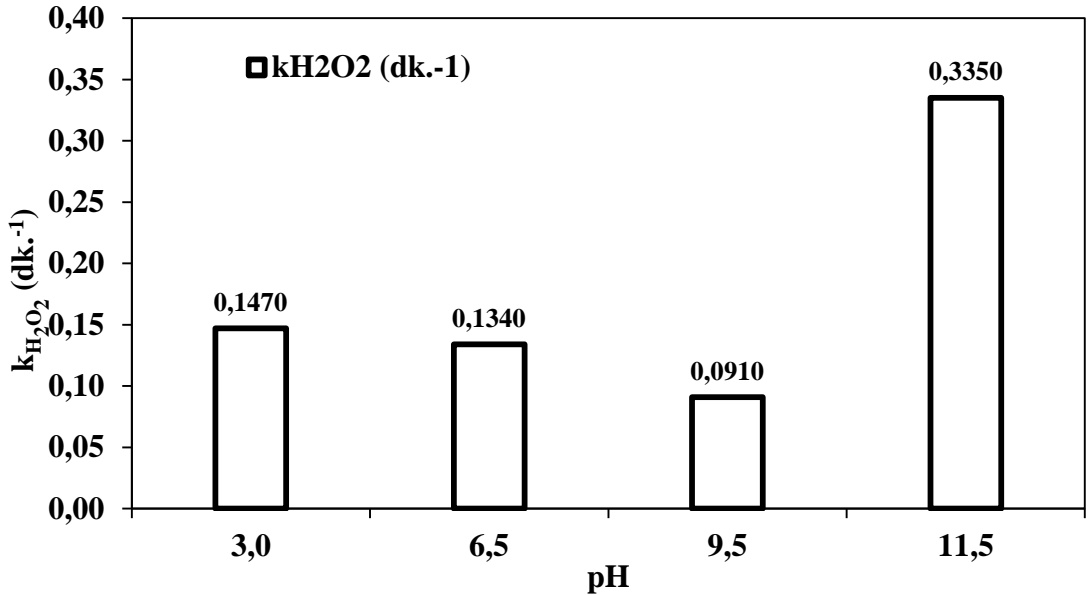
4.3.2.3 Hidrojen peroksit tüketimi

Şekil 4.67'de OPEO model kirleticisinin H₂O₂/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda, pH'nın H₂O₂ tüketimine etkisini verilmektedir. Şekil 4.67'dan

görüldüğü üzere, 30. dakikada tüm pH değerleri için başlangıçta ilave edilen H_2O_2 (2,50mM) tamamen tüketilmiştir. H_2O_2 'nin tükenmesinden sonra TOK giderimleri de durmuştur (Şekil 4.64 ve Şekil 4.65). Bu durum, H_2O_2 varlığının reaksiyon verimine etkisini vurgulamaktadır (Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006).



Şekil 4.67: H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO arıtımında başlangıç pH'sının H_2O_2 azalması üzerine etkisi ($OPEO_0 = 20$ mg/L (47 μ M); $TOK_0 = 13,6$ mg/L; $H_2O_{20} = 2,50$ mM).

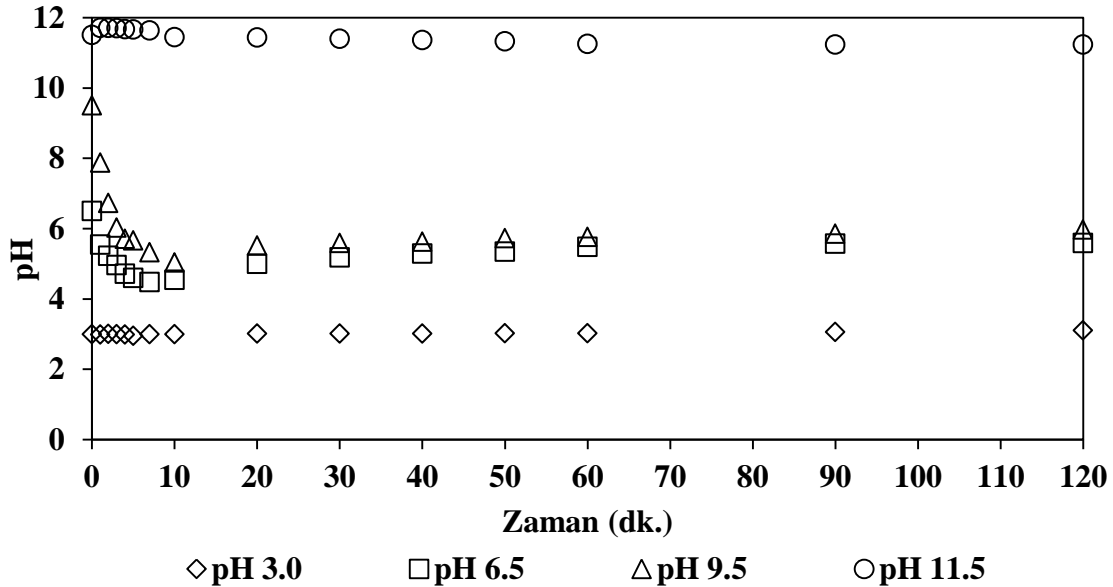


Şekil 4.68: Başlangıç pH'sının H_2O_2 /UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan H_2O_2 tüketim hız sabitlerine etkisi ($OPEO_0 = 20$ mg/L (47 μ M); $TOK_0 = 13,6$ mg/L; $H_2O_{20} = 5,00$ mM).

H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO gideriminde ve mineralizasyonunda H₂O₂ tüketimi birinci dereceden bir kinetik göstermektedir. Çalışılan başlangıç pH değerleri için elde edilen H₂O₂ tüketim hız sabitleri Şekil 4.68’de verilmiştir. En yüksek H₂O₂ tüketimi pH 11,5’te yürütülen oksidasyon deneyinde 0,3350 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

4.3.2.4 pH Değişimi

Başlangıç pH’sının OPEO giderimine etkisinin araştırıldığı H₂O₂/UV-C oksidasyon deneylerinde pH 6,5 ve 9,5’te oksidasyon ilk 10 dakikalık reaksiyon süresinde çok hızlı gerçekleşmiş ve asit oluşumu sonucunda reaksiyon pH’sında düşüşler gözlemlenmiş ve bu dakikada en düşük pH değerlerine ulaşılmıştır (pH 6,5 için 4,5, pH 9,5 için 5,0). Bu reaksiyon süresinden sonra oksidasyonun ileri aşamalarında ise mineralizasyon nedeniyle pH yükselmesi gözlemlenmiştir. Reaksiyonun devamında ise pH değerleri hemen hemen aynı değerlerde kalmıştır. Asidik pH (3,0) değerinde yürütülen oksidasyon deneyi için bu durum gözlenmemiş, pH değeri tüm reaksiyon boyunca pH 3,0 civarında seyretmiştir. pH 11,5’te gerçekleştirilen deneyde ise OPEO oksidasyonunun ve mineralizasyonunun sınırlı olarak gerçekleşmesinden dolayı pH hemen hemen aynı değerlerde kalmıştır. Bu deney setlerinde pH’nın reaksiyonlar süresince zamana bağlı değişimi Şekil 4.69’de görülmektedir.



Şekil 4.69: OPEO model kirleticisinin H₂O₂/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı başlangıç pH’larında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); TOK₀ = 13,6 mg/L; H₂O₂₀ = 2,50 mM).

4.3.2.5 Elektrik enerjisi tüketimleri

H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında farklı başlangıç pH'larının etkisinin incelendiği çalışmalarda OPEO ve TOK parametresi için hesaplanan EE/O (kWsa/m³), EE/M₉₀ (kWsa/g) ve EE/M_{OPEO} (kWsa/g) değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

OPEO'nun %100 ayrışması çok kısa sürelerde gerçekleştiği için EE/M₉₀ değerleri hesaplanamamıştır. Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi OPEO parametresi için bir m³ suyun arıtılabilmesi için gerekli elektrik enerjisi optimum arıtma pH'sı olarak seçilen pH 6,5'ta en küçük değerini (0,7 kWsa/m³) almıştır.

Çizelge 4.7: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımı için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri- Başlangıç pH'sı.

pH	OPEO	TOK		
	EE/O (kWsa/m ³)	EE/O (kWsa/m ³)	EE/M ₉₀ (kWsa/g)	EE/M _{OPEO} (kWsa/g)
3,0	1,5	13,0	3,5	6,5
6,5	0,7	8,3	3,2	1,8
9,5	0,8	8,0	2,2	1,9
11,5	1,4	_*	_**	_***

* TOK giderimi olmadığı için hesaplanamamıştır.

** %90 TOK giderimi sağlanamadığı için hesaplanamamıştır.

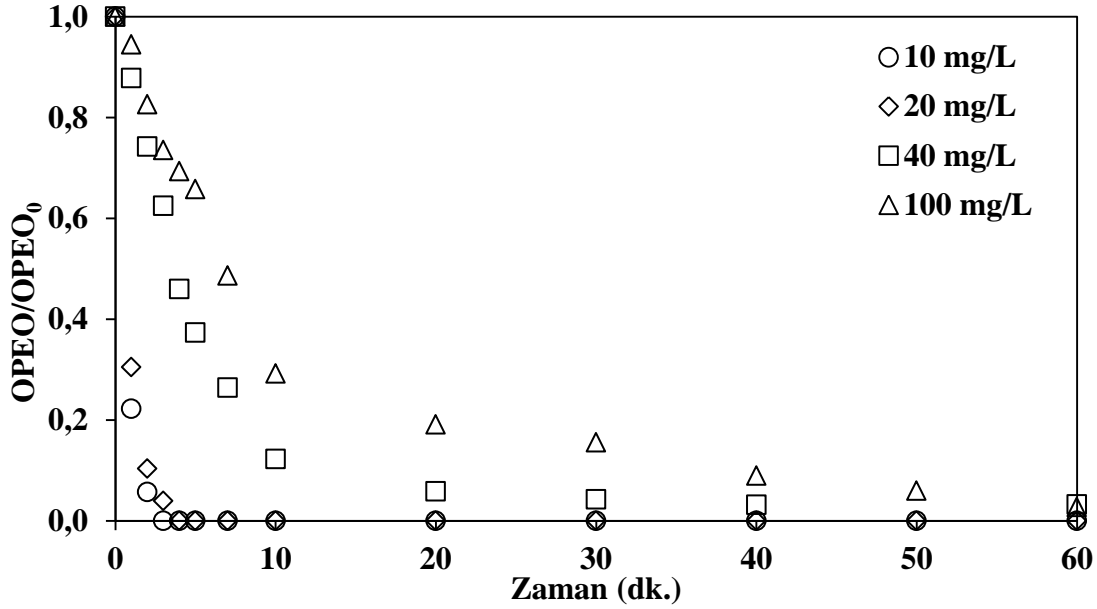
*** %100 OPEO giderimi elde edilen sürede TOK giderimi olmadığı için hesaplanamamıştır.

