

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

HÜMİK MADDENİN KATALİTİK
OZONLAMA İLE GİDERİMİ

ÖZGE TÜRKAY
YÜKSEK LİSANS
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

HÜMİK MADDEİNİN KATALİTİK
OZONLAMA İLE GİDERİMİ

ÖZGE TÜRKEY
YÜKSEK LİSANS
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yard.Doç.Dr. HATİCE İNAN

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/08/2011 tarih ve 2011-26 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/08/2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Özge TÜRKAY'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç.Dr. Hatice İNAN

ÜYE

: Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Doç. Dr. Cengiz YATMAZ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: HÜMİK MADDENİN KATALİTİK OZONLAMA İLE GİDERİMİ

YAZAR ADI : ÖZGE TÜRKAY

Suyun dezenfeksiyon amacıyla klorlanması sırasında içeriğindeki doğal organik maddelerin (DOM) klorla reaksiyonu sonucu Trihalometan (THM) bileşikleri oluşur. Bu çalışmada, doğal organik maddelerin önemli bir kısmını oluşturan ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DYÜ) oluşumunda etkili olan hümkik maddelerin katalitik ozonlamanın kullanımıyla giderimi amaçlanmıştır. Katalitik ozonlama, ozonun adsorplayıcı ve oksitleyici özellikleri olan metal oksitlerle kombinasyonuna dayanan ve çözölmüş organiklerin indirgenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu amaç çerçevesinde, mangandioksit, çinko oksit, bakır oksit, titanyum dioksit (P-25 ve Anataz), geotit, manyetit olmak üzere farklı katalizörler kullanılarak katalitik ozonlamanın, DOM parçalanmasındaki etkinliği araştırılmıştır. Katalitik ozonlamanın ozonlamaya göre farklılığı, hem ozonlama hem de ozon ve katalizörün birlikte yapıldığı deneylerde yarı sürekli reaktörden belirli periyotlarla alınan numune ölçümleri ile belirlenmiştir. DOM parçalanabilme ve giderilebilme ile ilgili değerlendirmeler UV_{254} , ÇOK, VIS_{400} gibi parametreler izlenerek yapılmıştır. Kullanılan katalizörlerden MnO_2 ve manyetit hariç tüm katalizörler ozonlamanın hümkik madde bozunumu üzerindeki etkisini arttırmıştır. Diğer katalizörlerden daha yüksek hümkik madde bozunumu gerçekleştirdiği tespit edilen P-25 TiO_2 ile deneyler sürdürölmüştür. Farklı hümkik asit konsantrasyonu, farklı P-25 TiO_2 dozları ve farklı pH'larda deneyler yapılmış, gösterdiği davranış izlenmiş ve en verimli çalışma şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Katalizör dozu arttıkça incelenen her üç parametre bazında hümkik madde bozunumunda artış yaşandığı gözlemlenmiştir. Hümkik asit konsantrasyonundaki artış, hümkik asit bozunumunun azalmasına sebep olmuştur. P-25 TiO_2 'in pozitif yükle yüklendiği asidik pH aralığının uygun çalışma aralığı olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Doğal Organik Madde (DOM), Ozonlama, Katalizör

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: CATALYTIC OZONATION EFFECT ON HUMIC SUBSTANCES REMOVAL

NAME OF AUTHOR: OZGE TURKAY

Trihalomethane components occur as a result of reaction natural organic matter and chlorine during disinfection process. Chlorinated Disinfection by Products are limited by developed countries for healthy drinking water supply. The aim of the this work is to remove humic substances, which compromise a large number of natural organic matter and precursor of Disinfection By Products, by catalytic ozonation process. Catalytic ozonation (O_3 /catalyst) is a method, which combines ozone with the oxidative and adsorptive properties of solid phase metal oxide catalysts in aqueous phase to enhance degradation of dissolved organics. In this context, several heterogeneous catalysts such as manganese dioxide, zinc oxide, copper oxide, titanium dioxide (P-25 and Anataz), geotite, magnetite, were used at catalytic ozonation process for natural organic matter degradation. Differences between ozonation and catalytic ozonation were determined taking samples at the certain time intervals during reaction period of both of two process, ozonation and catalytic ozonation. Degradation and removal of natural organic matter were evaluated by observing UV_{254} , ÇOK , VIS_{400} . It was determined that humic matter degradation was better with P-25 TiO_2 than the other catalysts. Experimental works were carried on at different pH's of humic matter, and concentration and P-25 TiO_2 dosages. The results of this study demonstrate that a positive relationship between P-25 TiO_2 catalyst dosage and degradation of humic substances. It was also observed that the higher removal efficiencies were obtained for low humic acid concentration. Acidic pH range was found to be optimum condition for efficient removal. Because, humic acid can be adsorbed easily on the positively charged catalyst.

Key Words: Natural Organic Matter (NOM), Ozonation, Catalyst

TEŞEKKÜR

Bitirme tezi döneminde bana rehberlik eden, desteğini esirgemeyen ve hiçbir bilgiden mahrum bırakmayan çok değerli danışman hocam Sn. Yard. Doç. Dr. Hatice İNAN'a teşekkür ederim.

2009-A17 No' lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığına teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında, manevi desteğini eksik etmeyen yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım Serpil KARAKOÇ'a, İlkay Ak'a ve tüm dostlarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezim dahil hayatım boyunca edindiğim tüm bilgi ve birikimleri edinmemi sağlayan aileme, ilgi ve sevgileri için çok teşekkür ederim.

Özge TÜRKAY

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1 GİRİŞ	1
2 DOĞAL ORGANİK MADDELER (DOM)	3
2.1 Doğal Organik Maddelerin Sularda Sebep Olduğu Problemler	4
2.2 Doğal Organik Maddelerin Yapısı	6
2.3 Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması	7
2.4 Doğal Organik Madde Kaynakları	8
2.4.1 Toprak Kökenli (Pedojerik) Doğal Organik Madde	8
2.4.2 Su Kökenli (Aguajenik) Doğal Organik Madde	9
2.5 Doğal Organik Madde Analiz Yöntemleri	11
2.6 Doğal Organik Madde Giderim Yöntemleri	14
2.7 Hümik Maddeler	16
2.7.1 Hümik Maddenin Özellikleri	18
2.7.2 Hümik Maddelerin Sınıflandırılması	19
2.7.3 Hümik Asitlerin Yapısı	23
2.7.4 Hümik Madde ve Metaller Arasındaki Reaksiyon	25

3	OZONLAMA	28
3.1	Ozon	28
3.2	Ozonun Bozunması	30
3.2.1	Direkt Reaksiyon	30
3.2.2	Dolaylı Reaksiyon	31
3.3	Ozonlama	38
3.4	Hümik Maddenin Ozonlanması	41
4	KATALİTİK OZONLAMA	47
4.1	Katalizör nedir?	47
4.2	Katalitik Teknolojiler	49
4.2.1	Fotokatalitik Proses	51
4.2.2	Elektro-katalitik oksidasyon	51
4.2.3	Fenton Proses	52
4.2.4	Foto-Fenton Proses	52
4.2.5	Elektro-Fenton Proses	53
4.2.6	Fotoelektro Katalitik Proses	53
4.2.7	Katalitik Ozonlama	54
4.3	Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri	68
4.3.1	Çinko oksit (ZnO)	68
4.3.2	Bakır oksit (CuO)	70
4.3.3	Mangandioksit (MnO ₂)	71
4.3.4	Titanyumdioksit (TiO ₂)	73
4.3.5	Götite (FeO ₂ H)	76
4.3.6	Manyetit (Fe ₃ O ₄)	79
5	MATERYAL ve METHOD	80
5.1	Materyal	80
5.1.1	Numune Hazırlanması	80

5.1.2	Kullanılan Kimyasallar	81
5.1.3	Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler	82
5.2	Metod	83
5.2.1	Ozonlama	84
5.2.2	Katalitik Ozonlama	85
5.2.3	Adsorpsiyon	86
5.2.4	Analitik Metodlar	86
6	DENEYSEL BULGULAR	87
6.1	Ozonlama Prosesinin Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi	87
6.2	ZnO'in Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi	89
6.3	CuO'in Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi	91
6.4	MnO ₂ 'in Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi	93
6.5	Anatazin Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi	95
6.6	P-25 TiO ₂ 'in Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi	97
6.7	Götitin Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi	99
6.8	Manyetitin Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi	101
6.9	Adsorpsiyon	102
6.10	Katalizörlerin Karşılaştırılması	106
6.11	Belirlenen Katalizör ile Farklı Çalışma Şartları	109
6.11.1	Farklı Hümik Asit Konsantrasyonları	110
6.11.2	Farklı Katalizör Dozları	112
6.11.3	Farklı pH Değerleri	116
7	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	120
8	ÖNERİLER	123
	KAYNAKLAR DİZİNİ	124

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Spesifik Yüzey Alanı
BOM	Bozunabilen Organik Maddeler
ÇOK	Çözünmüş Organik Karbon
ÇOM	Çözünmüş Organik Maddeler
DA	Dalton
DOM	Doğal Organik Madde
DYÜ	Dezenfeksiyon Yan Ürünü
EEA	Etoksietil Asetat
HA	Hümik Asit
HAA	Haloasetik Asit
HIA	Hidrofilik Asit
HIB	Hidrofilik Baz
HOA	Hidrofobik Asit
HOB	Hidrofobik Nötral
HSB	Hoigne And Bader Modeli
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
İTASY	Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği
KO	Katalitik Ozonlama
pCBA	Paraklorobenzoik Asit
PCE	Tetrakloroetilen
PFOA	Perfluronetated Alumina

POK	Partikül Organik Madde
PPA	Propiyonik Asit
PRAM	Hızlı Polarite Belirleme Metodu
PZC	Point Of Zero Charge
RAK	Reçine Adsorpsiyon Kromatografisi
RO	Ters Osmoz
SSAI	Sülfosalisilik Asit
SUVA	Spesifik Ultraviyole Absorbansı
TCE	Trikloroetilen
TCP	Triklorofenol
THM	Trihalometan
TOK	Toplam Organik Karbon
UF	Ultrafiltrasyon
USEPA	Amerika Birlesik Devletleri Çevre Koruma Örgütü
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2-1 Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması.	8
2-2 Hümik Asitin Moleküler Yapısı.	20
2-3 Fulvik Asitin Moleküler Yapısı.	21
2-4 Hümik Maddelerin Bağ Yapma Etkileşimleri.	26
3-1 Ozonun Moleküler Yapısı	28
3-2 Hoigne and Bader Modeli.	32
3-3 Gaz-Sıvı Faz Arası Ozonun Kütle Transferi.	37
3-4 Hümik Asitlerin Ozonla Etkileşimi.	42
4-1 Katalitik Reaksiyon.	47
4-2 Katalizörün Aktivasyon Enerjisi.	48
4-3 Gaz-Sıvı-Katı Kütle Transferi.	59
5-1 Deney Düzeneği.	85
6-1 Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.	88
6-2 ZnO İlavesiyle Yapılan Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.	90
6-3 CuO İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.	92
6-4 MnO ₂ İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.	94
6-5 Anataz İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.	96
6-6 P-25 TiO ₂ İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.	98
6-7 Götit İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.	100
6-8 Manyetit İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.	102
6-9 Adsorpsiyon ve Katalitik Ozonlama ile UV ₂₅₄ ve VIS ₄₀₀ Giderme Verimleri Karşılaştırması.	103
6-10 Adsorpsiyon ve Katalitik Ozonlama ile ÇOK Giderme Verimleri Karşılaştırması.	104
6-11 Farklı Dozlardaki P-25 TiO ₂ 'in UV ₂₅₄ Adsorpsiyonu.	105
6-12. Farklı Dozlardaki P-25 TiO ₂ 'in VIS ₄₀₀ Adsorpsiyonu.	105
6-13 Farklı Dozlardaki P-25 TiO ₂ 'in ÇOK Adsorpsiyonu.	106
6-14 Tüm Katalizörlerin UV ₂₅₄ Giderme Verimleri.	107
6-15 Tüm Katalizörlerin VIS ₄₀₀ Giderme Verimleri.	108

6-16 Tüm Katalizörlerin ÇOK Giderme Verimleri.	109
6-17 Farklı Hümik Asit Konsantrasyonu ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin UV ₂₅₄ Giderme Verimleri.	110
6-18 Farklı Hümik Asit Konsantrasyonu ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin VIS ₄₀₀ Giderme Verimleri.	111
6-19 Farklı Hümik Asit Konsantrasyonu ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin ÇOK Giderme Verimleri.	112
6-20 Farklı Katalizör Dozları ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin UV ₂₅₄ Giderme Verimleri.	113
6-21 Farklı Katalizör Dozları ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin VIS ₄₀₀ Giderme Verimleri.	114
6-22 Farklı Katalizör Dozları ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin ÇOK Giderme Verimleri.	114
6-23 Katalizör Dozu Artışının Etkisi.	115
6-24 Farklı pH Şartlarında UV ₂₅₄ Giderme Verimleri	117
6-25 Farklı pH Şartlarında VIS ₄₀₀ Giderme Verimleri	118
6-26 Farklı pH Şartlarında ÇOK Giderme Verimleri	118

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2-1 DOM'lerin Fraksiyon Dağılımı.	11
2-2 Hümik Asit ve Fulvik Asitin Elemental Analizi.	22
3-1 Ozonun Fizikokimyasal Özellikleri.	29
3-2 Reaksiyon Türleri.	33
5-1 Fluka Marka Hümik Asitin Elemental Analizi.	81
5-2 Deneylerde Kullanılan Model Suyun Fizikokimyasal Özellikleri Karakteristiği.	81
5-3 Katalizörlerin Fizikokimyasal Özellikleri.	82
6-1 Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.	87
6-2 ZnO İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.	89
6-3 CuO İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.	91
6-4 MnO ₂ İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu	93
6-5 Anataz İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.	95
6-6 P-25 TiO ₂ İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.	97
6-7 Götite İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.	99
6-8 Manyetit İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.	101

1 GİRİŞ

Sulardaki doğal organik madde (DOM) farklı büyüklükte ve farklı fonksiyonel gruplara sahip organik moleküllerin karışımından meydana gelmektedir. DOM'lerin % 70-80 nini oluşturan hümik maddeler hümik asit, fulvik asit ve hüminlerden meydana gelmektedir. Büyük molekül ağırlıklı, sarı-siyah renkli hümik asitler, bitki, alg ve mikrobiyal maddelerin bozunmasından türeyen organik maddelerdir.

Hümik maddelerin yüksek UV absorpsiyonundan sorumlu olan koyu renkleri yanı sıra, hümik madde polimerleri birçok özelliklere sahiptir. Düşük moleküler ağırlıklı organiklerle ve inorganik bileşiklerle olduğu kadar diğer biyopolimerlerle reaksiyona girme ve metallerle şelat kompleksleri oluşturabilme kabiliyeti buna örnek verilebilir. Birçok değişik parçalardan oluşan yapısı, karboksil ve hidroksil grupların komşuluğu, indirgeme-okitleme ve çözme-birleştirme potansiyelleri hümik maddelerin birçok önemli özelliklerinden bazılarıdır. Bu durum, hümik maddelerinin dünya yüzeyinin önemli biyojeokimyasal parçası olduğunu göstermeye yetmektedir.

Hümik maddeler çözülmüş yapıdaki birçok heterojen organik yapılardan meydana geldiği için içme suyu arıtma işlemlerinde birçok probleme neden olur. Hümik maddeler, yüksek molekül ağırlığına sahiptirler ve normal koşullarda mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanması çok zordur. Suyu sarı ve kahve tonlarında renk vermesi, metal ve pestisitlerle kompleks oluşturması, içme suyu dezenfeksiyonunda klor tüketimini artırması [Selçuk and Sarıkaya, 2004], çeşitli kirleticilerin toksik davranışlarını etkilemesi ve tehlikeli bileşenlerin suda taşınımını arttırması [Uyguner and Bekbolet, 2008], en önemlisi klorlama sırasında klor ile reaksiyona girerek kanserojen bileşikler oluşturması nedeniyle içme suyunda karşılaşılan en büyük problemlerden biridir.

Serbest Klor + Hümik Madde→THM + HAA + Diğer Yan Ürünler

Hümik madde dezenfeksiyon işlemi sonrasında dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturur. Dezenfektan olarak klor kullanımı yaygındır ve hümik maddelerle klorun etkileşimine bağlı olarak klorlu bileşenler ortaya çıkar. DOM'lerin klorla olan bu reaksiyonu sonucunda halk sağlığı için tehdit teşkil eden Trihalometanlar (THM) ve Haloasetik asit (HAA) gibi Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DYÜ) oluşur.

Günümüzde birçok gelişmiş ülkelerdeki mevzuatlar, DYÜ'lerin halk sağlığı üzerindeki etkilerini en aza indirmek için daha da sıkı hale getirilmektedir. Ülkemizde de ilgili yönetmeliklerle THM ve HAA maksimum kirletici seviyesinin daha düşük bir sınır değerinde tutulması sağlanmaktadır. Yönetmeliğe göre kloroform, bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan bileşiklerinin toplam miktarı 150 µg/L'den az olmalıdır. Bu değer yönetmeliğin yürürlüğe girdiği tarihten itibaren ilk 8 yıllık süre için geçerliken, daha sonrasında uygun görülen maksimum toplam THM miktarı 100 µg/L olarak öngörülmüştür [İTASY, 2005]. ABD Çevre Koruma Örgütü (USEPA) Ulusal Birincil İçme Suyu Kirletici Standartları'nda ise bu değerler, THM için 80 µg/L ve HAA için 60 µg/L'dir [Usepa, 2006]. Bu yüzden, dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu azaltmak için organik karbon miktarını azaltmak dolayısıyla hümik maddelerin giderimini sağlamak gereklidir

İçme suyu arıtımında dezenfeksiyon amacıyla kullanılan bir diğer yöntem ozonlamadır. Oksidatif özelliğiyle bilinen ozon dezenfeksiyon amaçlı kullanılmaktadır. Bunun dışında, havanın temizlenmesi, tad ve koku giderimi, sterilizasyon, alg kontrolü, renk giderimi, demir ve mangan uzaklaştırılması, pesitisit uzaklaştırılması, partikül giderimi gibi kullanım alanlarına sahiptir [Gottschalk et al., 2000].

Hümik maddeler içme suyunun kalitesini bozan aromatik fonksiyonel grupların birleşiminden meydana gelen kompleks yapılardır. Ozon aromatik halkaların

yapılarını bozma özelliğinden dolayı, makromoleküler yoğunlaşmış hümik maddeleri parçalayarak düşük moleküler ağırlıklı oksijenli yan ürünler oluşturur. Bu ürünler kolayca biyolojik olarak parçalanabilir, polar ve hidrofiliktirler. Yine de organik madde tamamen giderilemez ve tamamen CO₂ ve H₂O 'ya dönüşemez. Ozonlama prosesinin, hümik madde gibi bazı dayanıklı organik maddeleri oksitlemedeki yetersizliği ozonlama verimini arttırmaya yönelik çalışmaların sayısını arttırmış, bunun sonucunda katalitik ozonlama prosesi ortaya çıkmıştır.

Bu tez çalışmasında ozonlama prosesine, farklı metal oksitler ilave edilerek gerçekleştirilen katalitik ozonlama prosesi ile hümik asit gideriminde en etkili katalizörün belirlenmesi hedeflenmiştir. En yüksek verim sağlayan katalizörün değişik işletme şartlarındaki hümik asit giderme kapasitesi ortaya konmuştur. Seçilen katalizörün adsorbatif etkisi irdelenmiştir.

Su ortamında hümik asidin verimli bir şekilde okside edilmesi amacıyla yapılan bu çalışmanın ikinci bölümünde doğal organik maddenin ve hümik maddenin tanımı ve özellikleri, analiz ve giderim yöntemleri; üçüncü bölümünde ozon ve ozonlama prosesinin esasları ortaya konmuştur. Dördüncü bölümünde katalitik ozonlama prosesi gelişimi ve mekanizması, kullanılacak katalizörlerin özellikleri ve bu katalizörlerle ilgili önceki çalışmalara yer verilmiştir. Beşinci bölümde deney düzeneği, materyal ve metot yer alırken, deney sonuçlarının grafiksel ve çizelge halinde gösterildiği deneysel bulgular ve deneysel verilerin değerlendirilmesi kısmı altıncı bölümde yer almaktadır. Yedinci bölümde ise sonuçların tartışması yapılmıştır.

2 DOĞAL ORGANİK MADDELER (DOM)

Doğal organik madde (DOM), makro-moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler,

karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır [Aiken et al., 1985]. Doğal organik maddeler alg, hayvan ve bitki atıklarının biyolojik, kimyasal ve fotokimyasal reaksiyona uğramasıyla oluşur. DOM oluşumu, doğada meydana gelen rüzgâr, sızma, akıntı, yağmur ve yüzeysel akış gibi taşınım hareketleri, ayrışma ve doğal döngülerin bir sonucudur. Doğanın bu dinamik biçimlerden dolayı DOM'un kompozisyonu ve fizikokimyasal karakteri hem zamansal hem de yersel açıdan çok çeşitlilik gösterebilir [Westerhoff et al., 1999]. Bu sebeple doğal organik maddelerin yapısının tanımlanması için organik jeokimya, biyoloji, toprak bilimi, kirlilik taşınımını içeren hidroloji ve karbon döngüsünü içeren atmosfer kimyası gibi birçok bilim dalının incelenmesi gereklidir [Uyguner et al., 2006b].