4.3.3 Giriş OPEO konsantrasyonunun etkisi

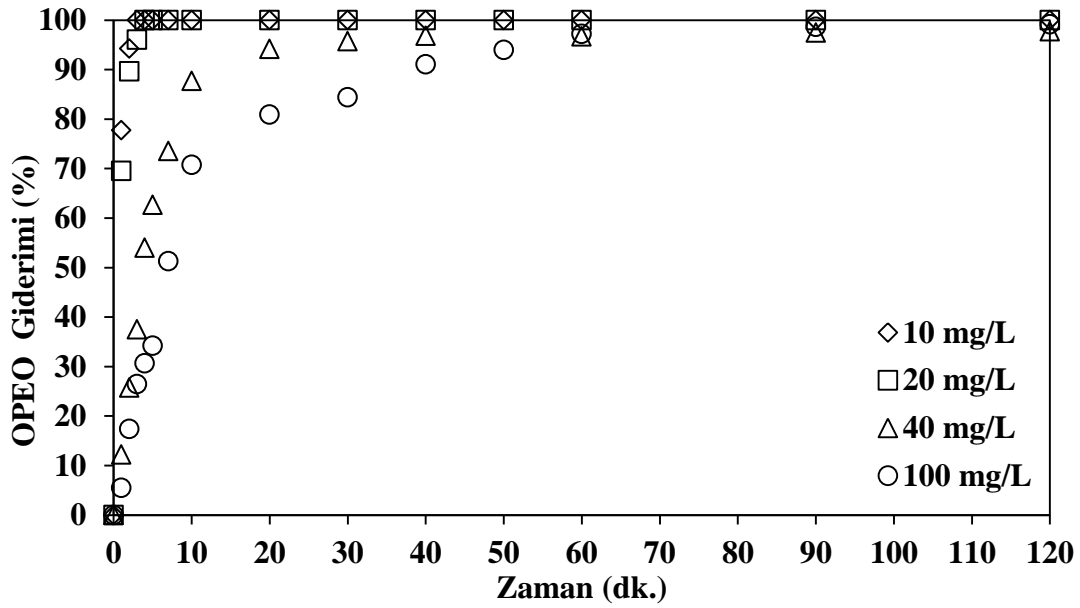
Giriş OPEO konsantrasyonunun proses verimine etkisini belirlemek için, 2,50 mM başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunda ve pH 6,5'ta, 10, 20, 40 ve 100 mg/L OPEO içeren sulu çözeltilerde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda gerçekleştirilen H₂O₂/UV-C oksidasyon deneylerinde OPEO, TOK, H₂O₂ ve pH parametrelerinin reaksiyon süresine boyunca değişimleri aşağıdaki bölümlerde ayrıntıları ile açıklanmıştır.

4.3.3.1 OPEO giderimi

OPEO'nun $H_2O_2/UV-C$ fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi ile gideriminde giriş OPEO konsantrasyonunun etkisinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen OPEO konsantrasyonlarındaki azalmalar normalize değerler olarak Şekil 4.70'da, giderim verimleri olarak da Şekil 4.71'de verilmiştir.



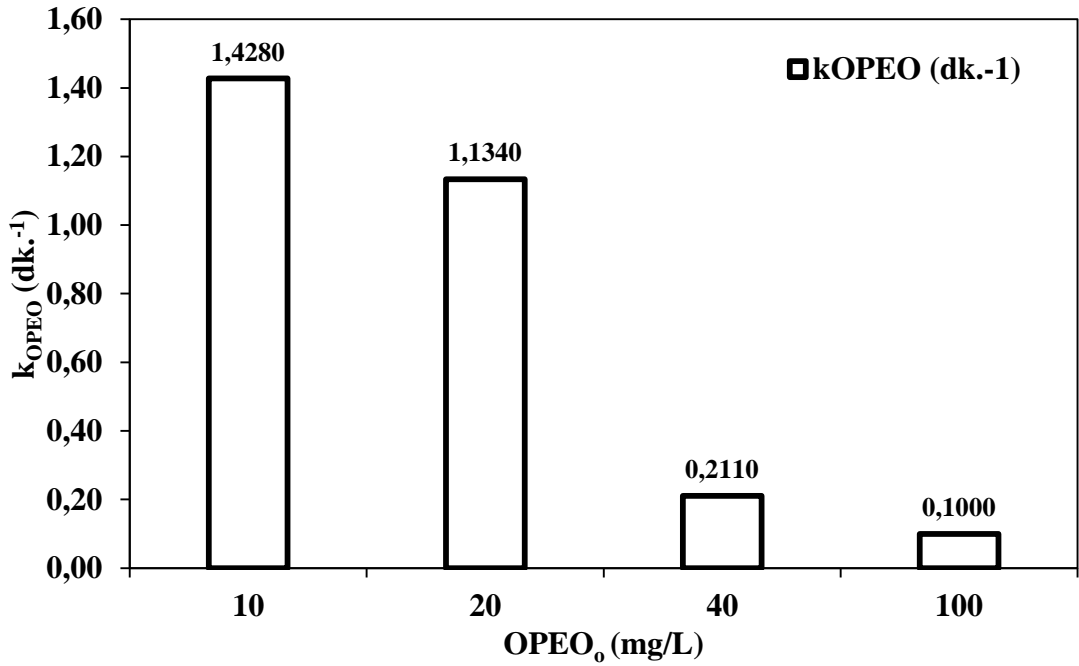
Şekil 4.70: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO azalması üzerine etkisi ($H_2O_{20} = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$).



Şekil 4.71: $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderim verimleri üzerine etkisi ($H_2O_{20} = 2,50$ mM; $pH_0 = 6,5$).

Yapılan deneylerde 10 ve 20 mg/L giriş OPEO konsantrasyonlarında 5 dakikadan daha düşük reaksiyon sürelerinde OPEO giderilmiştir. 40 mg/L ve 100 mg/L OPEO konsantrasyonlarında ise ilk 20 dakika OPEO miktarında hızlı azalmalar gözlemlenmiş ve 120. dakikada %100 giderime ulaşmıştır. Beklenildiği üzere, kullanılan oksidan miktarının sabit kalması halinde artan giriş OPEO konsantrasyonu ile OPEO giderim hızı olumsuz yönde etkilenmiştir (Yoon ve diğ., 2012). Bunun nedeni ise ortamda daha fazla kirletici substrat olmasına rağmen sabit bir H₂O₂ konsantrasyonunun yani oksidan miktarının kullanılmasıdır.

Şekil 4.72’de verilen OPEO giderim hız sabitleri incelendiğinde OPEO konsantrasyonunun artması ile OPEO giderim hız sabitlerinin belirgin bir düşüş gösterdiği görülmektedir. Çalışılan en yüksek giriş OPEO konsantrasyonu olan 100 mg/L değerinde OPEO giderim hızı 0,1000 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Aynı hız 10 mg/L giriş OPEO konsantrasyonu için yaklaşık yaklaşık 14 kat daha yüksektir (1,4280 dk⁻¹).

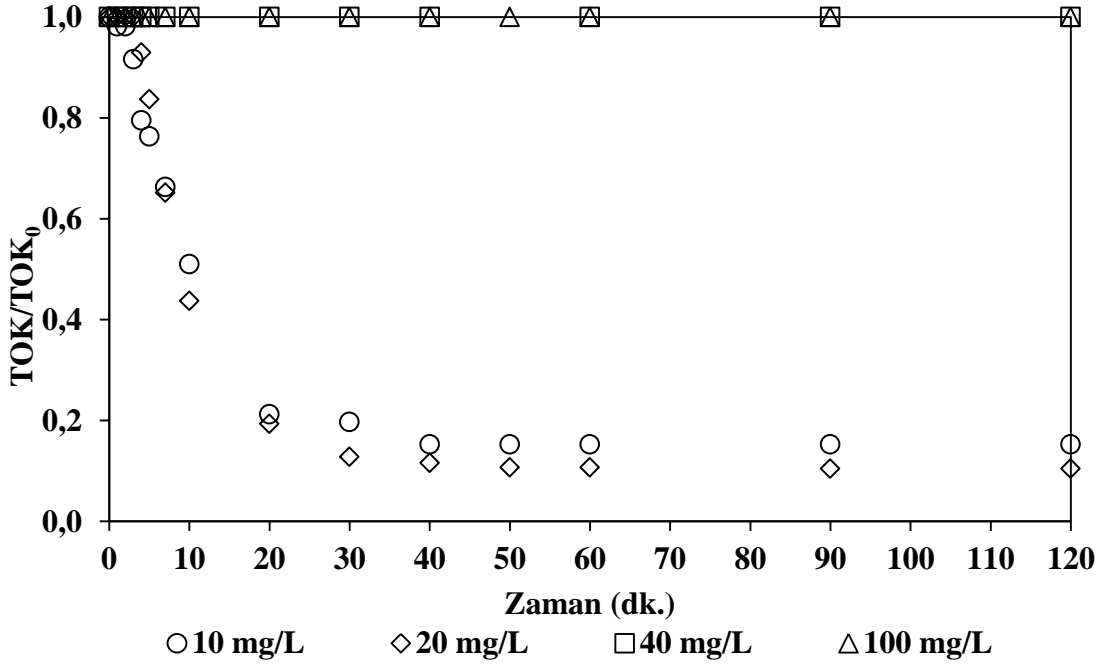


Şekil 4.72: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderim hız sabitleri üzerine etkisi (H₂O₂₀ = 2,50 mM; pH₀ = 6,5)