DOM'un varlığı, doğada ve mühendislik sistemlerindeki su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. DOM'ler proton alıcı ve verici olması, pH tamponlayıcı olması, kirleticilerin bozunması ve taşınımları üzerindeki etkili olması, minerallerin çözünmesinde yer alması gibi özellikleriyle su sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlarda etkilidir. DOM'ler, yüzeysel sulara ışığın ulaşabildiği derinliğini kontrol eder, nütriyentlerin biyolojik kullanılabilirliğini etkiler ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlar [Thurman, 1985]. Pestisit gibi hidrofobik organiklerin, kurşun, kadmiyum, bakır ve civa gibi metallerin, plütonyum ve uranyum gibi radyonükleoitlerin hareketini ve taşınımını artırır. Böylece, su ortamında hemen hemen hareketsiz kabul edilen bu kimyasallar, yapı ve aktivite ilişkileri kullanılarak tahmin edilen mesafelerden daha uzaklara taşınabilir [Aiken and Cotsaris, 1995].

2.1 Doğal Organik Maddelerin Sularda Sebep Olduğu Problemler

Yüzeysel sulara bulunan doğal organik maddeler sulara renk, tat ve koku problemlerine yol açar ve içme suyu arıtma işlemlerinde pek çok problemin

kaynağını oluşturmaktadır. DOM'ler inorganik ve organik mikro kirleticilerin dağıtım ve taşınımı artırarak suyun kalitesine olumsuz etki etmektedir. Bunun yanı sıra arıtım sonrasında suda kalan organik bileşikler dağıtım sistemlerinde istenmeyen biyolojik büyüme için besin maddesi görevi görür [Gjessing et al., 1998]. Boru yüzeylerinde biyofilm oluşumuna ve borularda korozyonun artmasına neden olabilmektedir. Ayrıca anyon değiştirici reçineler ve membranlarda tıkanmaya yol açmaktadır. Metalleri ve hidrofobik sentetik organikleri yapısına bağlayarak onların arıtılmasını zorlaştırırlar. Koagülant ve oksidant ihtiyacını artırır, filtre ömrünü kısaltırlar [Gottschalk et al., 2000; Harman, 2006]. Bu nedenlerden dolayı arıtım sırasında doğal organik maddenin giderimi büyük önem taşımaktadır.

Sularda bulunan DOM'lerin yol açtığı ve halk sağlığı için tehlike arz eden problem ise arıtım sırasında klorla reaksiyona girerek oluşturduğu dezenfeksiyon yan ürünleridir. Doğal organik maddelerin klor ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan THM ve HAA gibi bileşikler muhtemel karsinogenik etki gösteren bileşiklerdir [Gottschalk et al., 2000; Westerhoff et al., 1999; Zhang et al., 2008c]. DYÜ'lerin oluşumu oldukça karmaşık olup, sudaki DOM'lerin özellikleri ve konsantrasyonu, su kalitesi parametreleri (pH ve inorganik maddeler özellikle bromür), klorlama koşulları (sıcaklık, klor dozu ve temas süresi), Br/ÇOK ve Br/Cl oranları gibi birçok parametreye bağlıdır [Ateş et al., 2009].

Günümüzde birçok gelişmiş ülkelerdeki mevzuatlar, DYÜ'lerin halk sağlığı üzerindeki etkilerini en aza indirmek için daha da sıkı hale getirilmektedir. Bu mevzuatlara uyum sağlanılabilmesi için DOM gideriminin arttırılması ve dolayısıyla DYÜ azaltılması konusundaki çalışmalar son yıllarda artmıştır. ABD Çevre Koruma Örgütü (USEPA) Ulusal Birincil İçme Suyu Kirletici Standartları'nda THM'lerin kanserojen oldukları ve karaciğer, böbrek ve sindirim sistemi üzerinde olumsuz etkileri olduğu belirtilmektedir. Bundan dolayı, bu bileşikler yoluyla içme suyunda oluşacak sağlık risklerini azaltmak için birçok gelişmiş ülkede DYÜ'ler konusunda yasal sınırlamalar getirmiştir. EPA'nın THM'ler ve HAA'ler için belirlediği maksimum kirletici seviyesi 80 µg/L ve 60 µg/L'dir [Usepa, 2006].

Türkiye’de Şubat 2005’te yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği ile THM için standart belirlenmişken, HAA için henüz bir standart getirilmemiştir. Yönetmeliğe göre kloroform, bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan bileşiklerinin toplam miktarı 150 µg/L’den az olmalıdır. Bu değer yönetmeliğin yürürlüğe girdiği tarihten itibaren ilk 8 yıllık süre için geçerliken, daha sonrasında uygun görülen maksimum toplam THM miktarı 100 µg/L olarak öngörülmüştür [İTASY, 2005]. Gelecek yıllar için maksimum kirletici seviyesinin daha düşük bir sınır değerde tutulması, THM in giderilmesi konusunda çalışmalara yoğunluk verileceğini ve yeni teknolojilerin ülkemizde uygulanmaya başlanacağını göstermektedir.

2.2 Doğal Organik Maddelerin Yapısı

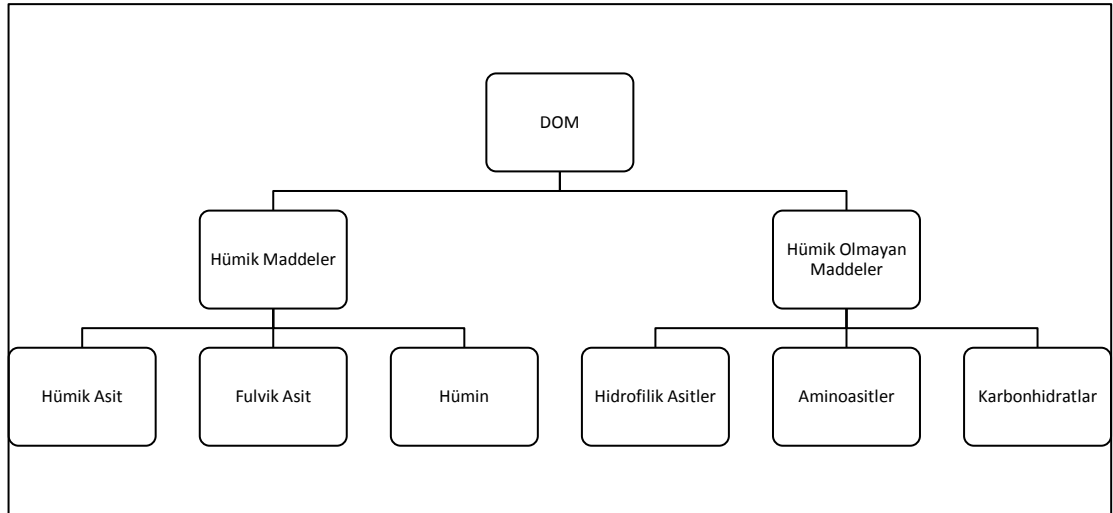
Değişik kaynaklı DOM’ler değişik karakteristiklere sahiptir. DOM’ler makro moleküler polimerlerden oluştuğu kabul edilse de küçük heterojen moleküllerin oluşturduğu çok moleküllü yapıları da bulundurlar. Bu sebeple molekül ağırlıkları farklılıklar gösterir ve birkaç yüz dalton mertebesinde birkaç yüz bin dalton arasında değişmektedir. Molekül ağırlığı dağılımında kesin bir ayırım yoktur.

DOM’lerin oluşum mekanizmasına yönelik kesin bir tanımlama henüz yapılamamıştır. Birçok fonksiyonel grup içermesi ve bu grupların oluşum sürecindeki biyojeokimyasal olaylar, fizikokimyasal kompozisyonun farklı olmasına neden olur. Bitki ve hayvan atıklarının çürümesi ve bileşenlerine ayrılması sonucunda ortaya çıkan organikler birikir ve polimerize olarak hümitik maddeleri oluşturur. Oluşum sürecinde; karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından sabitlenmesi, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılım, fotodegradasyon ve oksidasyon gibi süreçler etkilidir [Aiken and Cotsaris, 1995].

Fonksiyonel gruplar çeşitli organik ve inorganik maddelerle etkileşime girerler. Fonksiyonel gruplar içinde oluşan reaksiyonlardan en önemli ikisi, metal etkileşimi ve kation değişimidir. Doğal organik madde bünyesindeki en yaygın oluşan fonksiyonel gruplar alifatik, aromatik, karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarıdır. Bu gruplar içerisinde karboksil fonksiyonel grubu (-COOH) en reaktif olan fonksiyonel gruptur. Bu fonksiyonel gruplar, ortam pH'sının değişimine göre farklı çökelme özellikleri gösterirler. Çok çeşitli muhteviyatı olan ve fraksiyonlara ayrılması oldukça güç olan DOM'ler ancak çökelme özelliklerine göre ayırt edilmiştir. Doğal organik maddelerin özellikleri, ayrılan 3 gruba göre daha spesifik olarak ileriki bölümlerde incelenmiştir.

2.3 Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzeysel sulardaki doğal organik maddeler bitki, toprak, evsel ya da endüstriyel kaynaklı olup hümik maddeler ve hümik olmayan maddelerden meydana gelmektedir (Şekil 2-1). Hümik asit, fulvik asit ve hüminlerden oluşan hümik maddeler amorf, asidik, aromatik, hidrofobik yapıda yüksek molekül ağırlıklı kompleks bileşiklerdir. Karboksil, fenolik hidroksil ve alkolik hidroksil gibi fonksiyonel gruplara sahiptirler [Alkan et al., 2006]. Diğer taraftan hümik olmayan fraksiyon daha hidrofiliktir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, aminoasitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlardan oluşmaktadır [Kaplan, 2005]. Hümik olmayan maddeler renk, koku ve daha önemlisi DYÜ oluşumu için bir belirleyici değildir. Bu sebeple su arıtımında sorun oluşturan hümik maddelerin giderimi incelenecektir.



Şekil 2-1 Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması.

2.4 Doğal Organik Madde Kaynakları

Organik madde alg hayvan ve bitki atıklarının degradasyonu ve polimerizasyonu sırasında meydana gelen mikrobiyal, kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonların bir sonucudur. Doğada var olan bu mekanizma sonucu kirlenmemiş doğal sularda var olmalarının yanı sıra, endüstriyel, evsel ve zirai kullanımlar sonucu antropojenik kaynaklı olarak oluşabilirler. Taşınım, difüzyon ve ayrışma gibi dinamik hareketler sonucunda DOM'ler toprakta, toprağın yıkanmasından sonra suda ya da direkt suda bulunabilirler. Bu sebeple organik maddeler, toprak kökenli ve su kökenli olarak 2 grupta incelenebilir [Thurman, 1985].

2.4.1 Toprak Kökenli (Pedojerik) Doğal Organik Madde

Toprakta organik maddelerin bozunumu sonucu, karbon ve azotun bir kısmı mikroorganizmalar tarafından kullanılırken, bir kısmı CO₂ gazı olarak havaya salınır veya başka maddelere dönüşür. Bitkilerin hücre duvarlarının mikrobiyal bozunumu sonucunda hücre yapısı dağılır ve bozunmaya başlar. Bozunan bitki kalıntıları ve diğer canlı hücrelerinin kinon formları ve şekerleri oksitlenerek siyah bir renge dönüşür. Böylece organik madde oluşur. Toprağın verimliliğini önemli derecede

arttıran bu yapılar, CHO zincirinden meydana gelir ve kimyasal yapısı oldukça karmaşıktır [Evangelou, 1998]. Bitki için besin kaynağı olarak oldukça önemli faktör olmasının yanı sıra, organik maddeler toprağın fiziksel özelliği (su tutma kapasitesi gibi) üzerinde temel bir etkiye sahiptir. Ayrıca iyon değişim kapasitesi ve tamponlama özelliği gibi fiziko-kimyasal özellikleri büyük oranda belirlemektedir. Bu özellikler, sadece bitki besin maddelerinin bitki tarafından alınması ve toprakta tutunmasını sağlamakla kalmaz, toprak tuzlanması (asiditesinin) olumsuz etkilerinden de korur.

Hümk maddeler toprağın cansız organik kısmı ve turba, linyit, sapropel (deniz veya göl dibinde oluşan organik maddece zengin çamur) gibi maddelerin organik kısmında, torf yataklarında, linyit katmanlarında, taze su kaynaklarında ve leonardit (linyit kömürünün okside edilmiş formu) madeninde bulunur [Flaig, 1963]. Organik maddelerin ağırlıkça % 70- 80'i, hümk madde içeren topraklarda bulunur [Evangelou, 1998].

DOM'ler hümk asit ve fulvik asit gibi uzun ve kısa karbon zincirli bileşiklerden oluşur. Bu asitlerin yapısında elektriksel yük değişikliğine (+ veya – yük) sahip aktif fonksiyonel atom grupları bulunmaktadır. Yüksek derecede aromatik bileşiklerin (lignin gibi) bir karışımı olan hümk maddeler su ortamına bitki örtüsünce zengin havzalardan girerler [Aiken and Cotsaris, 1995].

2.4.2 Su Kökenli (Aguajenik) Doğal Organik Madde

Sulardaki DOM'ler toprak ve bitki kalıntılarındaki organik maddelerin yağmur ve yüzeysel akım ile taşınımı, sedimentten difüzyon ve canlı veya çürümüş bitkilerin mikrobiyal faaliyetlerinden ileri gelir [Schnitzer and Khan, 1972]. Bitki ve mikroorganizmalar aktif salgılama prosesi boyunca metabolizma ürünlerini sucul ortama bırakırlar. Alg ve bakteriler yüzeysel su kaynaklarında aynı zamanda bulunabilirler. Bu organizmaların bulunduğu su ortamlarında, hücre materyalleri

suyun toplam organik karbon içeriğine önemli ölçüde katkı yaparlar. DOM'un biyolojik olarak parçalanabilen kısmı organizmaların büyüme ihtiyaçları için hızla tüketildiğinden, su ortamında bulunan DOM'lerin çoğu daha ziyade farklı kaynaklı kararlı bileşenlerden oluşmaktadır [Krasner et al., 1996].

DOM'un doğal sularda en çok bulunan bileşeni 45- μ m filtreden geçen çözünmüş ve kolloidal kısmıdır [Gaffney et al., 1996; Malcolm, 1991]. Toplam organik karbon (TOK), sudaki DOM'lerin miktarını belirlemede kullanılabilecek en iyi ölçüm parametresidir. TOK, çözünmüş organik karbon (ÇOK) ve partikül organik karbon (POK) olarak iki fraksiyona ayrılır. ÇOK, 45 μ m den küçük organik karbonu temsil ederken POK ise 45 μ m'lik gözenekli membrandan geçemeyen kısımdır. Doğada ise, bu iki fraksiyon arasında bir ayırım yapılamaz [Uyguner et al., 2006b]. Çözünmüş ve partiküler fraksiyonların kesişimi koloidal fraksiyondur. Koloidal fraksiyon, canlı ya da bozunmuş organizmalardan kaynaklı askıda katı maddeler ve hücre salgılarından oluşur ve minerallerle bağlı olarak bulunabilir [Aiken and Cotsaris, 1995].

Tipik bir doğal sudaki ÇOK konsantrasyonu 0.1-50 ppm, denizlerde 0.5-1.2 ppm aralığında olabilir [Gaffney et al., 1996]. ÇOK konsantrasyonu yer altı sularında 0.1 mg/l iken bataklıklarda 50 mg/l'ye kadar çıkabilen bir aralıktadır [Langlais et al., 1991]. Aynı renk yoğunluğuna sahip farklı kaynaklardan alınan suların 10 mg/l den 30 mg/l'ye kadar değişen farklı ÇOK konsantrasyon değerlerine sahip olduğu saptanmıştır [Snoeyink and Jenkins, 1980]. Avrupa'nın bazı bölgelerinde içme suyunda 15mg/L'nin üzerinde hümik madde konsantrasyonu tespit edilmiştir [Capasso et al., 2007].

Organik maddelerin toprak tarafından tutulmasından dolayı yeraltı sularında hümik asitlerin yüzdeleri daha azdır. Sadece daha hidrofilik ve daha küçük boyuttaki organikler topraktan sızarak akiferlere ulaşabilirler. ABD'deki yaklaşık 100 yüzeysel su ve 25 yeraltı suyu numunelerinden reçine adsorpsiyon kromatografisi (RAK)

metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında DOM'nin ortalama dağılımı Çizelge 2-1'de gösterilmektedir [Malcolm, 1991].

Çizelge 2-1 DOM'lerin Fraksiyon Dağılımı.

	Yüzeysel Sular (%)	Yeraltı Suları (%)
Hüyük Asit	5	1.5
Füyük Asit	45	13
Hidroforik Nötraller	6	4
Hidrofilik Nötraller	15	30
Bazlar	4	2
Kirleticiler	0.5	0
Düşük Molekül Ağırlıklı Asitler	25	50

Bu çalışmanın sonuçları incelendiğinde yüzeysel sularda daha çok füyük asit olmak üzere hüyük maddelerin DOM içeriğinin yarısını oluşturduğu gözlenmiştir. Yeraltı sularında ise topraktan süzülebilen daha düşük molekül ağırlıklı asitler ve hidrofilik nötraller büyük çoğunluğu oluşturuyor.

2.5 Doğal Organik Madde Analiz Yöntemleri

DOM'lerin karakteristik özelliklerinin tanımlanması suyun arıtma proses adımlarının belirlenmesi için önemlidir. Fakat DOM hakkında kesin ve net bilgilere henüz ulaşamamıştır [Park et al., 2004]. DOM'lerin yapısının anlaşılabilmesi için çalışmalar halen devam etmektedir. DOM çeşitlerinin anlaşılabilmesi için birçok farklı analitik metot kullanılmaktadır. Spesifik ve spesifik olmayan iki çeşit ölçüm yöntemi en çok kullanılanlarıdır. Spesifik ölçüm yönteminde, su içerisinde bulunan organik maddelerin her biri ayrı ayrı ölçülür. Sücul maddeleri izole etmek için kullanılan en yaygın yöntem bazı spesifik organik çözünenleri toplayan ve fraksiyonlarına ayıran sorpsiyon teknikleridir. Bu teknik iyonik olmayan

sorblanabilen katılar ve spesifik çözünmüş organik çözünenlerin arasında gerçekleşen bazı hidrofilik ve hidrofobik etkileşimlere dayanır. Spesifik olmayan ölçüm yönteminde, su içerisinde bulunan organik maddelerin bir kısmı veya tamamı ölçülür. Spesifik olmayan ölçüm yöntemleri renk, ultraviyole absorbansı, toplam organik karbon ve floresansdır [Yiğit, 2008].

İçeriğinde birçok kromotografik grup (aromatikler ve çift karbon bağlı yapılar) bulundurması sebebiyle, hümik asit görülebilir UV bölgesinde, tek bir molekül gibi gözükür. Diğer organik maddeler ışık tarafından algılanmaz. Hümik maddenin tanımlanmasında, belirli değişik dalga boylarında absorbans değerleri okunur. Ölçümlerde en yaygın olarak kullanılan 254 nm'deki absorbans (UV_{254}) ve sarı rengin tespitini sağlayan 436 nm'deki absorbans ($Color_{436}$) değerleridir [Uyguner and Bekbolet, 2006a]. DOM çözeltilerinin 254-280 nm aralığında UV absorbansının ölçümü ile sulardaki aromatik bileşiklerin (doymamış çift bağların ve π - π elektron etkileşimlerin) miktarı genel absorbans değeri ile indirekt olarak tespit edilir [Yiğit, 2008].

TOK doğal sulardaki organik madde içeriğini tespit etmede kullanılan, UV_{254} kadar belirleyici bir yöntemdir [Uyguner and Bekbolet, 2006a]. İçme suyunda bulunan organik içeriğin büyük bir kısmını çözünmüş organik maddeler (ÇOM) oluştururlar ve genellikle toksik olmadıkları kabul edilir. Çözünmüş organik maddeler suda mevcut organik karbonun % 90'dan fazlasını içeren TOK olarak ölçülür [Yiğit, 2008].

Spesifik ultraviyole absorbansı (SUVA), 254 nm'deki ultraviyole absorbans (1/m) değerinin, toplam organik karbon konsantrasyonuna (mg/L) bölümünü ifade eder. SUVA genellikle içme suyundaki hümik madde içeriğinin bir ölçüsü olarak kabul edilir. Diğer yandan organik maddenin aromatikliğinin ve doymamış bileşen varlığının dolaylı olarak ölçümünü ifade eder [Rosal, R et al., 2008]. DOM farklı organik bileşiklerin heterojen bir karışımı olduğundan, ölçülen SUVA, DOM'daki kromoforların (çift bağlar ve/veya aromatik yapılar) dağılımını gösteren ortalama bir

değerdir. Sularda SUVA değerinin artması genellikle DOM'un daha fazla hümfikasyona uğradığı, daha aromatik ve hidrofobik olduğu anlamına gelir. SUVA değerleri suyun hidrofilik (suyu seven) ya da hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğunu saptamakta kullanılır. SUVA değerleri 2 L/mg.m'den küçük ise bu suyun hidrofilik, 2-4 L/mg.m arasında ise her iki özelliği de koruyan yani hem hidrofobik hem de hidrofilik ve 4 L/mg.m'den büyük ise hidrofobik bir yapıya sahip olduğunu gösterir [Yiğit, 2008].

DOM'lerin molekül ağırlığının belirlenmesine yönelik yöntemler, viskozite, buhar basıncı ozmometresi, ultrasantrifüj, kriyoskopi, difüzyon izotermal damıtma, ultrafiltrasyon ve sepadeks jel filtrasyonu veya yüksek performanslı kromatografidir [Gaffney et al., 1996; Zhang et al., 2008c].