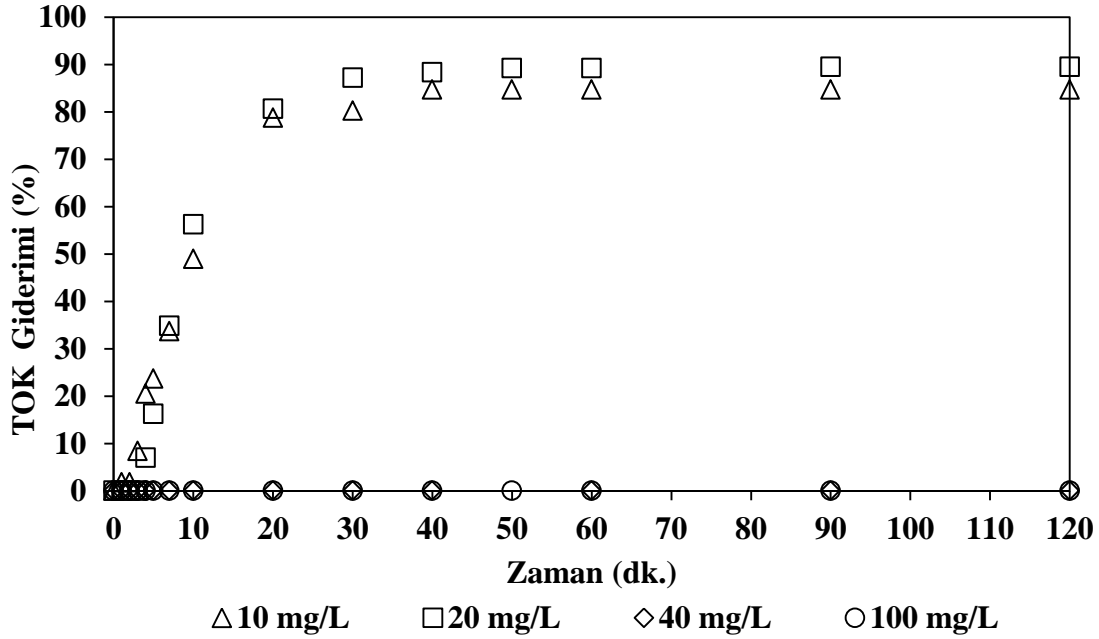
4.3.3.2 TOK Giderimi

Giriş OPEO konsantrasyonunun OPEO giderimi üzerine etkisinin araştırıldığı H₂O₂/UV-C oksidasyon deneylerinde zamana bağlı olarak elde edilen TOK

giderimleri incelendiğinde (Şekil 4.73) OPEO giderimine benzer şekilde giriş OPEO konsantrasyonunun artması ile TOK giderimlerinde azalma meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.73: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO artırımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK azalması üzerine etkisi (H₂O₂₀ = 2,50 mM; pH₀ = 6,5).



Şekil 4.74: H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO artırımında giriş OPEO konsantrasyonunun TOK giderim verimleri üzerine etkisi (H₂O₂₀ = 2,50 mM; pH₀ = 6,5).

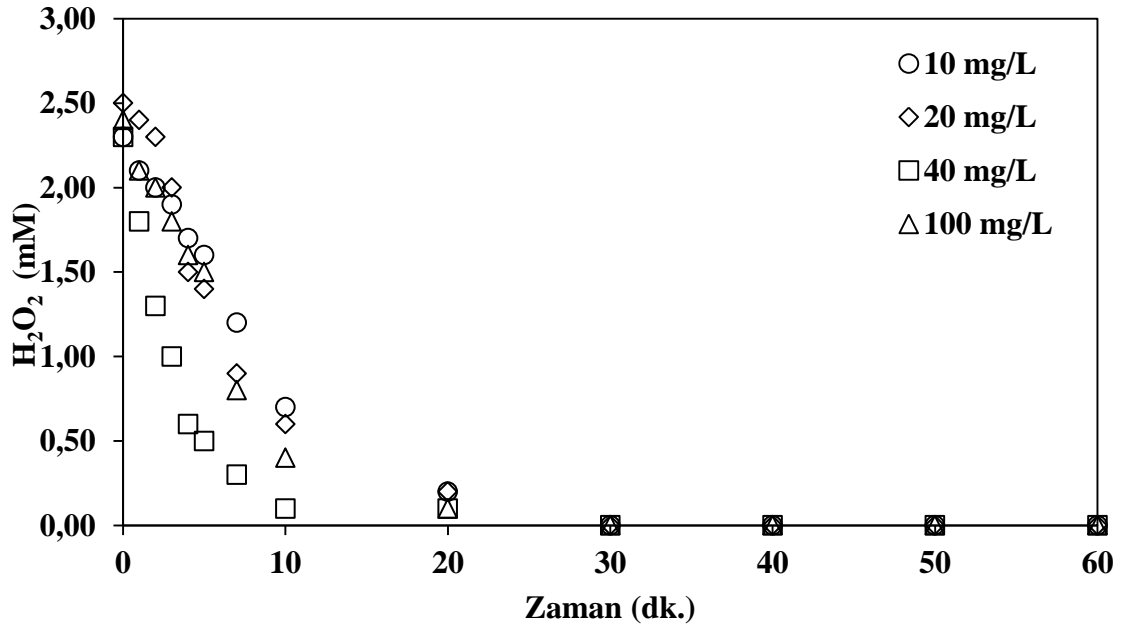
40 ve 100 mg/L giriş OPEO konsantrasyonlarında oksidan miktarının (2,50 mM) TOK giderimi için düşük olmasından dolayı TOK değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmemekte iken 10 ve 20 mg/L OPEO konsantrasyonlarında 40 dakika boyunca gerçekleşen azalma sonunda TOK değerinde sırasıyla % 85 ve %88 değerinde giderim gerçekleşmiş ve sonrasında hemen hemen aynı değerlerde salınım göstermiştir(Şekil 4.74).

OPEO'nun oksidasyonu sırasında oluşan ve ortamda biriken ara ürünlerin giderimi başka bir ifade ile mineralizasyonu çalışılan yüksek OPEO konsantrasyonlarında gerçekleşmemektedir.

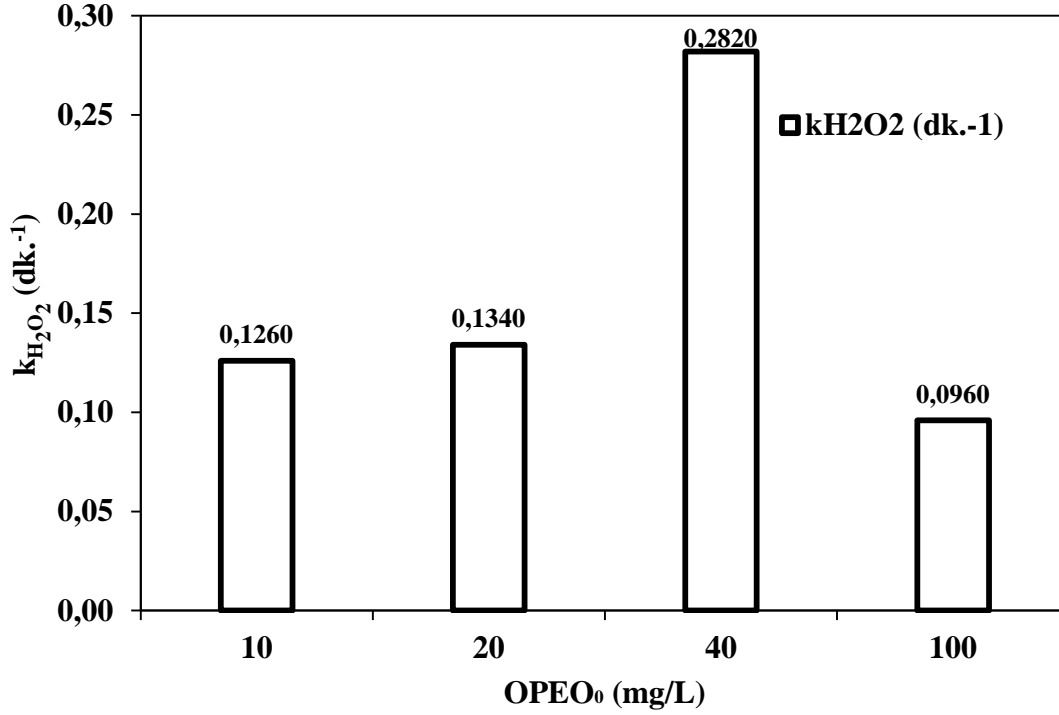
Bu deneysel koşullarda, 40 mg/L ve 100 mg/L giriş OPEO konsantrasyonları için TOK giderim hız sabitleri hesaplanamamıştır. 10 mg/L ve 20 mg/L giriş OPEO konsantrasyonları için ise TOK giderim hız sabitleri sırası ile $0,0800 \text{ dk}^{-1}$ ve $0,0970 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

4.3.3.3 Hidrojen peroksit Tüketimi

Farklı giriş OPEO konsantrasyonlarında yürütülen $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ oksidasyon deneylerinde çalışılan tüm OPEO konsantrasyonlarında H_2O_2 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda tamamen tüketilmiştir (Şekil 4.75).



Şekil 4.75: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesi ile OPEO arıtımında giriş OPEO konsantrasyonunun H_2O_2 tüketimi üzerine etkisi ($\text{H}_2\text{O}_{20} = 2,50 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 6,5$).



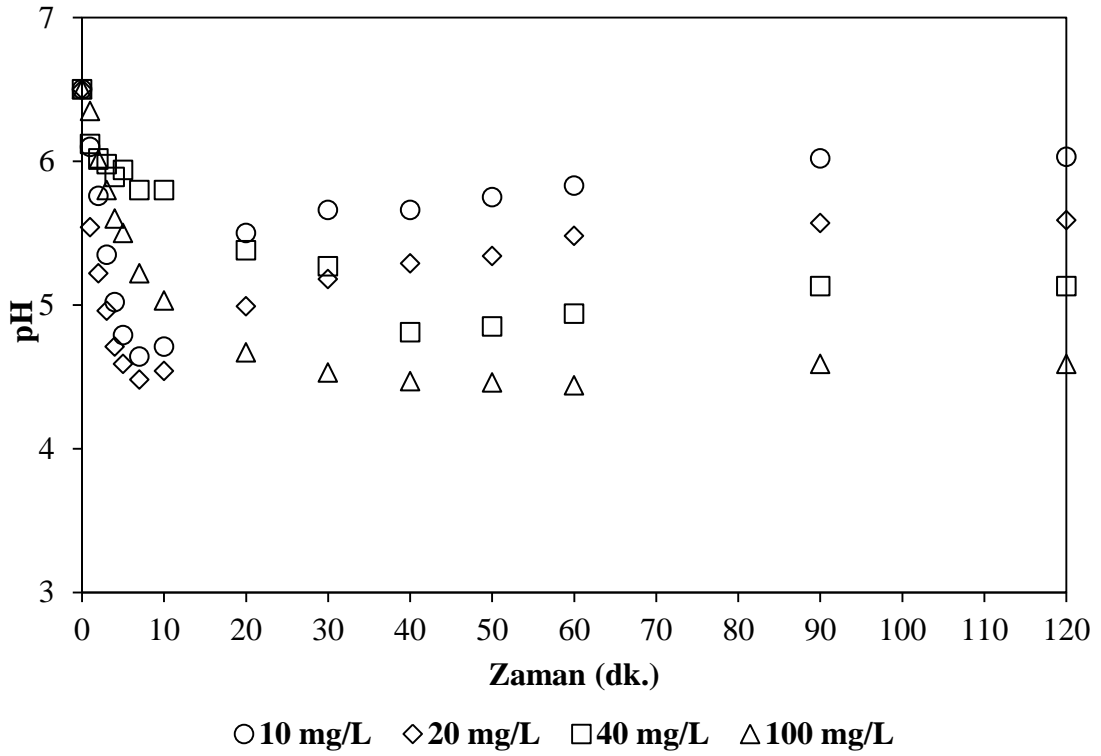
Şekil 4.76: Giriş OPEO konsantrasyonunun H₂O₂/UV-C prosesi ile OPEO giderimi sırasında bulunan H₂O₂ tüketim hız sabitlerine etkisi (H₂O₂₀ = 2,50 mM; pH₀ = 6,5).

4.3.3.4 pH Değişimi

H₂O₂/UV-C prosesi ile oksidasyon çalışmalarında, reaksiyon pH değerlerinin, deneysel koşullara bağlı olarak oksidasyon sırasında karboksilik asitlerin oluşumu ve birikimi nedeniyle azalma göstermesi, reaksiyonun ilerlemesi ile mineralizasyonun önem kazanması başlaması ve oluşan karbon dioksitin ortamdan ayrılması nedeniyle artış göstermesi beklenen bir sonuçtur.

Bu araştırma kapsamında çalışılan 10 mg/L ve 20 mg/L giriş OPEO konsantrasyonlarında da benzer pH profilleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.77). 10 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda reaksiyonun 2. dakikasında elde edilen en düşük pH değeri (4,8), OPEO konsantrasyonunun 20 mg/L'ye artırılması durumunda 4,5 değerini almıştır. 40 ve 100 mg/L giriş OPEO konsantrasyonunda ise reaksiyon pH'sı ilk 40 dakikada bir düşüş göstermiş (sırasıyla 4,8 ve 4,5 değerine) ve sonrasında bir miktar pH yükselmesi gerçekleşmiştir. 120 dakika sonunda ulaşılan pH değerleri 10 mg/L OPEO giriş konsantrasyonu için 6,0, 20 mg/L OPEO konsantrasyonu için 5,6, 40 ve 100 mg/L OPEO konsantrasyonları için ise sırası ile 5,1 ve 4,6 olarak ölçülmüştür. Giriş OPEO konsantrasyonunun artması ile 120 dakika sonunda ölçülen pH

değerlerinin, artan OPEO konsantrasyonlarına göre daha düşük olması oluşan asidik karakterli ara ürün konsantrasyonunun daha fazla olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.77: OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile fotokimyasal arıtımında farklı giriş OPEO konsantrasyonlarında reaksiyon boyunca pH profillerinde meydana gelen değişim (H₂O_{2o} = 2,50 mM; pH_o = 6,5).

4.3.3.5 Elektrik enerjisi tüketimler

Elektrik enerjisi tüketimlerinin değerlendirilmesi TOK giderimi elde edilen 10 mg/L ve 20 mg/L OPEO konsantrasyonları için yapılabilmektedir. Hesaplanan EE/O 10 mg/L için 2,9 kWsa/m³, 20 mg/L OPEO konsantrasyonu için ise 12,3 kWsa/m³ değerindedir.

4.4 OPEO model kirleticisinin PS/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C Prosesleri ile Arıtımı sırasında oluşan Oksidasyon Ürünlerinin Belirlenmesi

4.4.1 GC/MS analizleri

Literatürde oktilfenol (OP) ve OPEO kirleticilerinin İOP'i ile arıtımları sırasında oluşan ara ürünlerin tespit edilmesine yönelik çok az çalışma bulunmaktadır. Buna karşın OP ve OPEO'nun üyesi olduğu alkil fenoller ve akil fenol etoksilatlar ana

grubu içinde yer alan nonil fenol (NP) ve nonil fenol etoksilatların (NPEO) gerek biyolojik prosesler gerekse İOP'i ile artımı uygulamalarında biyodegradasyon ve oksidasyon ara ürünlerinin belirlenmesi konusunda sınırlı da olsa bilimsel araştırmalar bulunmaktadır (Sherrard ve diğ., 1996; Mizuno ve diğ, 2002; Kim ve diğ., 2005; Neamtu ve Frimmel, 2006).

Neamtu ve Frimmel (2006) solar simülatör kullanarak H₂O₂ yokluğunda ve varlığında NP oksidasyonunu inceledikleri çalışmada fenol ve 1,4-dihidroksibenzen ara ürünlerinin oluştuğunu belirtmişlerdir. İOP'i ile NPEO artımında daha az sayıda etoksilat grubu içeren bileşikler, NP ve bunların hidroksillenmiş yapıları oksidasyon ürünleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu ilk kademe oksidasyon ürünlerinin yanısıra formaldehit, asetaldehit, glioksal ve metilglioksal ara ürünleri ve ayrıca karboksilik asitlerin (asetik, oksalik ve formik asit) tespit edildiği literatür araştırması çerçevesinde görülmüştür (Sherrard ve diğ., 1996; Mizuno ve diğ, 2002; Kim ve diğ., 2005).

Literatürde OP kirleticisinin fotolizi sırasında oluşan ara ürünlerin arasında fenol, 1,4-dihidroksibenzen ve 1,4-benzokinon'un tespit edildiği belirtilmektedir (Neamtu ve diğ., 2009).

OPEO kirleticisinin PS/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile artımı sırasında oluşan ara ürünlerin belirlenmesi çalışmalarında yürütülen GC/MS analizlerinin sonuçları Çizelge 4.8'de, GC/MS spektrumlarına örnekler ise Ek A-2'de verilmiştir.

OPEO model kirleticisinin PS/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile artımı sırasında oluşan ara ürünlerin GC/MS analizleri ile belirlenmesi çalışmalarında her üç proses için 1-6 etoksilat birimli polietilen glikol, 1-4 etoksilat birimli polietilen glikol monokarboksilik asit, 1-3 etoksilat birimli polietilen glikol dikarboksilik asit, 1-2 etoksilat birimli oktilfenol ve 4-tert-oktilfenol oluşumu saptanmıştır. PS/UV-C ve PMS/UV-C proseslerinde bu ürünlerin dışında 7-8 etoksilat birimli polietilen glikol, polietilen glikol monokarboksilik asit 5 etoksilat, 4-5 etoksilat birimli polietilen glikol monokarboksilik asit ve 1-3 etoksilat birimli oktilfenol monokarboksilik asit oluşmaktadır. Oktilfenol 3 etoksilat ve oktilfenol 4 etoksilat ara ürünleri ise sadece PS/UV-C prosesi ile OPEO artımı sırasında oluşmaktadır.