İçeriğindeki fonksiyonel grupların analizi, furier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, Carbon 13 izotopunun izlendiği nükleer manyetik rezonans, elektron dönüşüm rezonans, piroliz- gaz kromatografisi, piroliz- kütle spektrometresi, piroliz- furier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ve pH titrasyonu ile yapılır [Gaffney et al., 1996; Zhang et al., 2008c].

Doğal organik maddelerin bağ yapma özelliğine göre, katyon değişimi, flouresans, foto akustik spektroskopisi, diyaliz, potansiyometrik titrasyon yöntemleri kullanılabilir [Gaffney et al., 1996]. DOM'un izolasyonu ve fraksiyonlanması için reçine adsorpsiyon kromatografisi (RAK) ve ters osmoz (RO) ve/veya ultrafiltrasyon (UF) gibi membran prosesleri de yaygın olarak kullanılır [Kaplan, 2005].

DOM'lerin yapısının tanımlanması için kullanılan pek çok yöntem izolasyon veya yoğunlaştırma gibi ön işlem gerektirmektedir. Bu da DOM'lerin ana yapısına zarar vermektedir. Bu yüzden flouresans spektroskopisi ve PRAM (Hızlı Polarite Belirleme Metodu) gibi minimum hasar sağlayacak yeni teknolojilerin kullanımı ön plana çıkmaktadır. Flouresans spektroskopisi, 20 mg/L TOK konsantrasyonu

altındaki DOM'lerin yapısı hakkında bilgi veren nispeten kolay ve hassas bir teknik olup son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bünyesinde birçok bileşen bulunduran hümik yapıların sadece asıl bileşenlerini tanımlamakla kalmayıp, alt grupları ve fonksiyonel özellikleri tespit etmesi sebebiyle oldukça güvenilir bir yöntemdir [Zhang et al., 2008c].

DOM'lerin polaritelerini belirleyerek kimyasal karakterizasyonu tanımlamak için kullanılan bir diğer yöntem reçine fraksiyonudur. Polaritenin belirlenmesi yapının hidrofobik/ hidrofilik davranışı konusunda bilgi vereceğinden, DOM'nin karakteri hakkında genel bir yargıya varılır [Zhang et al., 2008c]. Hümik/hidrofobik ve hümik olmayan/hidrofilik grupları belirlemek için XAD-8 ve XAD-4 reçineleri kullanılır. Hümik asit ve fulvik asit tuzları, HCl ile yıkanarak pH 2 ye getirilir. Böylece hümik asit çöker, geriye kalan kısım fulvik asit ve diğer basit şekerler ve amino asitlerdir. Hidrofobik kısımlar küçük yüzey alanı ve daha geniş gözenek boyutu sayesinde XAD-8 reçinesi tarafından etkili bir şekilde adsorplanır. Hidrofilik yapıdaki moleküller reçineden geçerken, hidrofobik yapıdaki fulvik asit ve şeker molekülleri reçinede tutunur. Tutunan kısım NaOH ile yıkanarak fulvik asit elde edilir [Gaffney et al., 1996]. Diğer taraftan XAD-4 daha küçük gözenek boyutuna daha büyük yüzey alanına sahiptir, bu yüzden hidrofilik fraksiyon için daha etkilidir [Uyguner et al., 2006b]. Zhang ve ark. [2008c], reçine yöntemiyle izole ettikleri DOM'nin TOK konsantrasyonunun, filtre edilmiş doğal suyun TOK değerinin % 80 'ni oluşturduğunu tespit etmişlerdir.

2.6 Doğal Organik Madde Giderim Yöntemleri

İçme suyu arıtım proseslerinde uzaklaştırılmaya çalışılan DOM'ler mikroorganizmaların besin kaynağıdır. Bunun yanı sıra, içmesuyu arıtımı sırasında dezenfektanlarla reaksiyona girerek, karsinojen etkisi olabilen haloasedikasit (HAA) ve trihalomentanlar (THM) gibi dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturabilir. Doğal organiklerin klorla olan bu reaksiyonları, su arıtımındaki klor tüketim miktarının

anlaşılması ve halk sağlığının korunması bakımından incelenmesi gereken bir konudur.

DOM, doğal sulardan, birçok arıtma prosesi ile doğrudan ya da dolaylı olarak, DOM'nin miktar ve karakteristiğine ve işletme koşullarına bağlı olarak değişen verimlerle giderilebilmektedir [Ateş et al., 2009]. Doğal organik maddeler; moleküler ağırlıklarına, yük yoğunluklarına, polaritelerine, çözünürlüklerine, moleküler özelliklerine, ham suyun bulanıklığına bağlı olarak pıhtılaştırma, yumaklaştırma, koagülasyon, sedimentasyon ve filtrasyon gibi klasik arıtma işlemleri ile giderilebilmektedir. Ozonlama, ozon/H₂O₂, TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂ gibi ileri oksidasyon yöntemler ve adsorpsiyon, anyonik iyon değiştirici reçineler, membranlar gibi arıtma işlemleri de sudan doğal organik maddeleri uzaklaştırmak için kullanılır [Gottschalk et al., 2000; Selçuk and Sarıkaya, 2004].

Konvansiyonel koagülasyon/flokülasyon prosesi, su kalitesine ve arıtım koşullarına bağlı olarak DOM'un sadece bir kısmını (% 40-60) giderebilmektedir. Koagülasyon prosesi ise, daha çok hidrofobik organik fraksiyonu oluşturan yüksek moleküler ağırlıklı (5000-10000 Da) DOM'leri uzaklaştırmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı DOM'ler, kimyasal koagülasyon ile giderilebilirken, düşük moleküler ağırlıklı DOM'ler ise geniş yüzey alanı sağlaması nedeniyle aktif karbon adsorpsiyon ile giderilmelerinin daha etkin olduğu belirtilmektedir. Öte yandan, doğal sularda bulunan DOM bileşiklerinin birçoğunun negatif yüklü karakteristiğinden dolayı, anyon değiştirici reçineler etkin DOM giderimi sağlayabilmektedir [Ateş et al., 2009].

DOM giderimine yönelik tüm bu yöntemler arasında membranlar en yüksek verimiyle (% 80-90) giderim sağlarlar. Fakat gözeneklerin çabuk tıkanması ve dolayısıyla filtrasyon süresinin kısalması, işletme ve maliyet açısından membran kullanımını için dezavantaj oluşturur.

2.7 Hümik Maddeler

Hümik maddeler toprakta sedimentlerde ve doğal sularda bulunan yapısal olarak kompleks, polielektrolitik, amorf yapıda, hidrofobik ve hidrofilik, koyu renkli organik astilerdir. Hümik maddeler karbonhidrat, protein, yağ asidi, ligninler, taninlerin yoğunlaşmasının sonucu oluşan alifatik ve aromatik polimer topluluğu olarak da ifade edilebilir [Aiken et al., 1985]. Hümik maddeler çok çeşitli partikül boyutuna sahip polielektrolitik karbon yapısıyla doğal yollarla oluşan organik maddeleri temsil eden ana fraksiyondur [Uyguner and Bekbolet, 2008].

Hümik maddeler tanımlanmamış fonksiyonel gruplara sahiptirler ve yapısal karakterizasyonu heterojen doğalarından dolayı çok fazla değişkenlik gösterebilir. Onların hem hidrofobik hem hidrofilik özellik göstermesi [Uyguner and Bekbolet, 2008] ve kompozisyonunun son derece karmaşık olması [Gaffney et al., 1996] nedeniyle yapılarının anlaşılması güçtür.

Hümik maddelerin yapısı farklı iklim şartları, farklı toprak ve su özelliklerine göre değişir. Hümik maddenin aromatikliği içerdiği fonksiyonel gruplar bakımından farklılık gösterir. Topraktaki hümik maddenin aromatik içeriği % 35-92 arasında değişir [Evangelou, 1998]. Hidrojen bağları ile birbirine bağlanmış aromatik halka yapıları hümik maddenin azot ve sülfür içeriğinden kaynaklanmamaktadır. Bu elementlerin hümik maddelerle birleşebilen protein gibi farklı moleküllerden kaynaklandığı düşünülmektedir [Snoeyink and Jenkins, 1980]. Yüksek C/N oranı ve C/H oranı, aromatik yapının fazla olduğunun bir göstergesidir. Bu oranların düşük olduğu yapılar hümik olmayan maddelere benzer alifatik özellik gösteren DOM'lerde gözlenmiştir.

Hümik maddelerin yaklaşık element kompozisyonu şöyledir: % 40-60 karbon, % 30-50 oksijen, % 4-5 hidrojen, % 1-4 azot, % 1-2 sülfür ve % 0-0.3 fosfor [Gaffney et al., 1996; Malcolm, 1991; Riffaldi and Schnitze.M, 1972] Hümik

maddelerin moleküler büyüklüğü 2000-300000 Dalton'dur. Sulardaki çoğu hümik maddelerin boyutu 0.001-1.0 µm kolloidal aralıktadır [Gaffney et al., 1996].

Hümik maddeler yüksek iyon değişim kapasitesine sahiptir. Katyon değişim kapasitesi 500-1500 meq/100 g olarak tespit edilmiştir. Hümik maddeler içerdiği negatif yüklü fonksiyonel gruplarla, bünyesinde besinlerin ve suyun tutulmasını sağlayan elektrik yükünü sağlar ve böylece Ca, Mg, K, Cu, Fe, B gibi artı yüklü iyonlar kolayca tutunur.

Hümik maddeler düşük molekül ağırlığına sahip maddelerle düşük enerji bağlarıyla fiziksel bağ kurarak etkileşime girer. Özellikle alkali şartlarda iyonları şelatlama kapasiteleri yüksektir. Hümik maddeler, alkali metaller ve alkali katyonlarla etkileşime girerler ya da onların yüzeyinde kolloidal durumda açığa çıkan alüminyum ve demir oksitle bileşime girerler. Bunun dışında Van der Waals kuvvetleri ile hidrojen köprülerinin hareketleriyle minerallerin yüzeyine taşınırlar.

Hümik maddeler UV ışığını emici özelliğe sahiptir [Gogate and Pandit, 2004b]. Kompleks multiaromatik, çift bağlı organik ve hümik maddeler foton ışınlarını yüksek oranda absorblama kapasitesine sahiptir. Bu özelliği sayesinde suda bulunan doğal hümik maddeler oksijeni, süperoksit anyonu ($O_2^{\bullet-}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmektedir.

Hümik maddeler, peptitler, karbonhidratlar, metaller ve fenolik asitlerin bütünleşik olarak bulunduğu aromatik bir çekirdekten oluşmuştur [Perminova et al., 2005]. Hümik maddeler ile bağ yapabilen organik ve inorganik maddelerin hümik maddenin yapısındaki bu çekirdeğe hapsolarak tutunduğu söylenebilir [Snoeyink and Jenkins, 1980]. Yüksek aromatik karbon içeriği hidrofobik davranışı belirtmesine karşın hümik madde hidrofobik bir çekirdek etrafında bulunduğu gerçeğine dayanarak hidrofiliktir.

Hümik oluşumunun ilk aşamasında seri bir şekilde enzimatik reaksiyon oluşur. Karbonhidratlar, proteinler, lipitler, ligninler, polifenoller, kompleks polimerler gibi basit asit, baz, nötral pigmentler monomerlere dönüşür. Yağ asiti ve uzun zincirli hidrokarbon yapıları gibi grupların olması, hümik maddelerin hidrofobik özelliğine katkıda bulunur. Hümik maddeler başlıca oksijen ve azot içeren gruplarla çapraz bağlı alkil/aromatik iskeletlerden oluşur [Gaffney et al., 1996]. Bu yapılardaki temel fonksiyonel gruplar karboksilik asit, fenolik ve alkolik hidroksil, eter, ester, alkol, metoksil, karbonil, metil, keton ve kinonlardır [Snoeyink and Jenkins, 1980; Thurman and Malcolm, 1983]. Bu polar fonksiyonel grupların mevcut olması hümiklerin sudaki çözünürlüklerini sağlar [Gaffney et al., 1996].

2.7.1 Hümik Maddenin Özellikleri

Canlıların veya bitkilerin mikrobiyolojik olarak parçalanması sonucu su kaynaklarına karışan hümik maddelerin % 40-80'i suda çözünmüş formda bulunurlar [Thurman and Malcolm, 1983]. Hümik maddeler sudaki çözünmüş organik maddelerin % 60-80 ini oluşturur [Westerhoff et al., 1999]. Suda hümik maddelerin yanı sıra karbonhidratlar, karboksilik asitler, amino asitler, hidrokarbonlar, iz bileşenler gibi diğer organik bileşikler doğal sulardaki ÇOK'un % 20-25 ini oluştururlar [Evangelou, 1998].

Hümik maddeler, yüksek molekül ağırlığına sahiptirler ve normal koşullarda mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanması çok zordur. Suyu sarı ve kahve tonlarında renk vermesi, metal ve pestisitlerle kompleks oluşturması, içme suyu dezenfeksiyonunda klor tüketimini artırması [Selçuk and Sarıkaya, 2004], çeşitli kirleticilerin toksik davranışlarını etkilemesi ve tehlikeli bileşenlerin suda taşınımını arttırması [Uyguner and Bekbolet, 2008], en önemlisi klorlama sırasında klor ile reaksiyona girerek kanserojen bileşikler oluşturması nedeniyle içme suyunda karşılaşılan en büyük problemlerden biridir.

Serbest Klor + Hümik Madde → THM + HAA + Diğer Yan Ürünler

DYÜ oluşumu sıcaklık, pH, alıkonma süresi, brom ve iyot konsantrasyonu, reaktanın bileşimi ve konsantrasyonu, klor dozu ve tipi gibi faktörlere göre değişebilir. Hümkik maddelerin diğer özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Fonksiyonel grup reaktivliğinin fazla olmasından kaynaklanan polifonksiyoneldir.
- Çeşitli fonksiyonel gruplardan hidrojen kaybettiği için negatif yük yüklenir.
- pH, redoks potansiyeli, elektrot konsantrasyonu ve fonksiyonel grup bağlarındaki değişime göre moleküler yapısı ve moleküller arası ilişki değiştiği için kararsız yapıdadır [Evangelou, 1998].
- Halojenlerle yüksek reaksiyon özelliği gösterir. Uçucu ve uçucu olmayan birçok halojen organik bileşiklerin oluşumuna neden olur.
- Kendilerini daha çözünebilir hale getiren ya da giderilmelerine engel olan iz metallerle kompleks oluşturur ve organik mikrokirleticilerle (pestisitlerde dahil olmak üzere) birleşebilir.
- Arıtma prosesi sırasında çökelen hümkik maddeler koagülant metallerle (alüm, Fe^{+3}) kompleks oluştururlar.

2.7.2 Hümkik Maddelerin Sınıflandırılması

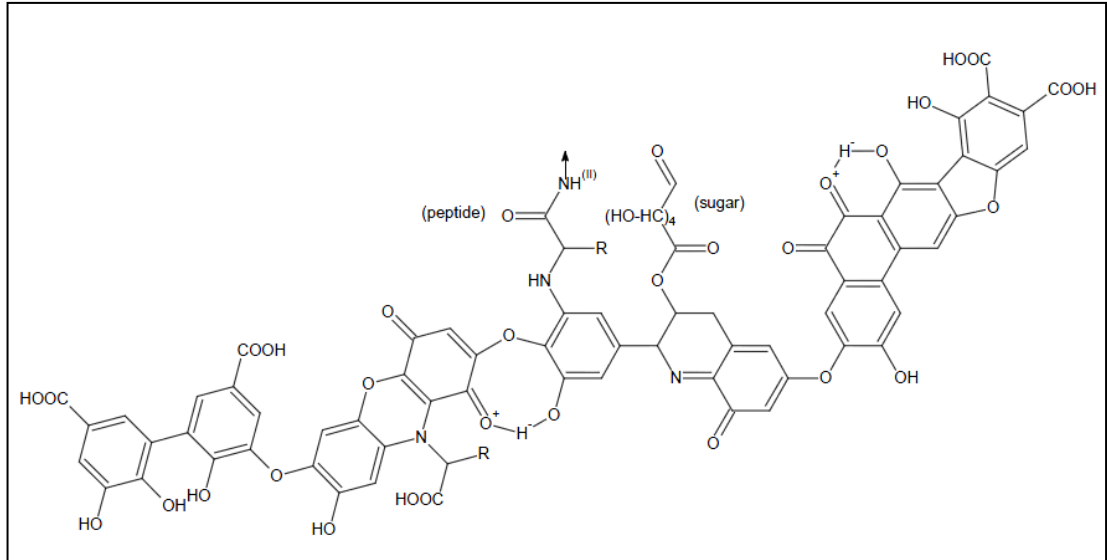
Hümkik maddeler farklı pKa değerlerine sahip olduğundan, çözünebilirlik davranışlarına göre 3 sınıfa ayrılabilir.

1. Hümkik Asit: Molekül boyutu dağılımının ortasında bulunan bu grup oldukça komplekstir. Seyreltik alkali çözeltisinde çözünebilir fakat asit çözeltisi içerisinde çökebilir.

2. Fulvik Asit: Hümkik asitten daha az yoğun olup fonksiyonel gruplarının sayısının çokluğu nedeniyle önemli bir rol oynamaktadır. Diğer iki gruba göre oldukça polar yapıya sahiptir. Alkali ve asit çözeltisinde çözünebilir.

3. Hümin: En yüksek molekül ağırlığına sahip grup olup oldukça fazla polimerize olmuştur. Alkali ve asit çözeltisinde çözünemez.

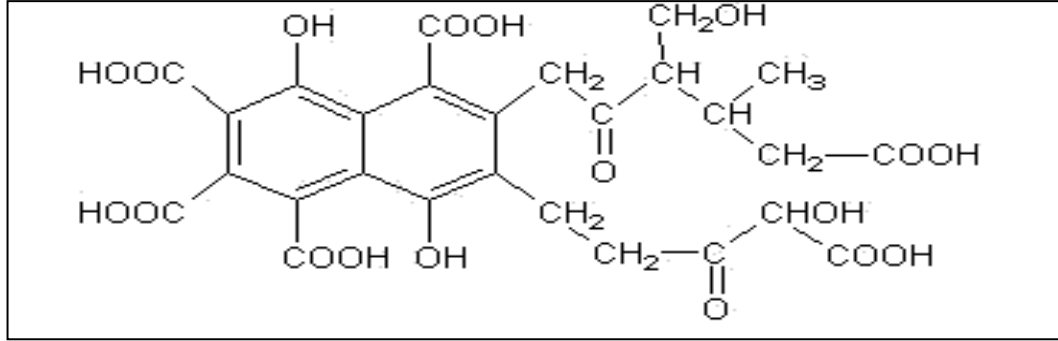
Hümik madde molekülünün kation değişim alanlarının hidrojen iyonu ile dolmasıyla hümik asit adını alır. Fakat bunun pH üzerinde büyük bir etkisi yoktur [Flaig, 1963]. Farklı kaynaklardan alınan hümik ve fulvik asitin elemental kompozisyonu fonksiyonel grupların çeşitliliğine rağmen benzerlik gösterir [Uyguner et al., 2006b]. Hümik asit ve fulvik asitin birbirinden ayrılması çok kesin çizgilerle belli değildir. Hümik asitin moleküler yapısı genel itibarıyla Şekil 2-2’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2-2 Hümik Asitin Moleküler Yapısı.

Hümik asitin yapısı Şekil 2-2’de gösterildiği gibi alifatik zincirler ve serbest ve bağlı fenolik OH grupları, quinon yapısı, azot ve oksijen köprüleri ve karboksil (COOH) grupları gibi fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilen bir hidrofobik aromatik çekirdekten oluşur. Model hem hidrofilik hem hidrofobik tarafları sayesinde yüksek polielektrolitik karakter gösterir ve metal iyonlarla, mineral yüzeylerle ve organik bileşenlerle bağlanmak için hazır halde bulunan kısımlardan oluşur. Hümik asitin yapısı ve kompozisyonu fulvik asitten daha karmaşıktır

[Langlais et al., 1991; Uyguner et al., 2006b]. Fulvik asitin moleküler yapısı genel itibariyle Şekil 2-3’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2-3 Fulvik Asitin Moleküler Yapısı.

Fulvik asitin yapısı Şekil 2-3’de gösterildiği gibi hem aromatik, alifatik yapılar hem de oksijen içeren fonksiyonel gruplar içerir. Fakat fulvik asitin yapısı hümik asitin yapısından daha çok alifatik, daha az aromatiktir [Gaffney et al., 1996]. Fulvik asitlerin renkleri açık sarı - kahverengidir. Moleküler ağırlığı düşük olup, kısa zincir molekül yapısındadır. Fulvik asitler, hümik asitlere oranla çok daha aktiftirler. Bütün pH, derecelerindeki (asidik veya bazik) suda veya çözeltilerde çözünebilir. Fulvik asitin her pH da sudaki yüksek çözünürlüğünün sebebi yapısında karboksilik asit, fenolik ve ketonik ve polar gruplar içermesidir. Daha az miktarda bulunan diğer fonksiyonel gruplar eter aldehit ve aminlerdir [Uyguner et al., 2006b].

Hümik asit ve fulvik asit arasındaki farklılıklar moleküler ağırlık çeşitliliği ve fonksiyonel grupların (karboksil ve fenolik OH) sayısı açısından incelenebilir. Fulvik asitler, asidik yapıları nedeniyle daha fazla fonksiyonel gruba (özellikle COOH) sahiptirler. Fulvik asitlerin toplam asiditeleri (900-1400 meq/100 g) hümik asitlerden (400-870 meq/100 g) daha fazladır.

Doğal sulardaki fulvik asit konsantrasyonu hümik asitten daha fazladır [Snoeyink and Jenkins, 1980]. Fulvik asit (0.5-2 Da), hümik asitten (2- 5 kDa) daha

düşük molekül ağırlığına sahiptir [Thurman, 1985]. Bunun sonucu olarak kalıcılığı daha azdır ve daha kolay parçalanır. Çevre koşullarına bağlı olarak fulvik asitlerin yarı ömrü 10-50 yıl arasında değişirken, hümik asitlerin yarı ömrü ise 100 yıl mertebesinde.

Fulvik asit, elementel oksijen, karboksilik ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar bakımından daha zengindir [Perminova et al., 2005]. Fakat her bir birim ağırlığındaki azot ve karbon miktarı daha azdır. Fulvik asit içeriğindeki oksijenin hemen hemen hepsi fonksiyonel gruplarda (COOH, OH, C=O) bulunurken, hümik asitse içindeki oksijenin büyük bir kısmı çekirdeğin yapısal içeriğinde bulunur (örneğin eter ve ester bağları). [Uyguner et al., 2006b].

Genellikle hümik asitler, fulvik asitlerden daha fazla hidrojen, karbon, azot, sülfür ve daha az oksijen içerir. Hüminler ise hümik asitlere benzer özellikler gösterir. Ancak hüminler, hümik asitlerden farklı olarak daha büyüktürler ve metallerle ve killerle daha güçlü bağlanırlar, bu da onları suda çok az çözünür kılar [Schnitzer and Khan, 1972].

Hümik asitin UV absorplama kapasitesi, fulvik asitten daha yüksektir [Langlais et al., 1991]. Sucul hümik maddelerin tipik elementel bileşenleri olan fulvik ve hümik asitlerin elemental analizi aşağıdaki tablodaki gibi gösterilebilir.

Çizelge 2-2 Hümik Asit ve Fulvik Asitin Elemental Analizi.

Elemental kompozisyon (% ağırlıkça)	Hümik Asit	Fulvik Asit
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-4	<1-37
S	1-2	0-2

Çizelge 2-2 Devam

Asitte Çözünübilirlik	Çözülemez	Çözülebilir
Moleküler ağırlık aralığı (Da)	Birkaç 100'den Birkaç milyon	180-10000
Fonksiyonel grup dağılımı	Fonksiyonel Grup İçerisindeki Oksijen Yüzdesi	
Karboksil	14-45	58-65
Fenol	10-38	9-19
Alkol	13-15	11-16
Karbonil	4-23	4-11
Metoksil	1-5	1-2

[Schnitzer and Khan, 1972].

Hümik asite ve fulvik asitin elementel analizleri, atomik H/C oranının hümik asitte fulvik asittekinden daha düşük olduğunu gösterir. Çünkü hümik asitteki aromatik yapılar, fulvik asittekilerden daha fazladır. Fulvik asitteki polar fenolik gruplar veya karbonhidrat yapılarının yüksek olması atomik O/C oranını hümik asittekiye göre düşürmektedir [Uyguner and Bekbolet, 2006a].

Thurman ve Malcolm'un [1983] on farklı Fransız yüzeysel su kaynağından alınan su örneğinden yaptıkları çalışmalara göre Fulvik asit/Hümik asit kütle oranı 1.5-9 arasındadır. Bu sonuçlar hümik asit üzerinde yapılan çalışmaların fulvik asit fraksiyonu ile birlikte araştırıldığını açıklar. Fulvik asit geniş bir fraksiyonu teşkil ederken, hümik asit zor parçalanması sebebiyle sözü edilen arıtım problemlerine neden olduğundan çalışmalar bu yönde yoğunlaşmıştır [Langlais et al., 1991].

2.7.3 Hümik Asitlerin Yapısı

Hümik asitin tanımlanmasında iki temel model karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan birincisi, hümik maddeler bitkilerin bozunumu esnasında hücre dışı

enzimlerin oksidasyonundan ve abiyotik proseslerden meydana geldiğini tanımlar. İkincisi ise, bozunmuş bitkilerden türeyen kinon gibi bileşenlerin polimerizasyonundan meydana geldiğini tanımlar [Uyguner et al., 2006b]. Hümik asitlerin içeriğini büyük ölçüde, doymamış sp^2 dizilişindeki, hibridize olmuş karbonları içeren aromatik yapılar oluşturur [Kerc et al., 2003a].

Hümik asitler kompleks aromatik makro moleküller ile amino asit, amino şekeri, peptitler, alifatik bileşenlerin bağ yapmasıyla oluşur [Uyguner et al., 2006b]. Hümik asit içeriğindeki büyük moleküler yapıya sahip gruplar birbirlerine, kovalent bağlar yerine, Van der Waals, π - π , CH- π gibi zayıf bağlarla bağlanmıştır [Piccolo et al., 2005]. En temel yapıları di / tri hidroksi fenol ve fenollerin -O-, -CH₂-, -NH-, -N=, -S- ile bağlanmış aromatik halkalarıdır [Evangelou, 1998]. Ayrıca serbest OH radikali içeren çift bağlı kinon yapıları ve polimerik yapıların içine hapsolmuş uçucu organik bileşikler barındırılırlar. Bu yüzden hümik asit, büyüklük, şekil ve yük bakımından heterojen olarak nitelendirilir [Kerc et al., 2003a].

Yarılma süreleri birkaç dakikadan birkaç saat aralığında olan OH radikalleri, pH değişimi, kimyasal indirgenme, güneş ışınları etkisiyle oluşur. Radikaller hümik asitin polimerizasyonunda ve yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında önemli rol oynar. OH radikalinden kaynaklanan 0.5- 0.7 eV'lik indirgenme potansiyeli sayesinde, hümik asitin katyon değişim kapasitesini yüksek olduğu, dolayısıyla metalleri indirgeyebildiği söylenebilir [Gaffney et al., 1996]. Oksijen, hümik madde içerisindeki ana farklı atom ve diğer fonksiyonel gruplara (COOH, fenolik alkolik OH, ketonik ve kuinoik C=O ve OCH₃) göre üstünlük gösterir.

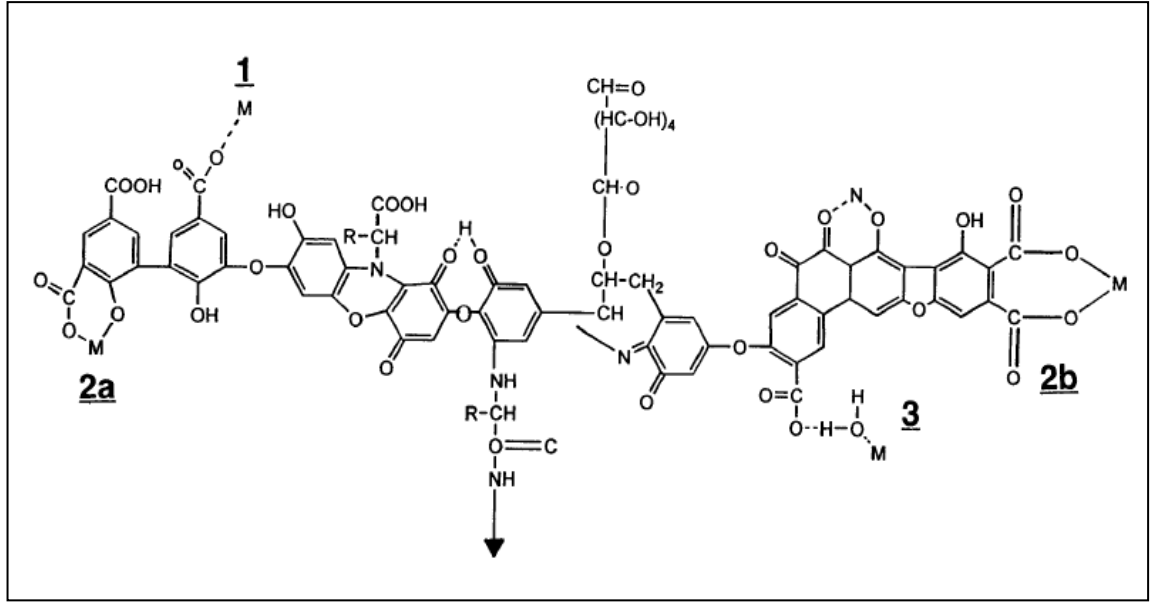
Ortamin pH'sı hümik asitin davranışını oldukça etkiler. Yüksek pH'da, karboksil ve fenol gibi asidik fonksiyonel gruplar çoğunlukla negatif yüklerle yüklüdürler. Negatif yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik itme gücü moleküller arası sıkışmaya neden olur ve böylece molekül şekli gergin kalır. pH'nın düşmesiyle hümik molekülün içindeki fonksiyonel gruplar çözünür ve protonlanır. Böylece negatif yüklü fonksiyonel gruplar, nötrlenir ve molekülün geometrisi düzden sarmala

dönüşür. Bu durum daha aromatik hale gelmesine ve hümik maddelerin çökmesine sebep olur. Düşük pH'da hümik madde çöker. Bununla birlikte fulvik asit daha çözünürdür ve pH 2-3 aralığında olsa dahi iplik halinde kalır. Koagülasyonla DOM'un uzaklaştırılmasında, hümik asitin düşük pH'da çökme özelliğinden faydalanılır. Fakat bu durum fulvik asitte etkili değildir.

Kalsiyum ve iyonik kuvvet değişimleri de sudaki hümik maddelerin davranışına etki eden faktörlerdir. Hidrojen iyonu ve metal iyonu konsantrasyonları yükseldikçe hümik polimerin, molekül boyutu da artmakta ve yüzeyde meydana gelen değişiklik nedeniyle sorpsiyona olan eğilim artmaktadır. Yük nötralize olduğunda veya iyonik kuvvet arttığında hümik polimer daha az hidrofilik olmaktadır. Böylece hidrofobik organik bileşikler, polimerin yüksüz kısımlarına bağlanmaya eğimli olacaktır. pH ve kalsiyumun etkisi büyük olasılıkla hümik polimerin yük nötralizasyonuna bağlıdır.

2.7.4 Hümik Madde ve Metaller Arasındaki Reaksiyon

Hümik maddelerin metal iyonlarıyla birleşme veya bağ yapma eğilimleri olduğu bilinmektedir. Bu etkileşimler, hem doğa hem de mühendislik sistemleri için kritik bir nokta oluşturur. Doğal organik maddelerin, iz elementlere karşı olan afinitesi ve reaktivitesi yüksektir [Pines, 2000]. Hümik madde ile ağır metal ve toprak kolloidlerin (kil gibi) etkileşimleri, fonksiyonel gruplar ile metaller arasında kompleks ya da şelat oluşumuna dayanır. Hümik maddelerle metal hidroksitlerin yüzeyinde sorplanmış muhtemel kolloid partiküllerin arasındaki birleşme de diğer bir etkileşim türüdür [Snoeyink and Jenkins, 1980]. Hümik maddelerle metaller arasındaki bu bağ yapma modellerinden hangisinin meydana geleceği hümik madde ve metalin başlangıçtaki kimyasal kompozisyonu ve konsantrasyonlarına bağlıdır. Hümik maddelerin bağ yapma etkileşimleri Şekil 2-4'te gösterildiği gibidir.



Şekil 2-4 Hümik Maddelerin Bağ Yapma Etkileşimleri.

Etkileşim 1: Negatif yüklü hümik maddeler ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki elektrostatik kuvvet sonucu oluşur.

Etkileşim2: Şelatlaşma tepkimesiyle metaller,

a) fenolik OH ve COOH gruplarıyla (2a)

b) sadece COOH gruplarıyla (2b) birleşir.

Etkileşim 3: Metal ve hümik madde arasında su köprüsü oluşmasıyla gerçekleşir. Yüksek hidrasyon enerjili metallerle arasında oluşan zayıf bir bağdır [Evangelou, 1998].

Şekil 2-4’de de görüldüğü gibi ağır metallerle kompleks oluşturması; karboksil (COOH), hidroksil (OH) ve karbonil (C=O) gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplara bağlıdır [Evangelou, 1998]. Metal-organik kompleksleri pH’nın işlevi olarak metalin çözünürlüğüyle tanımlanan 3 çeşit etkileşimle gerçekleşir.

1. Protonlar (H^+) organiklere bağlanmak için katyonlarla yarışır.
2. Hidroksil iyonları (OH) katyonik metal iyonları için hümik maddelerle yarışır.

3. Hafif metaller, organik fonksiyonel gruplar için ağır metallerle yarışır.

Genellikle, hümik ve fulvik asitler, çoğu pH şartlarında kuvvetli ligand görevi üstlenen demir ve alüminyum katyonik türleri ile kompleks oluştururlar [Uyak and Toröz, 2006].

Metaller topraktaki organik maddenin içinde bulunup, organik maddenin içindeki metal konsantrasyonunun sudaki konsantrasyonundan 10000 kat daha fazla olmasına sebep olur. Yüksek konsantrasyondaki metal, hümik asit oranının yüksek olmasını sağlar. Schnitzer [1972] 100mg/l fulvik asit içeren bir çözeltide 8.4 mg Fe^{+3} ve 4 gr Al^{+3} bulunduğunu tespit etmiştir. Birçok doğal suda, Fe^{+3} iyonu renge neden olan organiklerle bağ yapabilir. Schnitzer topraktaki Fe^{+3} gibi metallerin taşınımının veya çökmesinin, hümik madde-demir bileşenleri tarafından gerçekleştiğini düşünmektedir. Hümik madde ile demir içeren topraktan Fe^{+3} etkileşime girer ve Fe^{+3} - hümik madde bileşeni oluşur. Bu bileşendeki Fe^{+3} :Hümik madde oranı 1:1 dir. Yüzeysel suyun sızması esnasında bileşene Fe^{+3} iyonu bağlanır ve bu oran 6:1 ulaşır ve daha çok çözünemez hale gelir. Yüksek Fe^{+3} -hümik madde mol oranlarına sahip bileşenler zengin demir katmanı olarak toprağa çöker. Doğal organiklerle metallerin bileşimi sonucu, organik toprak içerisindeki demir, bakır ve uranyum gibi yüksek konsantrasyona sahip metaller ve onlara bağlı kömür humus gibi maddeler meydana gelir [Snoeyink and Jenkins, 1980].

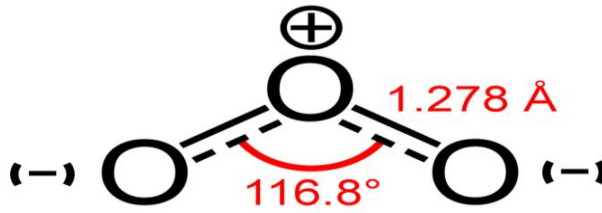
Hümik maddeler, metal kaynaklı kirliliği kontrol etmede kullanılır. Şelatlaşma ile düşük molekül ağırlığındaki metaller, hümik maddelerin yapısına katılarak oksijen içeren fonksiyonel grupların artışına neden olurlar [Perminova et al., 2005]. Hümik maddelerin, metallerle olan bu bağ yapma özelliğinden faydalanarak metallerin katalizör olarak kullanıldığı ozonlama prosesi gerçekleştirilir.

3 OZONLAMA

3.1 Ozon

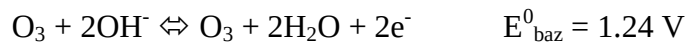
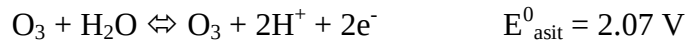
Normal basınç ve sıcaklıkta gaz halinde olan ozon (O_3), oksijenin bir allotropudur. Ozon oluşumu, oksijen molekülünün oldukça kararsız olan oksijen atomlarının parçalanmasıyla başlar ve her ozon molekülü 3 oksijen atomundan oluşur. Düz zincirle bağlanmış oksijen atomlarının tamamı sp^2 atom dizilişine sahiptir [Beltran, 2004]. Ozon hızlı bir şekilde oksijen formuna geri döner. Ozonun sudaki çözünme kabiliyeti oksijene nazaran 12.5 kez daha fazladır.

Ozon, düşük dipol momentine sahip (0.53) diamanyetik bir moleküldür. Ozon molekülü Şekil 3-1’de görüldüğü gibi açılı (116.8°) bir yapıya sahiptir ve polar özellik gösterir.



Şekil 3-1 Ozonun Moleküler Yapısı

Ozon gerek gaz halinde gerekse de sulu çözeltisinde çok kararsız olup süratle bozunur. Bozunma hızı sıcaklıkla artar, ayrıca metaller ve metal oksitler bozunmayı hızlandırır. Çözelti halindeki ozonun bozunması, hidroksil iyonunun katalitik etkisi nedeniyle çok daha fazladır. Ozonun reaktifliği, bozunma eğilimi ile paralel olarak çok yüksektir.



Ozon, çoğu element ve bileşiği, ideal koşullarda en yüksek oksidasyon kademesine kadar oksitler. Ozonun suda çözünürlüğü, sıcaklığa, ozonun gaz fazındaki kısmi basıncına ve pH'a bağlıdır. Artan sıcaklıkla birlikte ozon çözünürlüğü azalır. Ozonun suda 20⁰C'de çözünürlüğü 0.57 g/L 'dir. Ozonun diğer fizikokimyasal özellikleri Tablo 3-1 de gösterildiği gibidir.

Çizelge 3-1 Ozonun Fizikokimyasal Özellikleri.

Özellik	Değer	Birim
Yoğunluk(gaz) STP	2.144	g/L
Difüzyon katsayısı	1.26 10 ⁻⁹ (20 ⁰ C)	m ² /s
Tükenme katsayısı	3300 (λ =254 nm) 3150 (λ =258 nm)	L/ mol.cm
Kaynama noktası	122.0	⁰ C
Erime noktası	-193.0	⁰ C
Molekül ağırlığı	48	g/mol
Redoks potansiyeli	+ 2.07 (25 ⁰ C)	V
Buharlaştırma ısısı	681 STP	kJ/ m ³
Vizkosite	0.0042 (-195 ⁰ C) 0.00155 (-183 ⁰ C)	Pa.s Pa.s

[Gottschalk et al., 2000]

Ozon elektrofilik yapıdadır ve elektron verme özelliğine sahip fonksiyonel gruplar içerir [Kerc et al., 2003; Von Gunten, 2003] Bu yüzden negatif yük taşıyan molekülleri oksitlemede oldukça başarılıdır. Pestisit ve bazı organik maddeler gibi nükleofilik alanları bulunmayan moleküller ozon tarafından kolayca oksitlenemeyebilir [Pines and Reckhow, 2003]. Ozonun sularda oksitleme gücü, oksitlenen maddelere, sıcaklığa, pH'ya ve reaksiyon süresine bağlıdır.

3.2 Ozonun Bozunması

Ozon sudaki organik maddeyle ya doğrudan ya da çeşitli oksijen türevleri radikallerle (bunlar ikincil oksidant olarak bilinir) reaksiyona girer. Sucul bir çözeltide ozon 2 şekilde etki eder [Duguet, 2004; Gogate and Pandit, 2004b].

1. Moleküler ozonla direktt reaksiyon
2. Ozonun bozunmasından oluşan radikal türlerin dolaylı reaksiyonu.

3.2.1 Direktt Reaksiyon

Yüksek oksidasyon potansiyeline (2.07) sahip olan ozon, farklı bileşenlere 1-3 dipolar halka eklenmesi, elektrofilik reaksiyon, elektron transfer reaksiyonu ve oksijen atomu transfer reaksiyonu yollarıyla direkt olarak etki eder [Beltran, 2004; Duguet, 2004; Legube and Karpel Vel Leitner, 1999]. Ozon molekülünün bir dipol, bir elektrofilik etken ya da nükleofilik etken olarak hareket edebileceğini gösterir. Bu üç tip hareket genellikle organik çözeltilerin içinde ortaya çıkar.

Moleküler ozon reaksiyonları oldukça seçicidir ve elektronca zengin aromatik alkoller, çift bağlı karbonlar, protonlanmamış aminler ve reaktif fonksiyonel gruplara sahip doymamış aromatik-alifatik bileşenlerle reaksiyona girer [Perminova et al., 2005; Pines, 2000; Von Gunten, 2003; Westerhoff et al., 1999]. Moleküler ozon reaksiyonları bu bileşenlerle sınırlıdır, çünkü güçlü nükleofilik alanı bulunmayan bileşenleri oksitlemekte yetersiz kalır [Pines, 2000]. OH radikali ise organik ve inorganik türlerle çok hızlı ve seçici olmaksızın reaksiyona girer [Sedlak and Andren, 1991]. OH radikalinin hız sabiti (10^8 - 10^9 $M^{-1}s^{-1}$), moleküler ozona göre (1 - 10^3 $M^{-1} s^{-1}$) daha fazladır [Andreozzi et al., 1999; Kim and Metcalfe, 2007]. Direkt ozonlama özelliği olan moleküler ozon, OH radikalinden daha yavaş olmasına rağmen, reaksiyon ortamındaki konsantrasyonu daha fazladır. Hidroksil radikalleri, geosmin gibi tad ve kokuya sebep olan bileşenler, pesitisitler, mikrokirleticiler ve

kompleks organikleri oksitlemede moleküler ozonlamaya göre daha başarılıdır [Duguet, 2004; Gottschalk et al., 2000].