Çizelge 4.8: OPEO model kirleticisinin için GC/MS analizlerinde tespit edilen oksidasyon ara ürünleri

Alkonma Süresi (dk.)	Kimyasal Bileşik	Molekül Yapısı –			
		Molekül Ağırlığı (g/mol)	PS/UV-C	PMS/UV-C	H ₂ O ₂ /UV-C
5,90	Polietilen glikol 1 etoksilat	C ₂ H ₆ O ₂ -62	√	√	√
5,91	Polietilen glikol 2 etoksilat	C ₄ H ₁₀ O ₃ -106	√	√	√
5,94	Polietilen glikol 3 etoksilat	C ₆ H ₁₄ O ₄ -150	√	√	√
5,97	Polietilen glikol 4 etoksilat	C ₈ H ₁₈ O ₅ -194	√	√	√
5,98	Polietilen glikol 5 etoksilat	C ₁₀ H ₂₂ O ₆ -238	√	√	√
6,01	Polietilen glikol 6 etoksilat	C ₁₂ H ₂₆ O ₇ -282	√	√	√
6,04	Polietilen glikol 7 etoksilat	C ₁₄ H ₃₀ O ₈ -326	√	√	-
6,06	Polietilen glikol 8 etoksilat	C ₁₆ H ₃₄ O ₉ -370	√	√	-
6,10	1 oksietilen birimli polietilen glikol monokarboksilik asit	C ₄ H ₈ O ₄ -120	√	√	√
6,16	2 oksietilen birimli polietilen glikol monokarboksilik asit	C ₆ H ₁₂ O ₅ -164	√	√	√
6,20	3 oksietilen birimli polietilen glikol monokarboksilik asit	C ₈ H ₁₆ O ₆ -208	√	√	√
6,21	4 oksietilen birimli polietilen glikol monokarboksilik asit	C ₁₀ H ₂₀ O ₇ -252	√	√	√
6,26	5 oksietilen birimli polietilen glikol monokarboksilik asit	C ₁₂ H ₂₄ O ₈ -296	√	√	-
6,96	1 oksietilen birimli polietilen glikol dikarboksilik asit	C ₆ H ₁₀ O ₆ -178	√	√	√

Çizelge 4. 8: Devamı

Alkonma Süresi (dk.)	Kimyasal Bileşik	Molekül Yapısı –			
		Molekül Ağırlığı (g/mol)	PS/UV-C	PMS/UV-C	H ₂ O ₂ /UV-C
6,97	2 oksietilen birimli polietilen glikol dikarboksilik asit	C ₈ H ₁₄ O ₇ -222	√	√	√
6,98	3 oksietilen birimli polietilen glikol dikarboksilik asit	C ₁₀ H ₁₈ O ₈ -266	√	√	√
7,01	4 oksietilen birimli polietilen glikol dikarboksilik asit	C ₁₂ H ₂₂ O ₉ -310	√	√	-
7,06	5 oksietilen birimli polietilen glikol dikarboksilik asit	C ₁₄ H ₂₆ O ₁₀ -354	√	√	-
28,17	4-tert-oktilfenol	C ₁₄ H ₂₂ O-206	√	√	√
13,28	Oktilfenol monokarboksilik asit 1 etoksilat	C ₁₈ H ₂₈ O ₄ -308	√	√	-
13,34	Oktilfenol monokarboksilik asit 2 etoksilat	C ₂₀ H ₃₂ O ₅ -352	√	√	-
13,36	Oktilfenol monokarboksilik asit 3 etoksilat	C ₂₂ H ₃₆ O ₆ -396	√	√	-
38,08	Oktilfenol 1 etoksilat	C ₁₆ H ₂₆ O ₂ -250	√	√	√
39,15	Oktilfenol 2 etoksilat	C ₁₈ H ₃₀ O ₃ -294	√	√	√
39,26	Oktilfenol 3 etoksilat	C ₂₀ H ₃₄ O ₄ -338	√	-	-
39,43	Oktilfenol 4 etoksilat	C ₂₂ H ₃₈ O ₅ -382	√	-	-

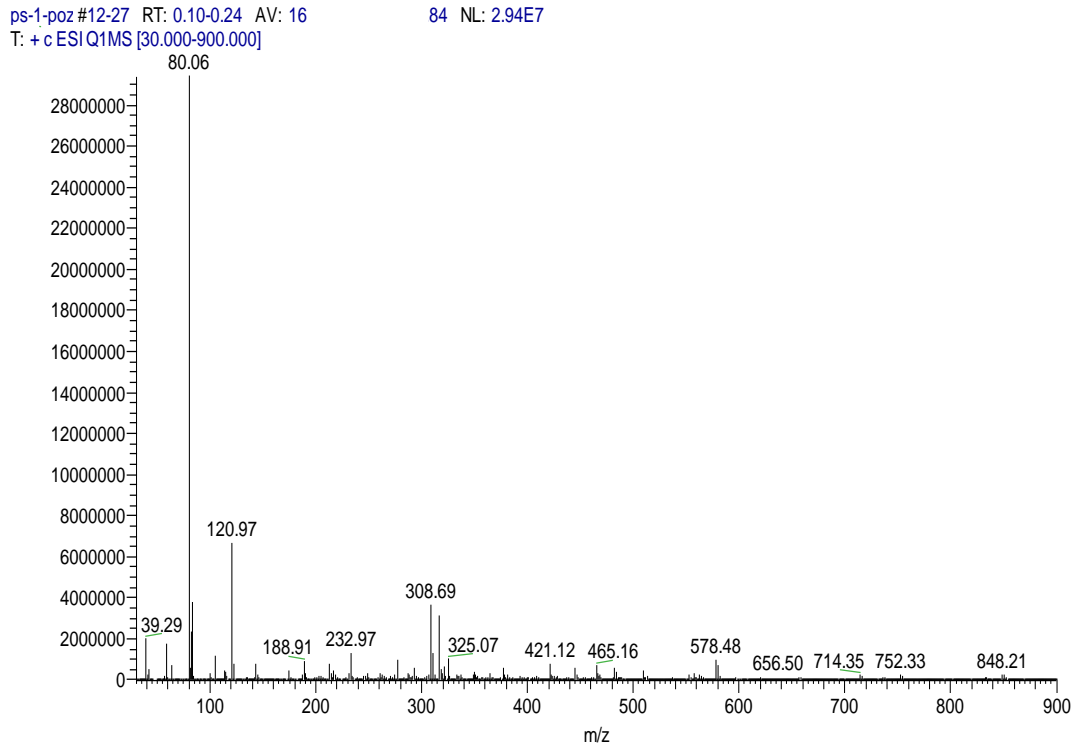
4.4.2 HPLC analizleri

OPEO model kirleticisinin PS/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile arıtımında oluşan alifatik organik asitlerin belirlenmesi amacıyla HPLC analizleri gerçekleştirilmiştir. HPLC analizleri sonucunda uygulanan arıtma prosesine göre

başka bir deyiş ile oksidasyona sebep olan serbest radikalın ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ veya HO^{\bullet}) türüne göre farklı karboksilik asitlerin oluştuğu tespit edilmiştir. Arıtma proseslerinin her üçü içinde asetik ve süksinik asit oluşumu gözlemlenirken sadece $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesinde oksalik ve fumarik asitlerinde oluştuğu tespit edilmiştir.

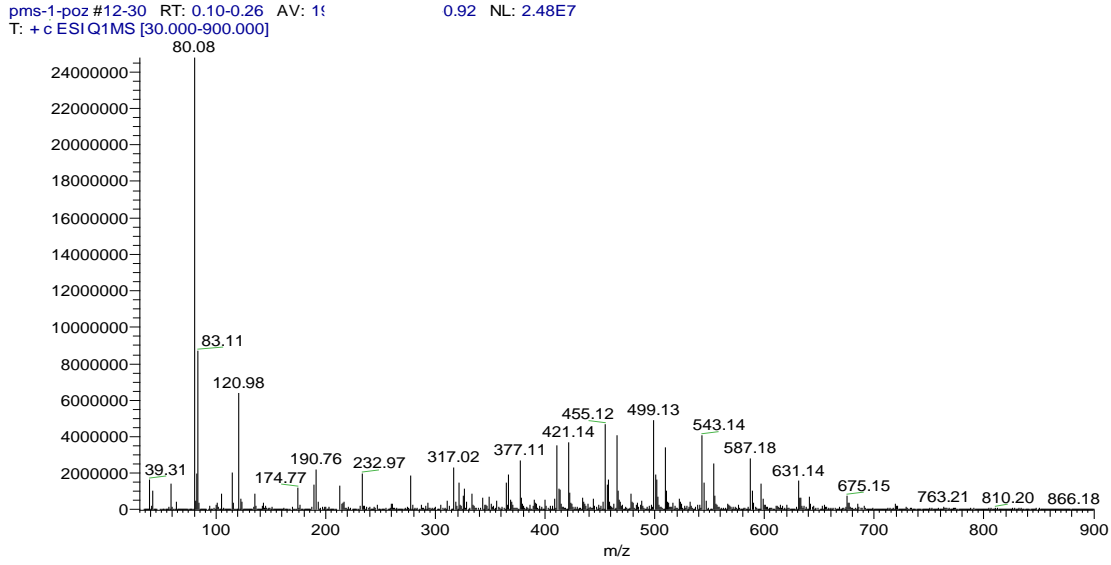
4.4.3 LC/MS² analizleri

PS/UV-C prosesi ile OPEO arıtımında, reaksiyonun 1. dakikasından itibaren 232,97 m/z ve 188,91 m/z oranlarına sahip oksidasyon ara ürünleri tespit edilmiştir. Bunların dışında ilerleyen reaksiyon sürelerinde 174,79 m/z ve 144,91 m/z oranlarına sahip ara ürünlerin oluşumu gözlenmiştir. Şekil 4.78’de reaksiyonun birinci dakikası için elde edilen LC/MS² spektrumu örnek olarak verilmiştir.