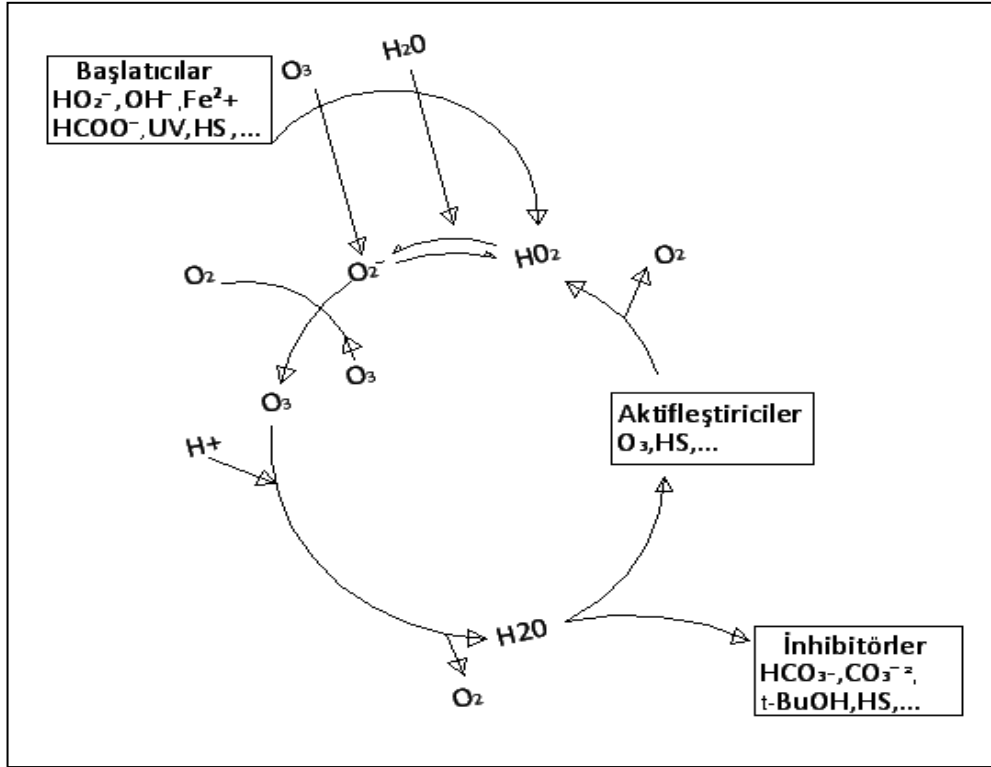
Ozon molekülü, dipolar yapısı ile doymamış bağlarla reaksiyona girer ve bağları kırar. Moleküler ozon sudaki birçok bileşenle yavaş reaksiyona girmesine rağmen, elektron kaynağı sağlayan hidroksil gruplarını içeren fenol gibi aromatik bileşenlerin bazı türleriyle daha hızlı reaksiyona girer. Elektron alan grupların varlığında ise ozon reaksiyonu yavaşlar [Von Gunten, 2003]. Genellikle, organik maddelerin iyonlaşmış ya da çözünmüş formları, çözünmemiş formlarına göre ozonla daha hızlı reaksiyona girer [Gogate and Pandit, 2004a; Gottschalk et al., 2000].

Moleküler ozon reaksiyonları, özellikle radikal türlerin reaksiyonunu inhibe edici türlerin varlığında önem kazanır. Yani tüketicilerin varlığı, oksidasyon prosesini direkt yolla olmasına doğru yönlendirir. Bikarbonat iyonları ve t-bütanol gibi maddeler, ozonun reaksiyon hızını belirgin şekilde düşürür. Bu yüzden, inorganik karbonun varlığı, organik bileşenler kadar önemlidir [Gogate and Pandit, 2004b; Gottschalk et al., 2000].

3.2.2 Dolaylı Reaksiyon

Ozon çok çözünebilir bir yapıya ve hızlı reaksiyona girme özelliğine sahiptir. Suda çözünen ozonun bir kısmı sudaki maddelerle reaksiyona girerken, bir kısmı bu reaksiyon gerçekleşmeden ayrışır. Bu ayrışma sonucu, OH radikalleri gibi yüksek reaktif özellik gösteren oksidantlar oluşur [Duguet, 2004]. OH radikalleri de dolaylı reaksiyon yoluyla oksidasyon prosesini gerçekleştirir. OH radikalleri, moleküler ozondan daha az seçici, fakat daha güçlü oksidant özelliği gösterir [Chen et al., 2010]. Hidroksil radikalleri, geosmin gibi tad ve kokuya sebep olan bileşenler, pesitisitler, mikrokirleticiler ve kompleks organikleri oksitlemede moleküler ozonlamaya göre daha başarılıdır [Duguet, 2004; Gottschalk et al., 2000].

Hidroksit iyonlarının ozon bozunumunu başlattığı düşünülmektedir [Legube and Karpel Vel Leitner, 1999] Ozonun bozunması incelenirken Hoigne and Bader Modeli (HSB) ele alınmıştır. Şekil 3-1’de de görüldüğü gibi model, ozon dekompozisyonu temel reaksiyonların birbirlerini izlediği zincirleme bir prosesten oluşur [Langlais et al., 1991].



Şekil 3-2 Hoigne and Bader Modeli.

Zincirde başlatıcı, aktifleştirici ve inhibitör etkisi yaratan moleküllerin varlığı söz konusudur. Bu etkilerin ışığında gerçekleşen reaksiyon türleri Şekil 3-2’de gösterildiği gibidir.

Başlatıcılar: Serbest radikal reaksiyonlarının başlatıcıları, ozon molekülleri ile reaksiyona girerek, süperoksit iyonu ($\text{O}_2^\cdot$) oluşumunu sağlayan, inorganik bileşenler, hidroksil iyonu ($\text{OH}^\cdot$), hidroperoksit iyonu ($\text{HO}_2^\cdot$), bazı katyonlar, glikosilik asit, formik asit ve hümik maddeler gibi organik bileşendir. 253.7 nm UV radyasyonu da serbest radikal prosesini başlatabilir.

Aktifleştiriciler: Serbest radikal reaksiyonlarının aktifleştiricileri, hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek (O_2^-) süperoksit anyonunun yeniden üretebilme kapasitesine sahip tüm organik ve inorganik moleküllerdir. O_2^- 'nin ozonla reaksiyona girme hızı, sucul diğer çözeltilerle karşılaştırıldığında oldukça fazladır. Yaygın aktifleştiriciler anil grupları, formik asit, glikosilik asit, primari alkoller ve hümik asit içeren organiklerdir.

İnhibitörler: Serbest radikal reaksiyonların inhibitörleri süperoksit iyonlarını yeniden üretmeden, OH radikallerini tüketebilme kapasitesi olan bileşenlerdir. Bikarbonatlar, karbonat iyonları, alkil grupları, tersiyer alkoller ve hümik maddeler yaygın inhibitörlerdir [Langlais et al., 1991].

Çizelge 3-2 Reaksiyon Türleri.

Reaksiyon Tipi	Reaksiyon	Hız Sabiti
Başlatıcılar	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^{\circ} + O_2^{-\circ}$	$k = 70 M^{-1} s^{-1}$
Aktifleştiriciler	$O_3 + O_2^{-\circ} \rightarrow O_2 + O_3^{-\circ}$ $O_3^{-\circ} + H^+ \rightarrow HO_3^{\circ}$ $HO_3^{\circ} \rightarrow OH^{\circ} + O_2$ $O_3 + OH^{\circ} \rightarrow HO_4^{\circ}$ $HO_4^{\circ} \rightarrow O_2 + HO_2^{\circ}$	$k = 1.6 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ <pka= 10.3<br=""></pka=> $k = 1.1 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ $k = 2.0 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ $k = 2.8 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$
İnhibitörler	$2 HO_4^{\circ} \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$ $HO_4^{\circ} + HO_3^{\circ} \rightarrow H_2O_2 + O_2 + O_3$	$k = 5.0 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ $k = 5.0 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$

[Langlais et al., 1991]

HSB modeline göre, $\text{OH}^\cdot$ başlatıcısı tarafından üretilen, $\text{OH}^\cdot$ oluşum verimi ozon molekülü başına 0.67'dir. Bu da 3 adet O_3 molekülünden, 2 adet $\text{OH}^\cdot$ radikali üretildiği anlamına gelir. Fakat bu değer, reaktörün boyutuna ve çözeltinin bileşenlerine göre değişir. Örneğin, H_2O_2 varlığında $\text{OH}^\cdot$ radikali üretim verimi 1.0'dır.

OH radikallerinin organik maddelerle reaksiyona girmesi sonucu organik radikaller oluşur. OH radikalleri hidroksilasyon, dekarboksilasyon ve depolimerizasyon yollarıyla makro moleküllerin yapısını bozarak daha az hidrofobik ve aromatik ürünler oluşumunu sağlar [Perminova et al., 2005]. OH radikalının, karbon-karbon çifti ve üçlü bağlarıyla girdiği reaksiyon, karbon-karbon tek bağları ve karbon-hidrojen bağlarıyla girdiği reaksiyonlardan daha hızlı gerçekleşir [Westerhoff et al., 1999].

Aromatik kısımlar ve konjuge çift bağlar, ozonla okside olabilir. Ozon, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ gibi çift ve çoklu bağları kırabilirken, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$ gibi tek bağlı alifatik bileşenlere karşı çok düşük reaktivite gösterir. Ozon düşük reaktivitesi ve seçiciliği sebebiyle uzun vadede organik bileşenleri parçalayamaz [Gogate and Pandit, 2004a; Park et al., 2004]. Hidrokarbonlarda $\text{C}-\text{H}$ ve $\text{O}-\text{H}$ bağları genellikle çabucak kırılırken, $\text{C}-\text{C}$ bağları daha zor kırılır [Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2007]. $\text{C}-\text{C}$ bağlarının kopması için gerekli enerji 88 kcal/mol'dur. $\text{O}=\text{O}$ bağlarının kırılması zordur. $\text{O}=\text{O}$ bağları kırıldıktan sonra oluşan her bir serbest radikal, 2 adet serbest radikal daha üretir. Böylece dallanarak oluşan zincir reaksiyon, giderek artan bir hızla oluşur [Gates et al., 1979]. Genellikle oksidasyon prosesinin ürünleri, giriş bileşenlerine nazaran daha kolay biyolojik bozunmaya uğrarlar [Duguet, 2004].

Ozonun iki türlü bozunumu, farklı oksidasyon ürünlerinin oluşumuna neden olur. Ayrıca bozunumun farklı tür kinetik rejimleriyle incelenmesi gerekliliğini ortaya koyar [Gottschalk et al., 2000]. Moleküler ozon reaksiyonları için beş yüzden fazla, OH radikali için binlerce reaksiyon hız sabiti belirlenmiştir [Von Gunten,

2003]. HSB modeline uygun bozunma denklemleri aşağıdaki denklem 3.1. 3.2 ve 3.3'de gösterildiği gibidir:



$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_0 [\text{O}_3] [\text{OH}] \quad (\text{Denklem 3.3})$$

$[\text{O}_3]$ = Ozon konsantrasyonu (mg/L)

$[\text{OH}]$ =Hidroksil iyonu konsantrasyonu (mg/L)

k_0 = Bozunma hız sabiti

Ozonunun bozunma reaksiyonları genellikle 1.dereceden kinetik davranışı gösterir [Gottschalk et al., 2000; Von Gunten, 2003]. Fakat doğal sularda birinci dereceden hız kanunu her zaman doğru olmayabilir. Bozunma hızı, ikinci reaksiyonları engelleyen radikal türlerin varlığında ise yalancı birinci kinetik eşitliği ile ifade edilir.

$$-\left(\frac{d[\text{O}_3]}{dt}\right)_{ph} = k^l[\text{O}_3] \quad (\text{Denklem 3.4})$$

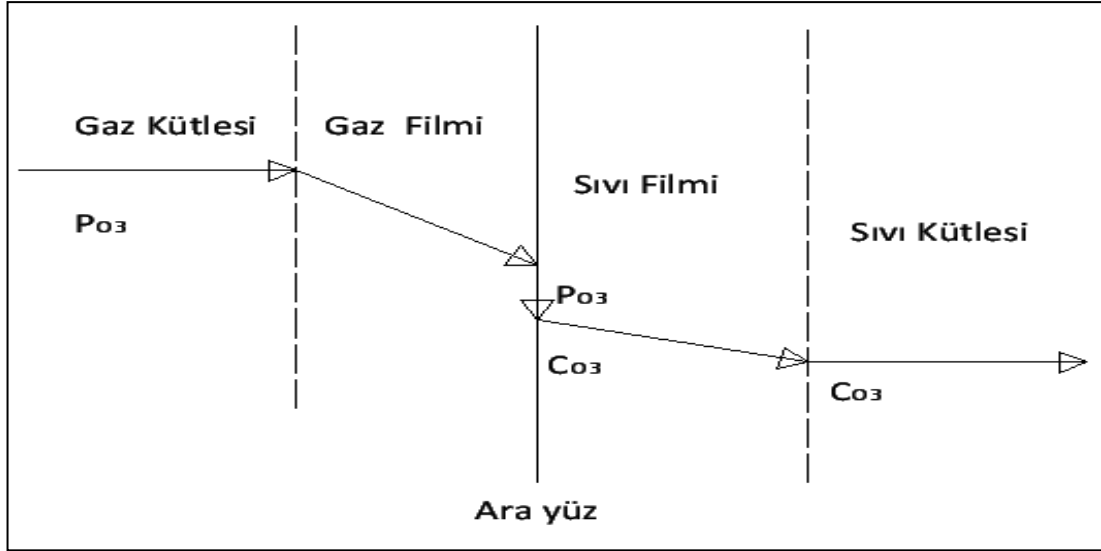
k^l ortamın pH'sına göre değişim gösteren yalancı birinci dereceden bozunma hız sabitidir. Ozon bozunum hızı, pH'ya karşı çok duyarlıdır. Hidroksil iyonları, ozon bozunumunun başlamasından sorumlu olduğu için çözeltinin pH'sının bozunum mekanizmasında önemi büyüktür. Asidik şartlar altında ($\text{pH} < 4$) direkt oksidasyon yolu baskınken, pH 10 nun üzerinde dolaylı oksidasyon gerçekleşebilir. Yer altı ve yüzeysel sularında pH 7 de iki türlü oksidasyonda gerçekleşebilir [Gottschalk et al., 2000]. Bunun dışında, pH'nın artmasıyla veya hidrojen peroksit ilavesiyle ozon bozunumunun başlaması hızlanır [Chen et al., 2010; Von Gunten, 2003]. Ozon reaksiyonunun kinetiği asit-baz varlığı, metal kompleksleşmesi gibi ortam şartlarından oldukça etkilenir [Von Gunten, 2003].

Radikal tüketiciler, OH radikalının 10^9 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mertebesindeki hız sabitini, karbonik asit (CO_3^{2-}) varlığında $k_{\text{OH}} = 4.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bikarbonat (HCO_3^-) varlığında $k_{\text{OH}} = 1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ t-bütanol ($(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$) varlığında $k_{\text{OH}} = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mertebelerine düşer [Kasprzyk-Hordern et al., 2003].

Katalizör varlığında gerçekleşen ozonlamada ise, partikül yüzeyinde meydana gelen reaksiyon genellikle birinci dereceden kinetikle ifade edilmez. Başlangıçta hızlı bir şekilde başlayan bozunmayı, yüzey alanlarının reaktivitesini kaybetmesiyle meydana gelen yavaş bozunma izler [Grassian, 2005]. İlk bozunma gerçekleşen tüm olayların ilk adımı olarak kabule edilirse, reaksiyon ikinci dereceden de olabilir [Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2007].

Çözünmüş ozonun stabilitesi (veya ölçülmüş yarılanma süresi) pH, ultraviyole ışınları, ozon konsantrasyonu, radikal türlerin konsantrasyonu [Pines, 2000], alkalinite, doğal organik maddelerin türü ve içeriğinden [Von Gunten, 2003] kolaylıkla etkilenir. Çoğu serbest radikalin, özellikle sulu ortamda yarı ömürleri çok kısadır. Bu değer, OH radikali için birkaç nanosaniye boyutundayken, süperoksit iyonu için on milisaniyedir [Kim and Metcalfe, 2007]. Ozonun stabilitesini etkileyen faktörlerin varlığına göre yarılanma süresi saniyeler mertebesinde saatlere kadar değişkenlik gösterebilir [Von Gunten, 2003].

Ozonlama prosesi verimliliği, gaz-sıvı faz kütle transferine bağlıdır [Gogate and Pandit, 2004a]. Ozonun gaz fazından sıvı faza kütle transferi, Lewis ve Whitman'ın iki film teorisine göre açıklanabilir. Teoriye göre gaz filmi ve sıvı filmi olarak adlandırılan iki adet faz vardır. Şekil 3-2'de görüldüğü gibi, gaz bu iki filme nüfuz ederek, sıvı faza doğru ilerler. Faz değişimi esnasında, direniş nedeniyle her fazda bir konsantrasyon gradyanı oluşur. Çift katmanlı bir modelle temsil edilen kütle transferi ozonun gaz- sıvı fazından difüzyonu, sıvıda çözünmesi ve sıvı fazında difüzyonu olmak üzere 3 aşamadan oluşur. Transfer hızı, sıvı ve gazın fiziksel özellikleri, yüzey üzerindeki konsantrasyon farkı ve türbülansa bağlıdır. Kütle transferinin limitleyici olması sebebiyle proses, kütle transfer adımına göre şekillenir [Pirgallıoglu and Özbelge, 2009].



Şekil 3-3 Gaz-Sıvı Faz Arası Ozonun Kütle Transferi.

Denge halinde bulunan filmler arasındaki ara fazda, konsantrasyon ve kısmi basınç arasındaki ilişki Henry Kanunu ile açıklanır. Henry kanununa göre bir sıvı içinde bir gazın çözünürlüğü sıvı üzerindeki gazın kısmi basıncı ile doğru orantılıdır [Beltran, 2004].

$$P_{O_3}^* = H \times C_{O_3}^* \quad (\text{Denklem 3.5})$$

$$H = 3.84 \times 10^7 [\text{OH}]^{0.035} \exp\left(\frac{-2428}{T}\right) \quad (\text{Denklem 3.6})$$

$P_{O_3}^*$ ozonun kısmi basıncı, $C_{O_3}^*$ ise ozonun konsantrasyonudur. H, Henry kanunu sabiti olup, ozon-su sistemlerinde aşağıdaki şekilde ifade edilir.

[OH], mg/L cinsinden hidroksit iyonu konsantrasyonu olup, pH'nın ozonun sucul ortamda çözünmesi üzerine etkisini, T ise Kelvin cinsinden sıcaklığı ifade eder.

Ozon sıvı ortamda çok hızlı reaksiyona girer. Ozon gazının, gaz-sıvı arafazında ve gaz-sıvı arafazından sıvı kütleline doğru ilerlerken tamamına yakını tükenir. Ozon konsantrasyonu sıfıra yaklaşır. Ozonun bu yolla tükenmesi kimyasal adsorpsiyonu oluştururken, sıvı kütleline içinde düşük konsantrasyonda bulunan ozonun davranışı ise fiziksel adsorpsiyondur [El-Din and Smith, 2002]. Ozonun bozunumu aşağıdaki şekilde formüle edilir.

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_{La}([O_3]^* - [O_3]) - r \quad (\text{Denklem 3.7})$$

$[O_3]^*$ = doymuş ozon konsantrasyonu (mg/L)

$[O_3]$ = ozon konsantrasyonu (mg/L)

k_L = sıvı filmin kütle transfer katsayısı (m^3 sıvı/ m^2 alan. s)

a = ara fazda kabarcık yüzey alanı (m^2 yüzey alanı/ m^3)

r = bozunma hızı katsayısı r değeri, ozonun kendi kendine bozunmasını ve ozonun çözeltideki maddelerle olan reaksiyonlarının birleşimini ifade eder [Kerc et al., 2003].

Kütle transferi k_{La} sorgulanırken, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon birbirinden ayırt edilmelidir. Her iki adsorpsiyon türü arasındaki düzeltme faktörü aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E = (k_{La})_E / k_{La} \quad (\text{Denklem 3.8})$$

$(k_{La})_E$ kimyasal adsorpsiyon, k_{La} fiziksel adsorpsiyon kütle transfer katsayısını temsil eder [Pirgallıoğlu and Özbelge, 2009].

3.3 Ozonlama

Oksidatif özelliğiyle bilinen ozon dezenfeksiyon amaçlı kullanılmaktadır. Bunun dışında, içme suyu ve atıksu arıtımı, havanın temizlenmesi, tad ve koku giderimi, sterilizasyon, alg kontrolü, renk giderimi, demir ve mangan uzaklaştırılması, pesitisiit uzaklaştırılması, partikül giderimi gibi kullanım alanlarına sahiptir [Gottschalk et al., 2000].

Tekstil, kimyasal ve farmasötik endüstrilerinin atıksuları ve yüzey aktif maddeler, sızıntı suları, KOI değeri yüksek renkli sular, toksik madde içeren atıksuları gidermede ve sülfid, siyanid ve yosunların oksidasyonunda ozonlama

prosesi sıklıkla kullanılmaktadır [Gottschalk et al., 2000]. Kâğıt üretimi atıksuyu, pestisit kullanımıyla kirlenmiş sular, lastik ve boya endüstrileri atıksuları da ozonlama prosesine tabii tutularak, konvansiyonel yöntemlerle giderilmeye uygun yapılara dönüştürülmektedir [Gogate and Pandit, 2004a].

Sulara yapılan ozonlama işlemi sonrası, kötü kokuların yok olması, bulanıklığın azalması, suların oksijen derişiminin artması, sertlik derecesinin düşmesi, ağır metallerin uzaklaşması, suyun berraklaşması, mikrobiyolojik olarak sularda toplam koliformun ozonlama sonrası sıfıra düşmesi beklenmektedir.

Sulardaki koku ve tat kaynağı, ya tabii olarak bulunan organik maddelerden ya da sentetik organik bileşiklerden meydana gelmektedir. Bitkilerin çürümeleri, bakteriyel metabolik işlemlerle yüzey sularında tadın bozulmasına sebep olmaktadır. Ozon bu bileşikleri okside ettiğinden suyun tadında hissedilir derecede düzelmeye sebep olur.

Yüzeysel sular genellikle bünyelerinde doğal olarak bulunan hümik, fulvik, tannik asitler gibi organik maddelerle renklenirler. Bu tip renk değışikliklerine neden olan çeşitli konjuge çift bağılı bileşikler, ozon oksidasyonu yoluyla kolaylıkla giderilebilirler. Sadece bir çift bağıın parçalanması, genellikle molekülün renk özelliklerini bozmaya yeterlidir.

Sulardaki bulanıklık, kimyasal oksidasyon ve elektrik nötralizasyonu ile birlikte uygulanan ozonlama suretiyle giderilebilir. Bulanıklığa neden olan kolloidal partiküller, negatif yüklü partiküller halinde erimemiş şekilde bulunurlar. Bu partiküller öncelikle ozon ile nötralize olur, daha sonra yüzeylerinde meydana gelen organik materyalin oksidasyonu ile ozon, diğerk kolloidal maddeleri de tahrip eder [Uyguner et al., 2006b].

Ozon, inaktivasyonu zor olan Protoza gibi mikroorganizmaları, uygun doz ve temas süresiyle yok edebilir [Gogate and Pandit, 2004a]. Ozonlama ile bakteriyel etkinliğin sonlandırılmasının, doğrudan hücre duvarını tahrip etmesiyle gerçekleştirildiği düşünülmektedir. Ozonlama, bakteri ve virüslerde etkili bir dezenfektan olmasının yanında sistli yapılara sahip olan ve diğer dezenfektanlara karşı dirençli *Cryptosporidium* ve *Giardialarda* da etkilidir [Gottschalk et al., 2000; Von Gunten, 2003].

Ozonlamanın temel avantajı, kendinden sonraki hidroliz ve fermentasyon prosesini etkileyebilecek bozunma türleri oluşturmaması ve reaksiyonların ortam sıcaklığında gerçekleşmesidir. Çünkü ozon çözülmüş katılar oluşturmaz ve amonyum iyonundan etkilenmez. Bu nedenlerden ötürü ozon klorlama ve hipoklorlamaya, özellikle bunlardan sonra deklormasyonun gerektiği durumlara karşı en güçlü alternatif olmaktadır.

Ozonlamanın diğer bir avantajı, ozonun suda kolaylıkla oksijene bozunması nedeniyle suların çözülmüş oksijen içeriğini hemen hemen doyumluk seviyesine kadar yükselmesini sağlamasıdır. Bu ise su kalite standartlarında istenen çözülmüş oksijen dengesini sağlayacak bir havalandırma işlemini gereksiz kılmaktadır.

Diğer dezenfektan maddeler ile kıyaslandığında ozon çevresel etkiler açısından da bazı avantajlar taşımaktadır. Ozonun sudaki kalıntıları suda yaşayan canlılar üzerine akut toksik etki yapabilmektedir. Ancak ozonun suda çok çabuk bozunması bu kalıntıların alıcı sulara gelinceye kadar kendiliğinden etkisiz hale gelmesini sağlamaktadır. Ozon kuvvetli oksitleme kapasitesi ile toksik özellik taşıyan maddeleri, kalıcı özellik gösteren humik madde ve pestisit gibi organik maddeleri parçalayarak klorlamaya göre çok daha az DYÜ oluşumuna neden olur.

Ozon sudaki yarı ömrünün çok kısa olması nedeniyle, üretildikten hemen sonra oksijene bozunmaktadır. Bu nedenle arıtma işlemi sırasında üretilmesi tavsiye edilmektedir. Ozonun kullanılacağı yerde üretilmesi zorunluluğu ve maliyetinin

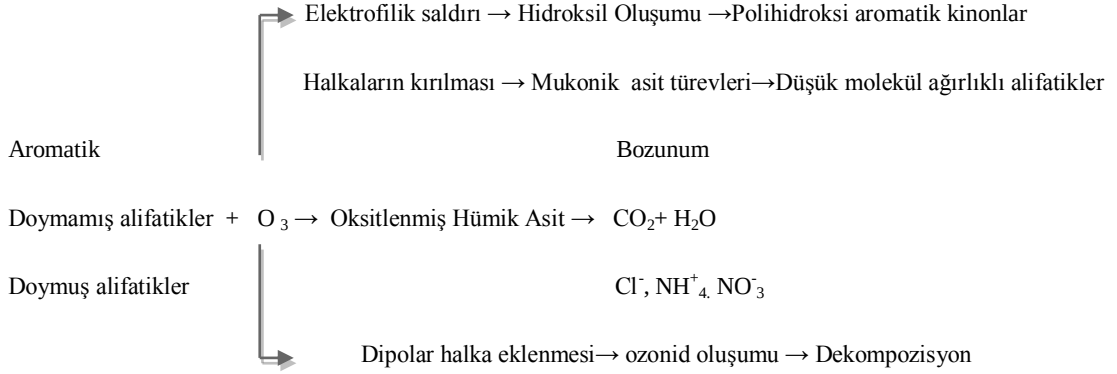
yüksek olması, ozonlama prosesinin dezavantajını oluşturur [Gogate and Pandit, 2004a]. Ozonun üretiminde en etkili yol, Corona Discharge metodu denilen elektriksel deşarjdır. Yüksek konsantrasyon ve miktarda ozon üretimi, kuvvetli bir elektriksel alandan kuru hava veya oksijen geçirilerek gerçekleştirilir. Ozon üretiminde besleyici olarak hava kullanıldığında ağırlıkça % 0.5-3.0 saf oksijen kullanıldığında ise % 1.0-6.0 ozon üretilmektedir. Teorik olarak 1kilowat-saat elektrik enerjisinden 1058 gram ozon üretilabilir, pratikte ise bu değer 150g/kW-h dir. Ozon ile su dezenfekte etmek için, ozon suda çözünmüş olmalıdır. Uygun bir dezenfeksiyon ve oksidasyon meydana getirmek için, ozon konsantrasyonu mümkün olduğunca yeterli olmalıdır. Bu konsantrasyon 4-5 dk temas süresi için 0.4 mg/L'dir [Duguet, 2004; Gottschalk et al., 2000]

3.4 Hümik Maddenin Ozonlanması

Ozonlama işleminin, çok çeşitli organik maddeleri suda parçalayarak basit alkol ve asit ara ürünlere dönüştürebildiği, yeterli reaksiyon süresinin verilmesi ile su ve karbondioksit son ürünlerini oluşturduğu bilinmektedir. Moleküler ozon, organiklerin karbon-karbon çift bağları ile hızla reaksiyona girerek parçalanma sürecini başlatır veya sürdürür [Kılıç and Latifoğlu, 2007]. Bu yüzden ozon, sulardan hümik asiti gidermede yaygın olarak kullanılan, güçlü bir oksidanttır.

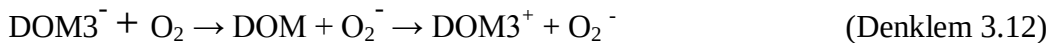
Hümik asitler, homojen ve heterojen sucul ortamlarda doğal fotosentezci gibi davranarak, O_2 , $HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$, $O_2^{\bullet-}$ gibi aktif oksijen türleri üretirler [Kerc et al., 2003a]. Bu yüzden, hümik asitler Langlais'ın [1991] sınıflandırmasında, başlatıcılar ve aktifleştiriciler gruplarında yer almıştır. Ancak hümik asit inhibitörler sınıfında da karşımıza çıkmaktadır. Hümik asitin ozonlama prosesinde hangi davranışta bulunacağı konsantrasyonuna bağlıdır [Gottschalk et al., 2000] Gogate ve Pandit'e göre [2004b], düşük konsantrasyondaki hümik asit reaksiyonu başlatıcı özellik taşır ve yüksek konsantrasyondaki hümik asitin inhibitör etkisi iyi bilinen bir gerçektir.

Aromatik halkalar, doymuş ve doymamış alifatiklerden oluşan hümik asit moleküllerinin ozon ile etkileşimi Şekil 3-3'te gösterildiği gibidir [Kerc et al., 2003].



Şekil 3-4 Hümik Asitlerin Ozonla Etkileşimi.

Doğal organik maddeler ve doymamış organik bileşenler içeren bir su ozonlandığında, ozonid, peroksit, diperoksit, triperoksit ve peroksiasit oluşumu beklenebilir. Bu türler moleküler ozonun etkisi altında gözlenir. DOM'lerin moleküler ozon ile reaksiyonları (Denklem 3.9) ve (Denklem 3.10) dışında, radikal türlerle olan reaksiyonları (Denklem 3.11) ve (Denklem 3.12) aşağıdaki gibidir [Von Gunten, 2003].



DOM'nin OH ile olan reaksiyonu sonrasında karbon merkezli radikaller oluşur. Bu radikallerin oksijenle reaksiyona girmesiyle, ozon ile reaksiyona girerek hızlıca tekrar OH radikaline dönüşebilen süperoksit iyonu oluşur. Bu mekanizma

DOM'lerin zincir reaksiyonlardaki aktifleştirici özelliğini ifade eder. DOM'lerin ortamda inhibitör olarak davrandığı (Denklem 3.13) ve (Denklem 3.14), radikal türlerle olan reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Görüldüğü gibi DOM'ler OH radikali ile reaksiyona girerek süperoksit iyonunun oluşumunu engeller. DOM'lerin aktifleştirici veya inhibitör olarak davranmasını tahmin etmek mümkün değildir. Bu yüzden DOM'lerin moleküler ozonla girdiği reaksiyonunun kinetiği ve spektroskopik / yapısal içeriğinin belirlenmesinde çok çeşitli yöntemler denenmiştir [Von Gunten, 2003].

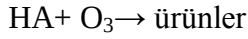
Reaksiyon ortamının pH'sı, moleküler ozonun direkt reaksiyonu ile serbest radikal türlerinin reaksiyonlarından hangisinin etkin olacağını belirleyebilir. Kerç ve ark. [2003a], yayınladıkları çalışmalarında, nötral pH şartları altında gerçekleştirilen ozonlama testlerinde, hümik asit oksidasyonunun moleküler ozon tarafından gerçekleştiğini öne sürmüştür. Aynı şekilde Westerhoff ve ark. [1999], DOM'lerin yokluğunda ozonlama prosesinde serbest radikallerin iş yaptığını belirlemişlerdir. Bu sebeple, organik karbonun yapısının ve fonksiyonelliğinin ozon tüketim mekanizmasını oldukça etkilediğini belirtmişlerdir.

Ozonun doğal organik madde ile girdiği zincirleme reaksiyonda, direkt ozon tüketimi aşağıdaki gibi formüle edilmiştir [Kerc et al., 2003].

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = [k_d(\text{DOM})_d + k_i(\text{DOM})_i \left(1 + \frac{k_p(\text{DOM})_p}{k_s(\text{DOM})_s}\right)] [\text{O}_3] \quad (\text{Denklem 3.15})$$

k_d , k_i , k_p ve k_s sırasıyla, direkt ozon, başlatıcılar, aktifleştiriciler ve inhibitörlerin hız sabitini ifade eder.

Hümik asitin ozonla bozunumu, hem organik madde hem de ozonun varlığını içeren bir sistem olduğu için ikinci dereceden kinetikle ifade edilir [Von Gunten, 2003]. Fakat TOK konsantrasyonu göz önünde tutulursa genellikle yalancı birinci dereceden kinetik kullanılır [Kerc et al., 2003].



$$-d[\text{HA}]/dt = k_{\text{HA},\text{O}_3} [\text{HA}] \quad (\text{Denklem 3.16})$$

HA, hümik asit konsantrasyonunu; k_{HA,O_3} hümik asit için birinci derecen bozunma hız sabitini ifade eder.

Çözünmüş ozon, hümik asit tarafından hızlıca tüketilir. Nötr pH ta sucul hümik maddenin ozonlanması ile şunların gerçekleştirilmesi beklenir [Gottschalk et al., 2000; Langlais et al., 1991]

- UV absorbansı ve renk gideriminde yüksek verim
- Yüksek molekül ağırlığına sahip fraksiyonda hafif bir azalma düşük molekül ağırlığına sahip fraksiyonda artış
- Biyolojik olarak parçalanabilen organik karbonlarda artış
- TOK miktarında hafif bir azalma
- Karboksilik yapılarda belirgin bir artış
- Bazı ozonlama yan ürünlerinin oluşumu

Hümik asitlerin ozonlanması hızlı bir renk giderimine ve UV absorbansında belirgin bir azalmaya neden olur [Perminova et al., 2005]. Ozon ile renk gideriminin sağlanması için 1-3 mg $\text{O}_3/\text{mg C}$ ozon dozu yeterli bulunmuştur [Langlais et al., 1991]. Böyle bir uygulama ile % 90'nın üzerinde renk giderimi sağlanabilir [Gottschalk et al., 2000]. Ozonlama ile aromatik halkaların kırılmasından ötürü büyük moleküller parçalanıp, küçük moleküllere dönüşür. Sonuçta yapının biyolojik

olarak bozunabilmesini kolaylaştır. Bozunmanın gerçekleşmesiyle hümik asit içeriğinin alifatik / aromatik oranını artır.

Renkteki değişim, hümik asit içeriğindeki renk veren kromoforik parçaların azaldığının göstergesidir. Ozonun hümik asit içerisindeki fenol gruplarına yönelik elektrofilik saldırısı, yalancı kinon gruplarının oluşumuyla sonuçlanır. Ozon dozunun artmasıyla, kinon gruplarının aromatik halkaları kırılır ve karboksilik asitler oluşur. Hem aromatiklik hem de organik asitlerin boyutu ozonlamadan sonra azalır. Asidik fonksiyonel gruplar kısmen okside olmuş moleküllerin polaritelerini artırır. Buna rağmen, bileşiklerin yük yoğunluğu düşük kalır ve bileşiklerin çözünürlüğü artmaz [Kerc et al., 2003a].

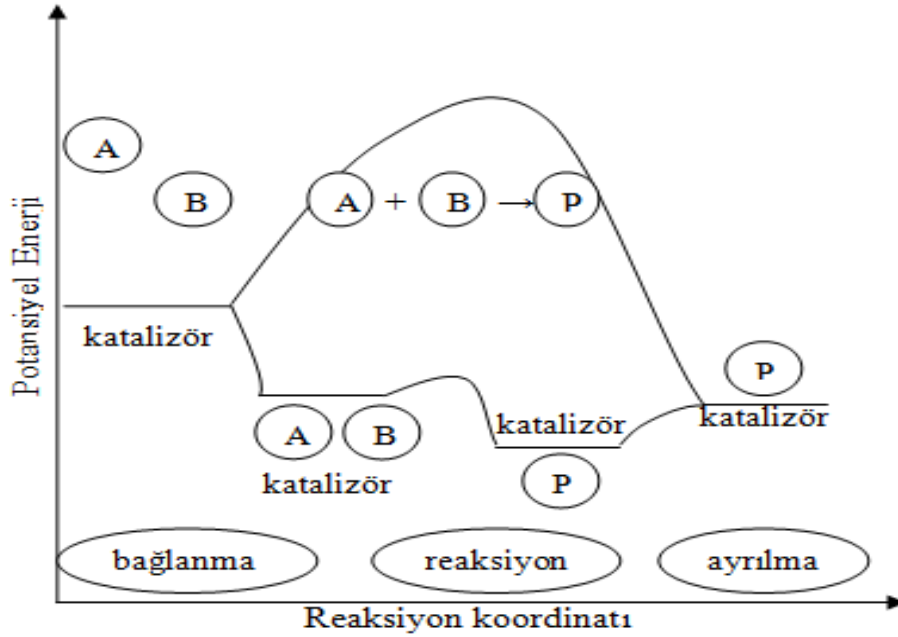
Ozonlama, hümik asit gidermede kullanılan koagülasyon flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu gibi diğer arıtma teknolojilerine göre daha fazla TOK giderimi sağladığı için avantaj sağlar [Kerc et al., 2003a]. TOK ortamdaki organik maddenin, ozonlamaya karşı gösterdiği değişimin ifadesidir. Fakat hümik maddenin ozonlanmasından önce ve sonra yapılan TOK analizinde, ozon dozuna bağlı olarak sonuçlar değişiklik gösterebilir. Ozon dozunun artmasıyla TOK miktarında azalma görülse de bazı çalışmalarda artış görülmüştür. Bunun sebebi makromoleküler yapıların içeriğindeki organik karbonun oksitlenerek karbondioksit'e dönüşmesine bağlı olarak TOK miktarının artmasıdır. Sonuçta yüksek molekül ağırlığına sahip fraksiyon parçalanarak düşük molekül ağırlığına sahip fraksiyona dönüştüğü için ozonlama prosesi TOK miktarındaki artışa rağmen başarılı denilebilir [Langlais et al., 1991]. Fakat doğal organik maddelerin mineralizasyonu için gerekli ozon miktarı 1 g TOK için 3 g O₃'dan fazla olarak ifade edilmiştir [Gottschalk et al., 2000]. Bu durum uygulamada UV ve renk gideriminde ki başarının, TOK gideriminde beklenmemesi gerektiğini açıklar.

Hümik maddenin ozonlanması ile parçalanmanın gerçekleşmesi sebebiyle karbondioksitin artması sonucu asidite yükselir ve bu esnada karboksilik gruplarının artması beklenir [Langlais et al., 1991]. Elektrofilik özellik gösteren ozon, hümik asit

içeriğindeki zengin elektron yapılarına karşı reaksiyon gösterme eğilimindedir. Zengin elektron yapılarının ana kaynağı, sp^2 atom dizilişine sahip, aromatik ve olefinik doymamış karbon içeren gruplardır [Kerc et al., 2003a]. Hidroksil (OH) ve amin (NH_2) gibi bu fonksiyonel gruplar karbon yapılarının orto ve para pozisyonlarında yer alır. Ozon ortama verildiğinde, elektron yoğunluğuna sahip bu yapılarla reaksiyona girer ve orto ya da para pozisyonlarda hidroksil yan ürünler oluşur. Bu mekanizmanın sonucunda, aromatik halkalar kırılır; karbonil, karboksil [Pines, 2000], alkol ve eter [Perminova et al., 2005] fonksiyonel grupları gibi alifatik ürünler oluşur. Karboksil grupları elektronu geri alarak, karbon bağlarının reaktivitesini azaltır. Bu yüzden başlangıçtaki karbon yapısı ve işlevselliği ozonun, hümkik asitle olan reaksiyonunun hızını etkiler [Kerc et al., 2003a]. Bunun dışında, aromatik bileşenler içeren fonksiyon gruplar (hidroksil (OH) ve amin (NH_2)) ve e^- veren fonksiyon grupların varlığı da hızı etkiler.

Ozon, doymamış organik bileşenler (çift bağlar $C=C$, $C=S$, $=N-H$) , amino grupları ($-NH_2$) ve aromatiklerle direkt reaksiyona girer ve bunların doymuş polikarbon yapılara dönüşmesini sağlar. Sonuçta metil keton, diasit, dialdehit, aldehitler ve asitler gibi ürünler oluşur. [Volk et al., 1997]. Ozonlama ürünleri en genel haliyle, alifatik aldehitler, ketonlar ve karboksilik asitlerdir. Bu gruplar doğal sulardaki hümkik maddelerin ozonlanması sonucu ortaya çıkan ozonlama yan ürünlerini temsil eder. Hümkik maddelerin ozonlanmasıyla ortaya çıkan yan ürünler klorlama sonucu ortaya çıkan yan ürünlerinden daha az ve daha zararsızdır. Hümkik maddelerin klorlanması ile oluşan dezenfeksiyon yan ürünlerinin (THM, HAA) oluşumu ozon kullanarak en aza indirilebilir. 0.5- 2 g O_3 / g ÇOK ozon miktarı uygulaması, ozonlanmamış suya göre % 10-60 daha az DYÜ oluşumuna sebep olur [Gottschalk et al., 2000]. Fakat suda bromit iyonlarının varlığında ozonlama, hipobromitlerin oluşumuna neden olur. Hümkik maddelerin ozonlanmasıyla bromoformlar ve sonuçta organohalojenler ortaya çıkabilir [Gottschalk et al., 2000; Langlais et al., 1991]. Ozonla işleme tabi tutulmuş kaynak sularının kontrol izlemesine ozon, bromat ve bromoform da dahil edilir ve işlem sonucundaki kalıntılar için maksimum limit değeri ozon için 50mg/L, bromat için 3.0 mg/L ve bromoform için ise 1.0 mg/L olarak belirlenir [İTASY, 2005].

kendiliğinden başlar. Bu yüzden reaksiyon ekzotermiktir ve serbest enerji çok düşüktür. A ve B reaktiflerinin katalizöre bağlanması aktivasyon enerjisi ile gerçekleşir ki, katalitik reaksiyonda aktivasyon enerjisi çok düşüktür. En sonunda P ürünü endotermik olarak katalizörden ayrılır.



Şekil 4-2 Katalizörün Aktivasyon Enerjisi.