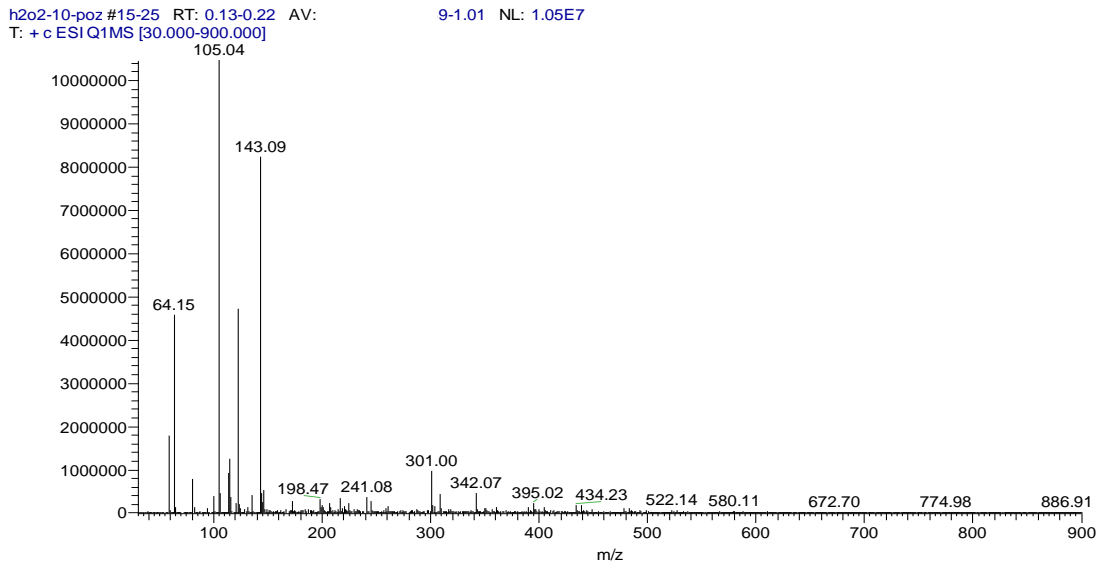
Şekil 4.78: OPEO model kirleticisinin PS/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında 1 dakikalık reaksiyon süresi için elde edilen LC/MS² spektrumu ($\text{OPEO}_0 = 20 \text{ mg/L}$ ($47 \mu\text{M}$); $\text{PS}_0 = 2,5 \text{ mM}$; $\text{pH}_0 = 6,5$)

PMS/UV-C prosesinde reaksiyonun birinci dakikasında saptanan 279,08 m/z oranındaki ara ürün arıtmanın 60. dakikasında saptanabilir limitlerin altına inmiştir. Şekil 4.79’de reaksiyonun 1. dakikası için elde edilen LC/MS² spektrumu örnek olarak verilmiştir.



Şekil 4.79: OPEO model kirleticisinin PMS/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında 1 dakikalık reaksiyon süresi için elde edilen LC/MS² spektrumu (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); PMS₀ = 2,5 mM; pH₀ = 6,5)

OPEO kirleticisinin H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında 10, dakikada gözlenmeye başlanan 301 m/z iyonu başlıca ara ürün olarak belirlenmiştir. Elde edilen kütle spektrumları yine 200 ila 250 m/z arasında çeşitli ara ürünlerin olabileceğini göstermiştir. Şekil 4.80’de H₂O₂/UV-C prosesinde reaksiyonun 10. dakikası için elde edilen LC/MS² spektrumu örnek olarak verilmiştir.



Şekil 4.80: OPEO model kirleticisinin H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında 10 dakikalık reaksiyon süresi için elde edilen LC/MS² spektrumu (OPEO₀ = 20 mg/L (47 µM); H₂O₂₀ = 2,5 mM; pH₀ = 6,5).

5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, oktilfenol etoksilat (OPEO) kirleticisinin arıtımında sülfat radikali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) bazlı persülfat (PS)/UV-C ve peroksimonosülfat (PMS)/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Söz konusu prosesler, optimum işletme koşullarının, oksidatif ayrışma kinetiklerinin ve proses mekanizmalarının belirlenmesi amacı ile farklı işletim koşullarında (seçilen proses değişkenleri: OPEO ve oksidan konsantrasyonları, reaksiyon pH'sı ve ayrıca reaksiyon süresi) çalışılmış ve proses performansları OPEO ve toplam organik karbon (TOK) giderimleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında, OPEO'nun iyi bilinen bir hidroksil radikali (HO^{\bullet}) bazlı İOP ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) ile arıtımı da incelenmiş olup $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve HO^{\bullet} bazlı İOP uygulamalarının etkinlikleri kıyaslanmıştır.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- OPEO (20 mg/L) model kirleticisinin PS/UV-C, PMS/UV-C ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesleri ile arıtımında çalışılan en düşük oksidan konsantrasyonunda dahi ana maddenin tamamen ayrışmasının sağlandığı görülmüştür. Oksidan konsantrasyonunun artırılması ile OPEO dakikalar mertebesinde (< 4 dakika) tamamen giderilmiştir. Yüksek mertebelerde TOK gideriminin elde edilebilmesi için ise oksidan konsantrasyonunun 2,5 mM'dan daha yüksek olması gerektiği elde edilen sonuçlar ışığında söylenebilmektedir. 20 mg/L OPEO ve 2,5 mM oksidan konsantrasyonlarında ve pH 6.5'ta TOK gideriminin PS/UV-C ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ arıtma prosesleri için % 90, PMS/UV-C prosesi için ise %80 gibi yüksek mertebelerde olduğu tespit edilmiştir. Bu deneysel koşullarda oksidan 40-50 dk. içerisinde tükenmiş ve takip eden sürelerde TOK gideriminde artış gözlenmemiştir. Artan giriş oksidan konsantrasyonuna paralel olarak organik maddelerin oksidasyonunda kullanılan radikallerin konsantrasyonlarında ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve HO^{\bullet}) elde edilen artışın bir sonucu olarak ana maddenin tamamen giderimi

için gerekli reaksiyon süresi azalmış, OPEO ve TOK giderim hızları da artış göstermiştir.

- Reaksiyon başlangıç pH değerinin proses performansları üzerine etkilerinin incelendiği deney setlerinde, her üç fotokimyasal ileri oksidasyon prosesinde OPEO'nun tamamen giderimi reaksiyonun ilk on dakikası içerisinde gerçekleşmiştir. PS/UV-C prosesinde reaksiyon başlangıç pH değerinin TOK giderimi verimleri üzerine olumsuz bir etkisi saptanmamıştır. Bununla birlikte PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C proseslerinde artan pH ile TOK giderim verimlerinin düştüğü belirlenmiştir. H₂O₂/UV-C prosesi için bu durum, zayıf bir asit olan H₂O₂'in (pKa = 11,62) ortamın pH değeri arttıkça az da olsa iyonlaşmaya başlamasına bu nedenle daha az UV-C fotolizine maruz kalmasına (daha az UV-C ışığı absorplamasına ve neticede daha az HO• radikali üretmesine) bağlanabilmektedir.
- Giriş OPEO konsantrasyonunun proses performansları üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalarda, artan giriş OPEO konsantrasyonuna paralel olarak ana maddenin (OPEO) tamamen ayrışması gereken reaksiyon süresinin arttığı görülmüştür. Bununla birlikte 100 mg/L OPEO giriş konsantrasyonunda, çalışılan her üç proseste de OPEO tamamen giderilememiştir. OPEO ayrışmasında gözlenen bu durum TOK gideriminde daha belirgin olarak görülmüştür. OPEO'nun oksidasyonu sırasında oluşan ve ortamda biriken ara ürünlerin giderimi (mineralizasyonu) çalışılan yüksek OPEO konsantrasyonlarında gerçekleşmemiştir. OPEO giriş konsantrasyonunun artması ile TOK giderimindeki bu belirgin azalma artan kirletici konsantrasyonuyla ara ürünler ve model kirletici arasında üretilen radikaller için yarış olması ile açıklanmıştır.
- Fotokimyasal oksidasyon proseslerinin ekonomik olarak uygunluğunun araştırılması ve proseslerin ekonomik olarak karşılaştırılabilmesi için hesaplanan elektrik enerjisi tüketimleri (EE/O, kWsa/m³) PS/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri için sırası ile 11.3, 5.5 ve 8.3 kWsa/m³ olarak bulunmuştur (OPEO₀ = 20 mg/L, oksidan konsantrasyonu (PS, PMS, H₂O₂) = 2,5 mM, pH₀ = 6.5).
- Oksidasyon ara ürünlerinin belirlenmesi çalışmaları kapsamında HPLC ile karboksilik asitlerin ölçümünde OPEO'nun arıtımında uygulanan prosese başka

bir deyiş ile oksidasyona sebep olan serbest radikalın ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve HO^\bullet) türüne bağı olarak farklı karboksilik asitlerin oluştuğı tespit edilmiştir. İncelenen arıtma proseslerinin her üçü için asetik ve süksinik asit oluşumu gözlemlenirken sadece $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesinde oksalik ve fumarik asitlerin de oluştuğı tespit edilmiştir.

- Gerçekleştirilen GC/MS analizleri OPEO model kirleticisinin PS/UV-C, PMS/UV-C ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ prosesleri ile arıtımları sırasında aromatik yapıda birçok oksidasyon ara ürünün oluştuğunu ortaya koymuştur. İncelenen her üç proses için oktilfenol monokarboksilik asit 3 etoksilat, 1-5 oksietilen birimli polietilen glikol monokarboksilik asit, polietilen glikol 8 etoksilat, 4-tert-oktilfenol, oktilfenol 4 etoksilat, 1-5 oksietilen birimli polietilen glikol dikarboksilik asit ve türevleri oksidasyon ara ürünleri olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali bazlı PS/UV-C ve PMS/UV-C, HO^\bullet radikali bazlı $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile OPEO'nun etkin bir şekilde giderilebileceğini, ayrıca bu prosesler ile yüksek mertebelerde mineralizasyonun gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte OPEO model kirleticisinin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı sırasında oluşan ara/son ürünlerin biyotoksik etkilerinin hem *in-vivo* hem de *in-vitro* toksisite testleriyle paralel olarak araştırılması bu tür kirleticilerin ve oksidasyon ürünlerinin ekotoksikolojik etkilerinin ortaya konması açısından önemli ve gereklidir. Ayrıca hem hidroksil hem de sülfat radikali bazlı ileri oksidasyon prosesleri için maliyet hesapları yapılarak hangi prosesin ekonomik açıdan daha uygun olduğu tespit edilebilir.