Katalizör, reaksiyon için daha karmaşık olan alternatif yollar oluşturur fakat enerji açısından daha faydalıdır. Çünkü katalitik reaksiyonun aktivasyon enerjisi katalitik olmayan reaksiyona göre belirgin bir şekilde daha düşüktür. Bu yüzden katalitik reaksiyon daha hızlıdır. Fakat serbest enerjinin toplam değişimi katalitik olan ve olmayan reaksiyonlar için eşittir. Bu yüzden katalizör reaksiyonun denge sabitini etkilemez yani bir reaksiyon termodinamik olarak elverişsizse katalizör bu durumu değiştiremez. Yani katalizör, kinetiği değiştirebilir fakat termodinamiği değiştiremez [Inglezakis and Pouloupoulos, 2006].

Katalizör geri dönüşebilir bir reaksiyonu ileri ve geri yönde hızını arttırabilir başka bir deyişle katalizör ürün P nin A ve B den oluşmasını hızlandırabildiği gibi P

nin bozulup A ve B ye dönüşmesini hızlandırabilir [Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2007]. Fakat kendiliğinden gerçekleşmeyen bir reaksiyonu başlatamaz.

Katalitik teknolojiler homojen ve heterojen olmak üzere 2'ye ayrılır. Homojen katalizörler reaktanlarla aynı fazda, heterojen katalizörler ise reaktantlardan farklı bir fazda bulunurlar [Inglezakis and Pouloupulos, 2006]. Katalitik reaksiyon, reaktantın katalizör yüzeyine birleşmesiyle başlar. Heterojen katalizlemede bu reaksiyon katalizör yüzeyinde gerçekleşirken, homojen katalizlemede ise reaksiyon katalizör partikülünün de içinde bulunduğu kompleks bir yapı içerisinde gerçekleşir.

Katalizörler atomlar, moleküller, enzimler ve katı parçacıklar olabilir. Ayrıca sıvı, gaz ve katı yüzeyi olmak üzere değişik formlarda bulunabilirler. Yüzey alanı, gözenek hacminin yayılımı, gözenek boyutu, kararlılık, mekanik özellikler katalizör seçiminde etkili faktörlerdir. Zeolit, aktif karbon, silika ve alümin türleri, metaller ve metal oksitler gibi çeşitli maddeler katalizör olarak kullanılabilir [Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2007; Inglezakis and Pouloupulos, 2006].

4.2 Katalitik Teknolojiler

Son yıllarda atıksularda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tür atıksuların arıtımında, kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamaması nedeni ile klasik biyolojik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri (İOP), bu tür kirleticilerin arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak son yıllarda önem kazanmaktadır. İOP, organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin (OH) üretilmesi prensibine dayanır. Boya, fenol, klorlu hidrokarbonlar, humik maddeler, pestisit ve herbisit gibi bazı dayanıklı organiklerin OH radikali üretiminin gerçekleştiği bir ortamda daha fazla okside olması sağlanır.

Hidroksil radikali (OH), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek [Park et al., 2004], büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Hidroksil radikalleri ($\text{OH}\cdot$) hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır [Sedlak and Andren, 1991].

İOP daha az reaktif yapıdaki kirleticilerin kısmı ya da tamamen bozunumunu sağlamak için yüksek reaktivliğe sahip OH^0 radikalinden faydalanır [Andreozzi et al., 1999]. Hidroksil radikalleri ile organik bileşenler arasındaki reaksiyonun gerçekleşme süresi özellikle biyolojik arıtma proseslerine göre daha düşüktür. Böylece kirleticilerin giderimi daha kısa sürede sağlanmaktadır. Bu yüzden oksidasyon teknikleri, serbest radikallerin daha fazla üretilmesi ya da nükleofilik alanların fazlaştırılması yönünde geliştirilmelidir.

Biyolojik olarak bozulmaları zor olan organik bileşenlerin, kimyasal oksidasyonla gideriminde ozon, hidrojen peroksit, klordioksit gibi oksidantların kullanımı bileşenlerin mineralizasyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu amaçla kullanılan yöntemler; ozonlama, ışınlama, hidroksil radikali, süperoksit radikali ve hidroperoksil radikali üretimini sağlayan elektron ve katalizör kullanımlı teknikler veya bu tekniklerin kombinasyonlarıdır [Duguet, 2004; Pines and Reckhow, 2003]. Bu teknolojilerin elemanlarının birbirleriyle olan sinerjistik etkileri, kalıcı organik maddelerin mineralizasyonunu artırır. Mineralizasyondan sonra karbondioksit, kısa ve düz zincirli organik asitler, inorganik iyonlar, daha zararsız ürünler ya da biyolojik olarak bozulmaları kolay olan bileşenler gibi ürünler ortaya çıkar.

İOP sistemlerinde ortak kimyasal özellik hidroksil radikalının ($\cdot\text{OH}$) üretilmesidir. Fakat her bir yöntemde üretim şekli farklı esaslara dayanmaktadır. O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, VUV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultras/ H_2O_2 , Ultras/ O_3 vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan

prosesler olduğu belirtilmektedir [Andreozzi et al., 1999; Legube and Karpel Vel Leitner, 1999]. Son yıllarda önem kazanan, katalizör kullanımıyla gerçekleştirilen İOP aşağıdaki gibidir.

4.2.1 Fotokatalitik Proses

Fotokatalitik reaksiyonlar bir oksitleyici bileşen ve yarı iletken özelliğine sahip bir metal oksit gerektirir [Andreozzi et al., 1999]. Uygun enerji seviyesindeki fotonlar ile çözelti içerisindeki moleküllerin etkileşimiyle serbest radikallerin iş yapmasına dayanan kimyasal reaksiyondur [Yiğit, 2008]. Literatürde ZnO, ZrO₂, CeO₂ gibi oksidantların ve CdS, ZnS gibi sülfidlerin katalizör olarak kullanıldığı çalışmalar yer almıştır. Fakat anataz formundaki TiO₂, yüksek stabilite, iyi performans ve düşük maliyeti ile en çok ilgi çeken katalizör olmuştur [Andreozzi et al., 1999]. Fotokatalitik proses, elektron hol çiftlerinin oluşumuyla gerçekleşen ışımının absorplanması esasına dayanır.



Güneş ışığının kullanımının mümkün olması fotokatalitik oksidasyonu avantajlı hale getirmektedir [Gogate and Pandit, 2004a].

4.2.2 Elektro-katalitik oksidasyon

Reaksiyonlar organik maddelerin dönüşüme uğradığı anyonik bir bölümde gerçekleşir. Organik maddenin dönüşümü 2 yolla olur. Birincisi organik madde ve anot arasında gerçekleşen direkt oksidasyon, ikincisi ise organik madde ile oksidantlar arasında gerçekleşen ikincil oksidasyondur. Elektronun yüzeyine bağlı heterojen veya homojen katalizör kullanımı oksidasyonu güçlendirir. Su arıtımında son yıllarda gözde olan bu teknik, küçük reaktör boyutu, düşük alan ihtiyacı ve kolay yönetilebilmesi sebebiyle çalışmalara konu olmuştur [Li and Qu, 2009].

4.2.3 Fenton Proses

Fenton oksidasyon prosesi Fe^{+2} ve H_2O_2 karışımı varlığında gerçekleştirilen bir seri oksidasyon ve pıhtılaştırma-yumaklaştırma uygulamasıdır. Fenton kimyasallarının gerçekleştirdiği reaksiyon sonucu ortaya çıkan hidroksil radikali atıksulardaki fenol ve herbisitler gibi toksik bileşenleri degrade eder. Bu reaksiyonlar (Denklem 4.2), H_2O_2 'in Fe^{+2} tuzlarına eklenmesiyle oluşur.



Bu yöntem ile OH radikali kolaylıkla üretilir. Demirin doğada bolca bulunması hidrojen peroksitin toksik olmaması prosesin özel aparatlar gerektirmemesi yöntemi kullanılır kılmaktadır [Andreozzi et al., 1999].

4.2.4 Foto-Fenton Proses

Fe^{+2} , H_2O_2 ve UV ışınının kombinasyonu foto-fenton proses olarak adlandırılmaktadır. Foto-fenton proses, fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretimi sağlar ve böylece organik kirleticinin bozunma hızı ve mineralizasyonu artar [Gogate and Pandit, 2004b].

Foto-fenton reaksiyonlar 400 nm'ye yakın fotonları kullanabilirler. Bu şartlarda Fe^{+3} 'ün fotolize uğramasıyla Fe^{+2} üretimi gerçekleşir [Andreozzi et al., 1999]. Fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır.



Bu reaksiyonun ardından H_2O_2 varlığında Fenton reaksiyonu gerçekleşir. Fenton reaksiyonları sıkı bir pH kontrolü gerektirir ve proses sonucunda oluşan çamurun bertarafı sorun teşkil eder.

4.2.5 Elektro-Fenton Proses

Son yıllarda, elektrokimyasal teknolojilerin su ve atıksu arıtımı uygulamalarında bir artış vardır. Elektrokimyasal proses, direk ve indirekt oksidasyon olmak üzere iki oksidasyon faaliyetine sahiptir. Direk oksidasyon anodik yüzeylerde meydana gelirken, indirekt oksidasyon elektrokimyasal proseslerde oluşan güçlü oksidantlarla gerçekleşmektedir. Elektro-fenton yönteminde, katodik oksijen indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur ve Fe^{+2} iyonunun ilave edilmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir [Li and Qu, 2009].



Bu reaksiyon, süperoksit anyonik radikal ($O_2^{\cdot-}$) ve hidroperoksit radikal $HOO^{\cdot}$ oluşumunu içeren kompleks bir reaksiyondur.

Elektro-fenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir. Hidrojen peroksidin sürekli üretimi ve Fe^{+3} iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe^{+2} iyonlarının birlikte oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Reaktifin minimize edilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve böylece bu teknolojinin ekonomik fizibilitesi artar.

4.2.6 Fotoelektro Katalitik Proses

Fotoelektro katalitik (FEK) proses, temel olarak TiO_2 gibi foto-katalizörlerin elektrokimyasal arıtma sistemi içerisinde kullanıldığı bir fotokatalitik süreçtir. Organik madde moleküllerinin fotokatalitik bozunumu, fotokatalizör yüzeyinde elektronun ve hollerin ışımaya yoluyla üretilmesi esasına dayanır. Anot ve katot kompartımanlarından oluşan bir düzenekte katalizör ile kaplanmış bir foto anot elektrodu ve katot elektrodu bulunur. Foton enerjisi sonucu oluşan elektronlar ve

holler ışık bandından, iletim bandına transfer olur. Holler, elektrot yüzeyinde elektron alıcılarıyla girerek HO[•] gibi serbest radikalleri oluşturur.

4.2.7 Katalitik Ozonlama

Ozon birçok alanda kullanılan iyi bir oksitleyici olmasına rağmen bazı organik maddeleri ve mikrokirleticileri tamamıyla oksitlemede yetersiz kalır [Legube and Karpel Vel Leitner, 1999]. Ozonun seçiciliğinin azaltılması ve organik giderim verimliliğinin fazlalaştırılması amacı ile ozonlama işlemi katalizör ile birlikte kullanılmaya başlanmıştır [Carbajo et al., 2006; Li and Qu, 2009]. İleri oksidasyon yöntemlerinin performansını geliştirmek için 1990'lı yılların ortalarında çok sayıda çalışmada ozon ve katı katalizör kullanılmıştır. Halbuki katalizörle ozonun kullanımı 1970'lere dayanır. Bu konudaki ilk çalışma Hill tarafından Co²⁺ nın katalizör olarak kullanıldığı asetik asit ve perklorik asit ortamında gerçekleştirilmiştir. Hill bu çalışmada homojen katalizörü kullanarak Co direkt oksitlenmesinin sonucunda oluşan serbest hidroksil radikallerinin formasyonlarını incelemek istemiştir. İlk yıllarda suda çözülebilir metal tuzları katalizör olarak kullanılsa da daha sonraki çalışmalarda heterojen katalizör kullanımı ağırlık kazanmıştır [Beltran, 2004].

Katalitik ozonlama mekanizması, katalizör olarak kullanılan geçiş metal iyonlarının hidroksil radikali üretmesine dayanır. Ozon molekülü, partiküle aktif alandan saldırır, ayrılarak O₂ formuna ve yüzeye bağlı oksijen atomuna dönüşür. O atomu, ortama gelen başka bir atomla birleşip O₂ molekülünü oluşturabilir ya da O atomu O₂ atomu ile de reaksiyona girebilir. Proses bu şekilde gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları, yüzeyde adsorplanma ve aktif alanlarda meydana gelen ardışık kimyasal veya katalitik taşınimleri içerir. Sonuçta, sözü geçen reaksiyonların işlevselliğini yitirip inaktif hale gelmesiyle durur [Grassian, 2005].

Katalitik ozonlama, ozonla düşük reaktivite gösteren bileşenlerin oksitlenmesinde kullanılan bir tekniktir [Gogate and Pandit, 2004b]. Katalizör ilavesi

ile sadece ozonlamada üretilen OH radikalinden daha fazla radikal üretimi gerçekleşir [Park et al., 2004; Rosal, R et al., 2008]. Ayrıca katalitik ozonlama esnasında adsorplanan molekülün nükleofilik alanlarında artış olduğu düşünülmektedir [Legube and Karpel Vel Leitner, 1999]. Böylece sadece ozonlamada görülemeyen TOK ve KOI giderimi gözlenir [Pirgallıoglu and Özbelge, 2009; Tong et al., 2003].

Katalitik ozonlama oksidant gücünü artırmanın yanı sıra prodesteki klorlama ihtiyacını sadece ozonlamaya göre % 40 oranında azaltır. Ayrıca karbonat ve bikarbonat gibi radikal tüketicilerin ozonlama prosesi üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldırır [Park et al., 2004].

Ozonlamanın, katalizör ilavesiyle gerçekleştirilmesi, ozonun oksitleme gücünden maksimum şekilde faydalanmayı sağlar. Gözenekli yüzeye sahip katalizör malzemeler, adsorbent görevi görerek, ozonun hızlı hareketini yavaşlatırken, kullanılabilirliğini çoğaltır [Kwong, 2009]. Katalitik kullanımın ozonlamanın verimliliğini arttırdığını düşünen başka araştırmacılar da [Chen et al., 2010; Park et al., 2004; Perminova et al., 2005; Pirgallıoglu and Özbelge, 2009], katalitik ozonlamanın oksidasyon hızını arttırdığını, ozonlama süresini ve tüketimini azalttığını ifade etmişlerdir. Bu durumda ozonlamanın veriminin artmasıyla, yüksek ozonlama maliyetinin düşeceğini öngörmüşlerdir. Ozon kısa yarılanma süresi sahip olması sebebiyle, özellikle DOM'lerin tam olarak mineralize edilmesi hususunda yetersiz kalır [Gottschalk et al., 2000]. Bu durumda fazla ozon tüketimi yerine katalizör kullanmak daha ekonomik olabilir. Fakat ozonlama ve katalitik ozonlamanın maliyet açısından karşılaştırıldığı bir çalışma henüz bulunmamıştır.

Doğal organik maddelerin ozonlanması, biyolojik olarak bozunabilen organik maddelerin (BOM) konsantrasyonunu artırır. BOM'ler arıtılmadığı takdirde şebekelerde biyolojik büyüme için karbon kaynağı olur. Ozonlamada sonra biyofiltrasyon ünitesinin kullanılmasıyla sadece aldehit ve ketoasitler gibi kısa zincir yapısına sahip basit bileşenler giderilebilir. Buda BOM'lerin sadece % 40-70 'nin

giderildiği anlamına gelir. Bu yüzden BOM'lerin oksitlenmesinde metal iyonlarının veya metal oksitlerin ilavesi etkili bir yöntemdir [Pines, 2000]. Ayrıca süre ve maliyet açısından BOM'lerin direk oksidasyonu çoğu zaman mümkün olmamaktadır. Katalizör kullanımı bu açıdan da gerekli görülebilir [Ernst et al., 2004].

Katalitik ozonlamanın verimliliği; katalizörün yüzey özellikleri, çözeltinin pH'ı ve ozonun sucul ortamdaki bozulma özelliğine göre değişir. Bunun yanı sıra ozon ve katalizör dozu verimde etkili olan iki önemli değişkendir. Oksidasyon reaksiyonları, moleküler ozon ya da ozonun bozunumuyla oluşan radikal türleri ile gerçekleştiğinden ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlamanın etkinliği artar [Sevimli and Sarikaya, 2002]. Fakat aynı durum katalizör dozu için her zaman geçerli değildir.

4.2.7.1 Homojen Katalitik Ozonlama

Homojen katalitik reaksiyonlarda, hem katalizör hem de reaktantlar aynı fazda bulunurlar. Moleküllerin tamamı ya gaz fazında ya da sıvı fazda bulunurlar. Homojen katalitik ozonlama, sulu çözeltide metal iyonlarının varlığında gerçekleştirilir [Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2007]. Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ag^{+1} , Cr^{+3} , Zn^{+2} gibi geçiş metalleri homojen katalizörlerdir. O_3/H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} , O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, fotoFenton, ultrases gibi yöntemler homojen sistemlerdir.

Homojen katalizörler, katı katalizörlerle karşılaştırıldığında çözünebilir yapılı katalizörlerin karakterizasyonu daha kolaydır. Reaksiyonların mekanizması bilindiği takdirde katalizörlerin ve reaktantların performansı tahmin edilebilir. Yüksek difüzyon kapasitesine sahip olan çözünebilir yapıdaki bu katalizörler, ortamdaki bütün moleküllere ulaşarak daha efektif kullanır. Çünkü katı ve sıvı fazlar arasındaki kütle transferinde limitleyici faktörler yoktur. Fakat homojen katalizörlerin reaksiyon ürününden ayrılması çok zordur. [Carbajo et al., 2006]. Bu da katalizör kaybına neden olur. Jung ve ark. [2008]'na göre, çözünmüş metal iyonlarının suda yaratabileceği toksik etki homojen katalizör kullanımını kısıtlamaktadır.

4.2.7.2 Heterojen Katalitik Ozonlama

Heterojen katalitik reaksiyonlarda, katı katalizörler gaz ya da sıvı ortamında reaksiyona uğrar [Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2007]. Heterojen katalitik ozonlama ise katı fazdaki metal oksit katalizörlerin adsorbatif ve oksidatif özelliğinin ozonla birleştirilmesiyle organik kirleticilerin mineralizasyona uğratılmasıdır [Huang et al., 2005]. Metal oksitler (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) ve metal oksit destekli metal ya da metal oksitler ($\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, Cu-TiO_2 , Ru-CeO_2 , V-O/TiO_2 , VO/ silika jel ve $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizör olarak kullanılır [Kasprzyk-Hordern et al., 2003].

Katı katalizör kullanımı, sucul ortamda reaksiyon ürünleri ile katalizörün kolayca ayrılması yönüyle avantaj sağlar. Katı katalizörün sadece çok küçük bir fraksiyonu çözülebilir. Bu da yapının karakterizasyonu açısından zorluk yaratır. Bu yüzden bu katalizörlerin ortamdaki davranışları bilimsel tahminle öngörülemez. Daha çok deneme yanılma yöntemleri sonuca ulaştırır [Gates et al., 1979]. Literatürde her iki türde de yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde heterojen katalitik ozonlamanın homojen katalitik ozonlamaya göre daha temiz, daha ekonomik ve insan sağlığı açısından daha yararlı olduğu sonucuna varılabilir. Aynı bileşenin katı partikülüyle ve iyon haliyle katalitik ozonlama çalışmalarını yürüten araştırmacılar [Andreozzi et al., 1998], heterojen katalitik ozonlamanın daha verimli olduğu tespit etmişlerdir.

Katalitik ozonlama prosesinde, pH önemli ölçüde mekanizmayı etkiler. Çözeltinin pH'sının ozonlama prosesinde olduğu gibi, moleküler ozon ya da hidroksil radikalinden hangisinin iş yapacağının belirlenmesi katalitik ozonlama prosesinde de geçerlidir. Heterojen katalitik ozonlamanın pH değerlerine göre çalışma mekanizması aşağıdaki gibidir [Kasprzyk-Hordern et al., 2003].

pH 2-6 arasında;





pH>6 olduğu şartlara;



S, katalizör yüzeyini ifade eder. Denklem 4.5-4-11’de görülen kimyasal reaksiyonlar, katalizör yüzeyinde gerçekleşir ve adsorpsiyon, yüzey reaksiyonu, desorpsiyon proseslerini içerir. Asidik ve nötr pH’da, serbest radikal oluşumu gözlenmediğinden katalitik ozon bozunumu düşük olur. Bu durumda, reaksiyon kinetiği pH’a bağlı olarak değişim göstermez. Fakat bazik pH’da ozonid ve atomik oksijen yüzeye adsorplanır ve OH radikal oluşumu gözlenir. Bu pH aralığında kinetik pH’a bağlı olarak büyük değişim gösterir, artan çözelti pH’sıyla ozon bozunumunda artış beklenir.

Heterojen reaksiyonlarda diğer önemli etken, bozunma olaylarında yarışan türlerin olup olmadığıdır [Grassian, 2005]. Bu durum, ozonun bozunması ve adsorplanma mekanizmasının anlaşılabilmesini güçleştiren sebeptir [Rosal, R et al., 2008]. Bunun dışında heterojen yüzeyli katalizlemenin mekanizmasının anlaşılması için metal oksitlerin yüzey özelliklerinin bilinmesi gerekir. Katalizörü seçerken maddenin yüzey alanı, yoğunluk, tanecik hacmi, porozite, tane büyüklüğü yayılımı, mekaniksel güç ve saflık, ticari durumu gibi fiziksel özellikleri ve kimyasal stabilitesi, aktif yüzey alanı (lewis asidi) gibi kimyasal özellikleri tayin edilmelidir.