KAYNAKLAR

- Abdoulhassan, M. A., Souabi, S., Yaacoubi, A., Baudu, M.,** (2006). Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. *International Journal of Environmental Science and Technology.*, 3(4), 327-332.
- Ahel, M. and Giger, W.,** (1993). Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyoxyethylates between water and organic solvents. *Chemosphere*, 26, 1471-1478.
- Akın A.,** (2009). *Bir tekstil yüzey aktif maddesinin H₂O₂/UV-C prosesiyle arıtılabilirliğinin yanıt yüzey yöntemiyle modellenmesi ve optimizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Albert, A., Serjeant, E.P.,** (1971). *The determination of ionization constants*. 2nd ed., Chapman and Hall, London.
- Alleva E., Brock J., Brouwe A., Colborn T., Fossi C., Gray E., Guillette L., Hauser P., Leatherland J., MacLusky N., Mutti A., Palanza P., Porterfield S., Santti R., Stein S.A., vom Saal F., Weiss B.,** (1995). Consensus Statement from the work session on environmental endocrine disrupting chemicals: neural , endocrine and behavioural effects, held at Erice, Sicily, November 5-10.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D.,** (2004). Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science and Technology*, 38, 3705-12.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D.,** (2004). Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science and Technology*, 38, 3705-12.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., González, M.A.,** (2006). Cobalt-mediated activation of peroxymonosulphate and sulphate radical attack on phenolic

- compounds, implications of chloride ions. *Environmental Science and Technology*, 40, 1000-07.
- Arslan-Alaton, I., Erdinc, E.,** (2006). Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry. *Water Research*, 40(18), 3409-3418.
- Arslan-Alaton, İ., Ölmez-Hancı, T., Gursoy, B.H., Tureli, 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., Ölmez-Hancı, T., Karahan, Ö.,** (2010). *Endüstriyel Yüzey Aktiflerin, Aril Sülfonatların ve Bunların İleri Oksidasyon Ürünlerinin Toksisitelerinin Respirometrik Araçlarla Tayin Edilmesi*, (Sonuç Raporu). TÜBİTAK, Proje No: 108Y051.
- Błędzka, D., Gryglik, D., Jacek, S. M.** (2009). Photolytic degradation of 4-tert-octylphenol in aqueous solution. *Environment Protection Engineering*, 35.3: 235-247.
- Błędzka, D., Gryglik, D., Olak, M., Gębicki, J. L., Miller, J. S.,** (2010). Degradation of n-butylparaben and 4-tert-octylphenol in H₂O₂/UV system. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(4), 409–416.
- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W. ve Tolman, C. A.,** (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 73, 627-637.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A.,** (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 73, 627-37.
- Carey, J.H.,** (1992). An introduction of AOPs for destruction of organics in wastewater. *Water Pollution Research*, 27, 1-21.
- CCOT (Calgon Carbon Oxidation Technologies),** (1995). *The AOP Handbook*. Markham, Ontario.

- Chiabotto P., Costante L., de Sanctis C.,** (2006). Premature the Larche and Environmental Pollutants. *Minerva Medica*, 97, 277-85.
- Clarke, K., Edge, R., Land, E.J., Navaratnam, S., Truscott, T.G.,** (2008). The sulphate radical is not involved in aqueous radiation oxidation processes, *Radiation Physics and Chemistry*, 77, 49-52.
- Criquet, J., Nebout, P., Vel Leitner, N.K.,** (2010). Enhancement of carboxylic acid degradation with sulfate radical generated by persulfate activation. *Water Science and Technology*, 61.5, 1221-26.
- Çakal Arslan Ö., Parlak H., Boyacıoğlu M., Karaarslan M.A.,** (2009). Ekotoksikoloji Ders Kitabı,Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları,No:79. Ders Kitabı Dizini, No:39.,Ege Üniversitesi Basım Evi, İzmir.
- Çetinkaya S.,** (2009). Endokrin çevre bozucular ve ergenlik üzerine etkileri. *Dicle Tıp Dergisi*, 36, 59-66.
- De Laat, J., Le, T.G.,** (2005). Kinetics and modelling of the Fe(III)/HO system in the presence of sulphate in acidic aqueous solutions. *Environmental Science and Technology*, 39, 1811-18.
- Deborde, M., Rabouan, S., Mazellier, P., Duguet, J. P., Legube, B.,** (2008). Oxidation of bisphenol a by ozone in aqueous solution. *Water Research*, 42 (16), 4299-308.
- Department for Environment Final Report, Food and Rural Affairs (DEFRA)** (UK) (2008), 4-tert-Octylphenol Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks.
- DiCorcia, A., Cavallo, R., Crescenzi, C., and Nazzari, M.,** (2000). Occurrence and abundance of dicarboxylated metabolites of nonylphenol polyethoxylate surfactants in treated sewages. *Environmental Science and Technology*. 34, 3914-3919.
- Dogliotti, L., Hayon, E.,** (1977). Flash photolysis of Per[Oxydi]Sulphate ions in aqueous solutions. The sulphate and ozonide radical anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 71, 2511-16.

- Ebersson L.**, (1993). Electron transfer reactions in organic chemistry, *Spring-Verlag*, Berlin (1987).
- Environmental Protection Agency (EPA)**, (1998). Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. Sections 2-1, 2-2 US Government Printing Office, Ohio.
- EPA** (2010). Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates Action Plan, USA. RIN 2070-ZA09. Augustos 18, 2010.
- EURATEX, E.-D.**, 2000. Textile Industry BREF Document (Ch. 2-6).
- Ferguson, P.L., Iden, C.R., Brownawell, B.J.**, (2001). Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage – impacted urban estuary. *Environmental Science and Technology*, 35, 2428–2435.
- Fernandez, A. M., Held, U., Willing, A., Breuer, W. H.**, (2004). New green surfactants for emulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings*, 53 (2005) 246–255.
- Garcia-Segura, S., El-Ghenemy, A., Centellas, F., Rodríguez, R. M., Arias, C., Garrido, J. A., Cabot, P. L., Brillas, E.**, (2012). Comparative degradation of the diazo dye direct yellow 4 by electro-fenton, photoelectro-fenton and photo-assisted electro-fenton. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 681, 36-43.
- Gibs, J., Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L.**, (2007). Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. *Science of the Total Environment*, 373, 240-249.
- Giger, W., Ahel, M.**, (1991). Behaviour of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in mechanical-biological sewage treatment: In proceedings of seminar on nonylphenoethoxylates (NPE) and nonylphenol (NP), 87-104, Ingvar Bingman, Swedish Environmental Protection Agency.
- Giger, W., Brunner, P. H. and Schaffner, C.**, (1984). 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from non-ionic surfactants. *Science*, 225, 623-625.

- 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.
- Guan, Y.H., Ma, J., Li, X.C., Fang, J.Y., Chen, L.W.,** (2011). Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system. *Environmental Science and Technology*, 45(21),9308-14.
- Hao, C., Croley, T.C., March, R.E., Koenig, B.G., Metcalfe, C.D.,** (2000). Mass spectrometric study of persistent acid metabolites of nonylphenol ethoxylate surfactants. *Journal of Mass Spectrometry*. 35,818- 830.
- Hayon, E., Treinin, A., Wilf, J.,** (1972). Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the, sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems: The SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , and SO_5^- radicals. *Journal of American Chemical Society*, 3, 47.
- Heindel J.J,** (2003). Endocrine disruptors and the obesity epidemic. *Toxicological Sciences*, 76, 247-49.
- Huang, K., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A.,** (2005). Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*, 61, 551-60.
- IPPC,** (2003). Guidance for the Textile Sector, S6.05/2,12/07/02, Bristol.
- İmren, C., Ölmez-Hancı, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., Arslan-Alaton, İ.,** (2010). Peroksimonosulfat (okson)/UV-C fotokimyasal prosesi ile dimetil ftalatın giderimi. *İtü Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü*, 20(2), 39-47.
- Karcı, A., Arslan-Alaton, I., Olmez-Hancı, T., Bekbolet, M.,** (2012). Transformation of 2,4-dichlorophenol by H_2O_2 /UV-C, fenton and photo-fenton processes: oxidation products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 230, 65- 73.
- Kawato S.,** (2004). Endocrine Disruptors as disruptors of brain function: a neurosteroid viewpoint. *Environmental Science*, 11, 1-14.
- Kelce W.R., Wilson, E.M.,** (2001). Antiandrogenic Effects of Environmental Endocrine Disruptors. In: Metzler M (ed). *The Handbook of Environmental*

- Chemistry, Endocrine Disruptors Part 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; p. 39-61.
- Kılıç, M. Y. ve Kestiöglu, K.,** (2008): Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon prosesleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13, 67-80.
- Kim, J., Korshin, G.V., Velichenko, A.B.,** (2005). Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. *Water Research*, 39, 2527-2534.
- Knepper, T.P., Barcelo, D., ve Voogt, P. D.** (2003). Analysis and Fate of Surfactants in the Aquatic Environment. *Elsevier Science B.V.*, Amsterdam, The Netherland.
- Krueger, C. J., Radakovih, K. M., Sawyer, T. E., Barber, L. B., Smith, R. L., Field, J. A.,** (1998). Fate and transport of a linear alkylbenzenesulfonate in a sewage-contaminated aquifer: A comparison of natural-gradient pulsed tracer tests. *Environmental Science and Technology*, 32, 3954-3961.
- Kurt U.,** (2007). *Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, (Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Lara-Martin, P. A., Gomez-Parra, A., Köchling, T., Sanz, J. L., Amils, R., Gonzales-Mazo, E.,** (2007). Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments. *Environmental Science and Technology*, 41, 3573-3579.
- Lau, T.K., Chu, W., Graham, N.J.D.,** (2007). The aqueous degradation of butylated hydroxyan isole by $UV/S_2O_8^{2-}$: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environmental Science and Technology*, 41, 613-19,
- Ledacowicz, S., Gonera, M.,** (1998). Optimization of oxidant dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Research*, 33, 2511-16.
- Lee, H.B.,** (1999). Review of analytical methods for the determination of nonylphenol and related compounds in environmental samples. *Water Quality Research, J. Can.* 34, 3-35.

- Legrini, O., Olivers, E., Braun, A.M.,** (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Research*, 93, 671-98.
- Liang, C, Su, H-W.,** (2009). Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 5558-62.
- Liang, C., Bruell, C.J.,** (2008). Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: experimental investigation of reaction orders. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47, 2912-18.
- Ling, S. K., Wang, S., Peng, Y.,** (2010). oxidative degradation of dyes in water using $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and Co^{2+} /peroxymonosulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 385–9.
- Liwarska-Bizokojc, E., Miksch, Korneliusz, Malachowska-Jutz, A., Kalka J.,** (2005). Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants. *Chemosphere*, 58, 1249-1253.
- Maurino, V., Calza, P., Minero, C., Pelizzetti, E., Vincenti, M.,** (1997). Light-assisted 1,4-dioxane degradation. *Chemosphere*, 35, 2675-88.
- Maurino, V., Calza, P., Minero, C., Pelizzetti, E., Vincenti, M.,** (1997). Light-assisted 1,4-dioxane degradation. *Chemosphere*, 35, 2675-88.
- McLachlan J.A., Simpson E., Martin M.,** (2006). Endocrine disrupters and female reproductive health, best practice & research. *Clinical Endocrinology & Metabolism*, 20, 46-63.
- Mizuno, T., Yamada, H., Tsuno, H.,** (2002). Characteristics of oxidation by-products formation during ozonation and ozone/hydrogen peroxide process in the aqueous solution of nonylphenol ethoxylates. *Advances in Asian Environmental Engineering*, 2(2), 33-42.
- Mora, V.C., Rosso, J.A., Le Roux, G.C., Martire, D.O., Gonzalez, M.C.,** (2009). Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: a clean method for the degradation of pollutants. *Chemosphere*, 75, 1405-09.
- Nagarnaik, P. M., & Boulanger, B.,** (2011). Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems. *Chemosphere*, 85(5), 854–60.

- Neamtu, M., Frimmel, F.H.**, (2006). Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science and the Total Environment*, 369, 295-306.
- Neamtu, M., Popab, D-M., Frimmel, F.H.**, (2009). Simulated solar uv-irradiation of endocrine disrupting chemical octylphenol. *Journal of Hazardous Materials*. 164, 1561-67.
- Ning, B., Graham, N.J.D., Zhang, Y.**, (2007). Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone-part I: direct reaction. *Chemosphere*, 68, 1163-72.
- Norman, R.O.C., Storey, P.M., West, P.R.**, (1970). Electron spin resonance studies. part XXV. Reactions of the sulphate radical anion with organic compounds. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1087-1095.
- Official Methods of Analysis**, Association of Official Analytical Chemistry, pp. 376-384, Washington D.C, (1980).
- Papadopoulos A., Savvides, C., Loizidis, M., Haralambous, K. J., Loizidou, M.**, (1998). An assessment of the quality and treatment of detergent wastewater, *Water Science and Technology*, 36, 2-3, 377-381.
- Parsons, S.**, (2004). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publications.
- Pedersen, S.N., Christiansen, K.L., Pedersen, B., Korsgaard, B.**, (1999). In vivo estrogenic activity of branched and linear alkylphenols in rainbow trout (onchoryncus mykiss). *The Science Of The Total Environment*, 233,89-96.
- Peyton, G.R.**, (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Marine Chemistry*, 41, 91-103.
- Poerschmann, J., Trommler, U., Górecki, T.**, (2010). Aromatic intermediate formation during oxidative degradation of bisphenol a by homogeneous substoichiometric fenton reaction. *Chemosphere*, 79 (10), 975-86.
- Porter, A. J., Hayden, N. J.**, (2004). Nonylphenol in the environment: A critical review, University of Vermont Dept. Of Civil and Environmental Engineering, Burlington VT 05405.

- Porter, A., Hayden, N.**, (2001). Processes Affecting the Fate of Nonylphenol During Wastewater Treatment: In Proceedings of 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, The National Groundwater Association, Minneapolis, MN., October 9-11.
- Poulopoulos, S. G., Nikolaki, M., Karampetsos, D., Philippopoulos, C. J.**, (2008). Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-fenton reaction. *Journal Of Hazardous Materials*, 153, 582-587.
- Prats, D., Rodriguez, M., Varo, P., Moreno, A., Ferrer, J. and Berna, J.L.**, (1999). Biodegradation of soap in anaerobic digesters and on sludge amended soils. *Water Research*. 33, 105-108.
- REACH Annex XVII Restrictions Nonylphenol and its ethoxylates Guidance Note** December (2010).
- Rudel, R.A., Melly, S.J., Geno, P.W., Sun, G. and Brody, J.G.**, (1998). Identification of Alkylphenols and Other Estrogenic Phenolic Compounds in Wastewater, Septage, and Groundwater on Cape Cod, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 32, 861-869.
- Saien, J., Ojaghloo, Z., Soleymani, a. R., Rasoulifard, M. H.**, (2011). Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 172–182.
- Sharma, V. K., Anquandah, G. A. K., Nesnas, N.**, (2008). Kinetics of the oxidation of endocrine disruptor nonylphenol by ferrate(VI). *Environmental Chemistry Letters*, 1610-3653.
- Sherrard, K.B., Marriott, P.J., Amiet, R.G., McCormick, M.J., Colton, R., Millington, K.**, (1996). Spectroscopic analysis of heterogeneous photocatalysis products of nonylphenol- and primary alcohol ethoxylate nonionic surfactants. *Chemosphere*, 33(10), 1921-1940.
- Sostar-Turk, S., Petrini, I., Simoni, M.**, (2005). Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration. *Conservation and Recycling*, 44, 185–196.

Stanbury, D.M., (1989). *Advances in Inorganic Chemistry*. ed: Sykes A.G.. Academic Press: San Diego.

US Peroxide, www.h2o2.com, (2003).

Wahba, N., El Asmar, M.F., El Sadr, M.M., (1959). Iodometric Method for Determination of Persulfates. *Analytical Chemistry*, 31, 1870-71.

Wang, Y.R., Chu, W., (2012). Photo-assisted degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by Fe(II)-catalyzed activation of oxone process: The role of UV irradiation, reaction mechanism and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 151-61.

Weiner E.R.A., (2000). Dictionary of inorganic water quality parameters and pollutants, in: applications of environmental chemistry, a practical guide for environmental professionals. *Lewis Publishers*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, p. 27 (Chapter 7).

Yang, S., Wang, P., Yang, X., Wei, G., Zhang, W., Shan, L., (2009). A Novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: microwave-activated persulfate oxidation. *Journal of Environmental Sciences*, 21(9), 1175-80.

Yeşilkaya E., (2008). Endokrin bozucular. *Güncel Pediatri*, 6, 76-82.

Ying, G. G., (2006). Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, 32, 417-431.

Ying, G.G., William, B. and Kookana, R., (2002). Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review. *Environment International*, 28, 215-226.

Yokosuka M., Ohtani-Kaneko R., Yamashita K., (2007). Estrogen and environmental estrogenic chemicals exert developmental effects on rat hypothalamic neurons and glias. *Toxicology In Vitro*, Jul 21.

Yoon, S.H., Jeong, S., Lee, S., (2012). Oxidation of bisphenol a by UV/S₂O₈²⁻: comparison with UV/H₂O₂. *Environmental Technology*, 33(1-3),123-28.

İnternet Kaynakları

URL-<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/x45?lang=en®ion=TR>

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Bora GENÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul 05.10.1987

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Sedat Üründül Laboratuvarı

E-Posta: boragenc@gmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği

Ulusal Bildiriler:

Arslan-Alaton İ., Ölmez-Hancı T., Genç B., Dursun D., Aytaç E., Taybuğa E.S., Bilgin N., "Ozonlama ve İleri Oksidasyon Prosesleri ile Endokrin Bozucu Bisfenol A Kirleticisinin Arıtımı", 10/2012, XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, Fethiye, Muğla, Türkiye, 01.10.2012 - 06.10.2012

Dursun, D. , Genç B., Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton İ., "Endokrin Bozucu Bileşiklerin Persülfat ($S_2O_8^{2-}$) /UV-C Prosesi ile İleri Oksidasyonu: Bisfenol A ile Örnek bir Çalışma", Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VII, 22.11.2012- 23.11.2012

Uluslararası Bildiriler:

Dermenci K.B., Apaydın R.O., Ebin B., Genç B., Ölmez-Hancı T., Gürmen S., "Photocatalytic Activity of 10% Co-doped ZnO Nanoparticles", 06/2012, NanoTR VIII - 8th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Ankara, Turkey, 25.06.2012 - 28.06.2012

Ölmez-Hancı T., Arslan-Alaton I., Genç B., "BPA Treatment by the Hot Persulfate Process: An Alternative to BPA Advanced Oxidation", 06/2012, International Conference on Recycling and Reuse, Istanbul, Turkey, 04.06.2012 - 06.06.2012

Arslan-Alaton İ., Ölmez-Hancı T., Genç B., Dursun D., "PMS/UV-C Oxidation of the Endocrine Disrupting Compounds Triton X45 and Bisphenol A: Process

Optimization, Kinetics and Toxicity Assessment “, 1. International Industrial Water Technologies Symposium and Fair, Bursa, Turkey, 06.12.2012- 09.12.2012

Dursun D., Genç B., Ölmez-Hancı T, Arslan-Alaton İ.,” Advanced Oxidation of Bisphenol A and OctylphenolEthoxylate in Photochemical Persulfate Systems: Kinetics, Products and Toxicity Studies”, 245th American Chemical Society (ACS) National Meeting&Exposition, New Orleans, USA, 07.04.2013-11.04.2013

Ölmez-Hancı T, Arslan-Alaton İ., Dursun D., Genç B., “UV-C, $S_2O_8^{2-}$ /UV-C and H_2O_2 /UV-C Degradation of Aqueous Bisphenol A Results in Different Acute Toxicity Patterns”, International Conference on Environmental Science and Technology (CEST), Athens, Greece, 2013, 05.09.2013-07.09.2013

Makaleler:

Ölmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, İ., Genç, B.,” Bisphenol A Treatment by the Hot Persulfate Process: Oxidation Products and Acute Toxicity”, Journal of Hazardous Materials, 2012 (submitted to the journal).