Heterojen katalitik ozonlamanın en önemli noktalarından birisi oksidasyonun kinetiği ile ilgilidir. Heterojen katalitik ozonlama, gaz (ozonlanmış hava veya

3. Reaktant A ve B moleküllerinin sıvı kütlesinden, katalizör yüzeyine ulaşarak dış difüzyonu
4. Reaktant A ve B moleküllerinin iç katalizör yüzeyinde meydana gelen yüzey reaksiyonlarıyla birlikte katalizör gözeneklerine doğru iç difüzyonu
5. Üç ardışık adımdan oluşan katalizör yüzey reaksiyonu
 - Reaktant moleküllerin katalizör yüzeyindeki aktif merkezlere adsorpsiyonu
 - Adsorplanan moleküllerin, ürüne dönüşmesi
 - Ürünün desorpsiyonu

Geri dönüşüm reaksiyonları için ise şu adımlardan oluşur:

1. Ürün molekülünün iç katalizör yüzeyinden veya dış yüzeyinden katalizör poruna doğru iç difüzyonu
2. Ürün molekülünün katalizör yüzeyinden sıvı kütleye ulaşmaya kadar dış difüzyonu

Ürün molekülünün geri dönüşümü reaksiyonun hızını etkilemediği için kinetik çalışmalarında göz önünde bulundurulmaz.

Görüldüğü gibi, kütle transferi mekanizmasında difüzyon ve adsorpsiyon adımlarını içeren 2 tür hareket vardır. Heterojen katalitik ozonlama elemanlarının bu mekanizma içerisindeki adımları, ozonun gaz fazından sıvı faza kütle transferini ve katı sıvı arafazında gerçekleşen reaksiyonlarını içerir.

Ozon ve organik madde katalizöre doğru difüze olur. Suyu verildiğinde serbest halde dolaşan ozon, katalizör varlığında yüzeye doğru taşınır ve tutunur. Aynı zamanda organik madde, katalizörün dış ve iç yüzeyine adsorbe olur. Katı sıvı ara yüzünde, moleküler ozon, katalizörün yüzeyinde adsorplanır ve sonra elektron transfer reaksiyonu ile, O_3^- ve OH radikali dönüşmek üzere okside olur [Huang et al., 2005; Inglezakis and Pouloupoulos, 2006; Legube and Karpel Vel Leitner, 1999]. Serbest radikaller, hem katalizör yüzeyinde hem de sucul ortamda, radikal zincir

reaksiyonu oluşumunu başlatırlar. Bazı metal oksitlerin OH radikali oluşumunu hızlandırdığı da bilinmektedir [Legube and Karpel Vel Leitner, 1999]. Bu sebeple katalizörün proste iki etkisi vardır. Katalizör suda ozonun çözünümünü artırırken, ozonun bozunumunu başlatır. Bu yüzden, katalizör seçiminde yalnızca adsorplama kapasitesini göz önünde bulundurmak doğru bir yaklaşım değildir. Katalizörün kimyasal reaktivitesi ve ortamdaki bileşenlerin katalizöre olan ilgisi önemlidir [Fontanier et al., 2006].

Daha sonra organik maddeler ile yüzey arasında kompleksleşme olur. Adsorplanmış organik madde, ozon, radikaller ve katı katalizör ile reaksiyona girer. Organik madde elektron transfer yoluyla indirgenerek organik radikal türü ($S^{\cdot}$) oluşur [Langlais et al., 1991; Legube and Karpel Vel Leitner, 1999]. Organik maddeler ile yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar arasında oluşabilen komplekslerin, moleküler ozonun, organiklerle olan reaktivitesini arttırdığı düşünülmektedir. [Huang et al., 2005] Oluşan yeni oksidasyon ürünün bağları çok zayıftır, bu yüzden katalizör yüzeyinden kolayca desorbe olur. Ürünler tekrar ortama difüze olur ve ardından tekrar ozon ya da OH radikali tarafından oksitlenebilir [Inglezakakis and Pouloupoulos, 2006; Legube and Karpel Vel Leitner, 1999].

Ozonun difüzyonu, kütle transferinin fiziksel davranışdır. Adsorpsiyon prosesi, kimyasal olayların ilk adımıdır. [Fontanier et al., 2006] Adsorpsiyon prosesi, birtakım fiziksel ve kimyasal güçlerin etkisiyle gerçekleşir. Fiziksel güçler Van der Waals bağları ve elektrostatik dış alan bileşimlerini içerirken, kimyasal güçler ligand değişimi, kovalent bağlanma ve hidrojen bağları iç alan bileşimlerini içerir [Grassian, 2005]. Fontier ve ark. [2006], Van der Waals etkileşimleriyle gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun etkisi çok az olduğunu fakat kimyasal adsorpsiyonun başlamasını sağlayan ön adım olduğunu savunmuşlardır. Moleküllerin katalizör yüzeyine fiziksel olarak bağlanmasından sonra, kovalent veya iyonik bağlar ile kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Eğer bu bağlar çok güçlü olursa, reaksiyon ürünlerinin katalizör yüzeyinden kopması güçleşir. Geri dönüşümsüz adsorpsiyonun gerçekleştiği bu durumda, daha sonra gelen moleküllerin yüzeye tutunmasını engeller ve bu durum katalizörün işlevini kaybetmesine neden olur. [Fontanier et al., 2006]

Chorkendorff and Niemantsverdriet [2007], gazın heterojen olarak yayılmaksızın adsorbe olabileceğini savunmuşlardır. Ozon gazının difüzyon süresinin az olmasından dolayı ve bağların zayıf olmasından dolayı, katalitik ozonlama çalışmalarında temel adım, adsorpsiyon prosesidir. Aynı şekilde başka yazarlar da [Inglezakis and Pouloupulos, 2006] yüzey reaksiyonlarının katalitik reaksiyonun hızını belirleyen adım olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu yüzden, metal oksitlerin adsorblanma özelliği mutlaka incelenmelidir. Bronsted ve Lewis asit bölgeleri metal oksitin katalitik merkezi olduğu düşünülmektedir. Ozon bozunum çalışmaları, alümin gibi asidik katalizörlerin içeriğinde bulunan aktif oksijenlerin üzerindeki Lewis asit alanlarının, ozon bozunumundan sorumlu bölgeler olduğunu gösterir [Kwong, 2009]. Metal oksitler pozitif yüklüdür ve Lewis asiti yüzeyine sahiptirler. Lewis asidi elektron alıcısı gibi davranır. Böylece etrafları hidroksil gruplarıyla çevrilebilir [Pines, 2000]. Oksijen iyonları ise proton alıcısı gibi davranır. Bu yüzden onlara da Bronsted bazı denir. Bu iki done, adsorpsiyon için zemin oluşturur. Bronsted'e göre, proton almaya elverişli türler baz, proton verebilenler ise Bronsted asiti olur. Lewis'e göre ise, asit gibi davranarak elektron alabilen bütün türler elektron verebilir. Örneğin eşleşmemiş elektron çiftlerine sahip olan moleküller bazdır. Bu yüzden Lewis bazı ile Bronsted bazı aynıdır. Fakat bu eşitlik asidite için geçerli değildir [Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2007].

Lewis asiti ve Bronsted bazı (Lewis bazı) alanına sahip metal yüzeyleri, doymamış oksijenlerle bağ yapabilirler. Hidrojen çoğu oksit yüzeyi ile sadece zayıf bağlarla bağlanabilirler. Metal yüzeyi çok reaktifse ayrılma daha çabuk gerçekleşir. Su hemen hemen çoğu metal oksit yüzeyinde H ve OH olarak ayrılır. Böylece iki farklı hidroksil grubu oluşur. Birincisi katyon üzerinde baz özellik gösteren tür ikincisi M-(OH)-M gruplarıyla köprü kuran asidik özellik gösteren türdür [Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2007].

Oksit yüzeyi	$M^{\delta+}-O^{\delta-}-M^{\delta+}-O^{\delta-}-M^{\delta+}$ Lewis asiti Bronsted Bazı (Elektron alıcı) (Proton alıcı)
H ₂ 'nin heterolitik adsorpsiyonu	$M^{\delta+}-O^{\delta-}-M^{\delta+}-O^{\delta-}-M^{\delta+}$
H ₂ O'nin heterolitik adsorpsiyonu	$M^{\delta+}-O^{\delta-}-M^{\delta+}-O^{\delta-}-M^{\delta+}$ Bronsted asiti Bronsted bazı
C ₂ H ₆ ; CH ₃ OH	$M^{\delta+}-O^{\delta-}-M^{\delta+}-O^{\delta-}-M^{\delta+}$

H₂O'nun kararsız davranışı, bir organik ya da inorganik anyonu (Lewis bazı ya da ligandını) metal katyonuna dönüştürebilir. Buna ligand değişimi denir [Grassian, 2005]. H₂O'nun bu hareketinin lewis asit alanlarını Bronsted alanlarına dönüştürmesi, asit alanları üzerindeki ozon bozunumun su molekülleri tarafından engellenmesine yol açtığı düşünülmektedir [Kwong, 2009].

Görüldüğü gibi katalitik ozonlama reaksiyonlarında adsorpsiyon büyük önem arz eder [Kasprzyk-Hordern et al., 2004b; Rosal, R et al., 2008]. Metal oksitin kimyasal kararlılığı ve katalitik reaksiyondan sorumlu lewis asiti gibi aktif yüzey bölgelerinin varlığı, adsorpsiyon prosesinde en önemli faktörlerdir. Ayrıca fosfat, karbonat gibi inorganik iyonlar katalizörün aktif yüzeyinin etkisinin azalmasına ve adsorplama kapasitesinin düşmesine neden olur.

Metal oksitlerin sudaki hidrofilik davranışları sebebiyle, DOM'lerin adsorplanması, yüzey metal alanları ve DOM'lerin işlevselliği arasındaki yüzey koordinasyonuna bağlıdır [Zhang et al., 2008c]. DOM'ler hidrofobik davranış göstererek metal oksit yüzeyine adsorbe olurken, nanopolar yapıdaki sucul ozon molekülleri de adsorplanmış DOM tabakalarına yerleşir [Kasprzyk-Hordern et al., 2006]. Yani, katalitik ozonlama hidroksil radikalleri üretimini arttırdığı gibi, DOM ile DOM'nin üzerine tutunmuş moleküller ozon arasındaki yerel reaksiyonunu da artırır [Zhang et al., 2008]. Hümik asit gideriminin incelendiği katalitik ozonlama çalışmasında Perflurooktanik ile desteklenmiş alum (PFOA) varlığında ozonlama mekanizması aynı çerçevede incelenmiş ve araştırmacılar [Kasprzyk-Hordern et al., 2004] durumu şöyle açıklamıştır.

- HA ve ozon, PFOA üzerine adsorplanmıştır.
- Ozon, hümik asit moleküllerini okside eder ve çift bağlı yapıları kırar.(UV₂₅₄ absorbansının azalması) ve daha ileri bir oksitlemeyle düşük ağırlıklı moleküller oluşturur. Böylece ÇOK konsantrasyonu azalır. Yan ürünler oluşur.
- Ozon yan ürünlerin desorbsiyonuyla ve PFOA yüzeyinde katalitik yüzeylerin sonraki aktivasyonuyla PFOA yeniden elde edilir.

Hümik asitin adsorpsiyonunu etkileyen faktörler, karboksilik grupların etkileşimleri ve katı-sıvı ara fazındaki hidrofobik parçaların birikmesidir. Düşük molekül ağırlığına sahip fraksiyon, yüksek molekül ağırlığına sahip fraksiyona göre daha hızlı adsorbe olur. Fakat büyük moleküller yüzeye geldiğinde, adsorplanma için daha uygun olduklarından küçük moleküllerin yerini alır [Pines, 2000].

Capasso ve ark. [2007], Ca iyonlarıyla zenginleştirilmiş doğal zeolitle, saflaştırılmış hümik asitin adsorpsiyon dengelerini gözlemişler. Araştırmacılar Ca⁺² ile zenginleştirilmiş zeolitin hümik asite karşı afinitesinin doğal zeolitten daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Kalsiyum yüksek yük yoğunluğuna sahip olduğu için, organik anyon ile zeolit minerali arasında köprü görevi görmüştür. Kapalı sistemde denge halinde bulunan bir kolon düzeneğinden hümik asit çözeltinin süzülmesiyle,

sorplanma kapasitesinde büyük artış gözlenmiş, bu artış pH'nın 7.4 olduğu noktada maksimuma ulaşmıştır.

Katalizör ilavesinin ozonun reaktivitesini kontrol altına alarak geliştirdiği birçok araştırmacı tarafından tespit edilmiştir. Biyolojik olarak kolayca bozulamayan ve arıtma tesislerinde sorun teşkil ettiği düşünülen doğal organik maddeleri bu yolla giderme çalışmaları ilgi çekici bir alan olmuştur.

Kasprzyk ve ark. [2004], hümik asit degradasyonunda ozonlama prosesini, saf alüm ve perflurooktanik asit ile desteklenmiş alümin kullanıldığı ozonlama sonuçları ile karşılaştırmışlar. Ozonlamadan önce alüm ve PFOA'nın hümik asiti adsorplama kapasiteleri ölçülmüş en başta 5.99 mg/ L olan ÇOK miktarının alüm ile 2.2 mg/ L ye, PFOA ile 0.4 mg/ L ye düştüğü gözlenmiştir. Aynı başarılı sonuç, UV 254 değerinde de görülmüştür. PFOA ile yapılan ozonlama % 96.9 hümik asit giderimi sağlayarak sadece ozonlama ve alüm ile ozonlamaya nazaran verim göstermiştir. Fakat PFOA'nın % 99.7 lik adsorplama verimini göz önünde bulunduracak olursak ozonlamanın prosesinin yapılmaması önerilebilir. Ancak ozonlama ile PFOA'nın kullanım kapasitesi arttırılmıştır. Ozonlamadan sonra ortaya çıkan aldehit ve keton gibi yan ürünlerin varlığı incelenmiş, PFOA/O₃ prosesinde sadece ozonlamaya göre tüm organik madde konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. PFOA'nın katalitik aktivitesi, hidrofobik yapının bir sonucudur. Hümik asit moleküllerinin alümin yüzeyinde adsorplanması, hümik asitin yüzeyindeki hidrofobik tabakadan ve hümik asit-alüm arasındaki hidrofobikliğin artmasından kaynaklanır. Hümik asit- alüm hidrofobikliğinin artması, ozon çözünürlüğünün artmasına ve ozonun katı-sıvı yüzeye taşınmasına sebep olur. Bu yüzden, ana ozonlama reaksiyonu katalizör yüzeyinde gerçekleşir.

Havalandırma ve kum filtresinden geçirilmiş doğal suyun içeriğindeki fulvik asit ve hümik asiti gidermek için ozonlama, saf alüm ile ozonlama ve perflurooktanik asit ile desteklenmiş alüm ile ozonlama yöntemlerini denenmiştir [Kasprzyk-Hordern et al., 2004b]. Yarı kesikli bir reaktörde, pH 7.65'te, 1 gr katalizör varlığında

gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarına göre, sadece ozonlamada ÇOK gideriminde artış gözlenmemişken, UV gideriminde % 49.4 artış gözlenmiştir. Bu durum hümkik asitin oksidasyonu ile tamamının CO₂ ye dönüşmediğinin göstergesidir. Sadece ozonlamadan sonraki hümkik asit çözeltisindeki ÇOK konsantrasyonu artışı, TOK analizörünün hümkik asit moleküllerini parçalamadaki başarısının yüksek olmasından kaynaklanır. PFOA ile ozonlama 25 dk lık işlemin sonunda % 75.7 ÇOK giderimi ve % 88 UV giderimi ile diğer iki prosese oldukça verimli sonuçlar elde edilmiştir. Ozonlama süresi arttıkça, giderim verimlerinde artış gözlenmiştir. PFOA nın 10 dakikalık adsorpsiyon işlemi sonucunda DOM giderim verimi % 36.2 iken, ozonlama işlemi sonrası % 41 dir. Bu durum PFOA'nın adsoplama kapasitesinin göz önünde bulundurulması gerektiği ve reaksiyonların katalizör yüzeyinde gerçekleştiği düşüncelerini öne çıkarmıştır.

Araştırmacıların her iki çalışmalarındaki [Kasprzyk-Hordern et al., 2004b; Kasprzyk-Hordern et al., 2004], sonuçlar, perfluorinated bileşenlerin, ozonlamanın verimini artırdığını gösterir. Çünkü perfluorinated hidrokarbonlar, perfluorinated alüm ve hümkik asit-Al₂O₃ gibi nonpolar yapılar yüksek ozon afinitesine sahiptir. Bu fenomen, ozonun düşük dipol momentinden (0.46 D) kaynaklanan düşük polariteye sahip olmasıyla açıklanabilir. Nonpolar yapılar, ozonlamada arttırıcı etki oynarlar. Ayrıca alümün yüzeyinde amfoter karaktere sahip OH grupları vardır. Point of Zero Charge (PZC) den düşük (asidik) bir pH noktasında pozitif yükle yüklenir ve çözelti içindeki (-) yükleri adsorplama kapasitesine sahip bir yapıya dönüşür. Bu da hümkik asitin asidik ortamda alüme tutunmasının sebebidir.

Ernst ve ark. [2004], bozunmaya dayanıklı organik maddeleri (oksalik asit, asetik asit, salisilik asit ve süksinik asit) saf alümle gidermeye çalışmışlardır. 50 g/m³ ozon konsantrasyonu ile sadece ozonlama, 2 g katalizör miktarıyla sadece adsorplama ve iki koşulda barından katalitik ozonlama çalışmalarını sürdürmüşlerdir. pH'nın 3.3 olduğu ve hiçbir kimyasal içermeyen testte, sonuçları TOK giderme verimi cinsinden ifade etmişlerdir. Oksalik ve salisilik asit sadece ozonlamaya karşı çok az direnç göstermiştir. Buna karşın asetik asit ve süksinik asit ozonlama karşısında daha dirençli olup, her ikisi içinde % 6 dan daha az giderme

verimi sağlanmıştır. Bu verimler, organik adsorplanma sonuçlarında da gözlenmiş, oksalik ve salisilik asit % 71.9 ve % 60.8 oranında, asit ve süksinik asit % 5.1 ve % 24.2 oranında giderilmiştir. Araştırmacılar adsorpsiyonun, anyon ve organik asitlerin, alümin yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla ligand değişimi ile gerçekleştiğini açıklamışlardır. Katalizör ilavesi oksalik asit ve salisilik giderimi için çok az bir katkı sağlamış, fakat asetik ve özellikle süksinik asit için fark yaratmıştır. Fosfat tamponuyla pH'nın 5 olduğu şartlarda testler tekrarlanmıştır. Fosfat anyonlarının varlığı inhibitör etkisi yaratmış ve dört organikte ozonlamaya karşı çok az tepki vermiştir. Adsorpsiyon ve katalitik ozonlama verimleri de tamponsuz teste göre oldukça düşüktür. Bunun sebebi fosfat anyonlarının alüme olan afinitesidir. Anyonlar, katalizör yüzeyine adsorbe olarak hidroksil gruplarını engeller. Araştırmacılar bunun sonucunda organik maddenin adsorplanma özelliğinin düşük olsa da, katalitik ozonlamaya cevap verebileceğini savunmuştur.

Volk ve ark. [1997], başlangıç konsantrasyonları 2.84 mg/l ÇOK olan fulvik asit çözeltisini O_3 , O_3/H_2O_2 ve TiO_2 +alüm/ O_3 proseslerine tabi tutarak sonuçları karşılaştırmışlardır. Her üç proste de ozon dozu arttıkça ozon tüketimi artmıştır. Yine ozon dozu arttıkça her üç proste UV absorbansı giderme veriminde artış gözlenmiş, doz artımı bir süre sonra etkisini kaybetmiştir. UV gideriminde üç proste yaklaşık değerler sadece ozonlama en başarılı olurken, H_2O_2/O_3 daha az giderim sağlamıştır. 6.5 mg/ L ozon dozunda katalitik ozonlamayla ÇOK gideriminde % 24 lük artış gözlenirken, ozon peroksit yöntemiyle % 18 lik artış gözlenmiştir. Her üç proste de ozon dozu arttıkça ÇOK giderimi artmıştır. Ozonlama ve katalitik ozonlama sonrasında yapılan klor ihtiyacı testinde sadece ozonlamaya göre, katalitik ozonlamada sonrasında azalan klor ihtiyacı, O_3/H_2O_2 prosesinden sonra artış göstermiştir.

Lee J.E. ve ark. [2005], hümik asiti gidermek için Fe kökenli (Fe/MgO , Fe/Al_2O_3 , Fe/SiO_2 ve Fe/ZrO_2 bileşikleri katalizör olarak kullanmışlar, pH'nın 8.5- 9.1 olduğu sucul ortamda Fe/MgO en fazla UV giderme verimi sağlamıştır. Fe/SiO_2 ozonlamayı arttırıcı hiçbir etki göstermemiştir. İçlerinde en yüksek BET yüzey alanına sahip olan Fe/SiO_2 nin etkisiz olması yazarlar tarafından katalitik

ozonlama ile yüzey alanının doğrudan ilişkili olmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Aynı bazik ortamda bu bileşiklerle denenen MnO_2 , sadece ozonlamadan daha az bir giderme sağlayarak olumsuz sonuç vermiştir. En yüksek giderme verimi gösteren Fe/MgO; azot, oksijen ve ozon gazlarıyla ayrı ayrı hümik asit çözeltisiyle reaksiyona sokulmuş, renk ve TOK gideriminde de $N_2 + Fe/MgO$ en az etki gösterirken 7.5 mg O_3 ozon dozuyla yapılan $O_3 + Fe/MgO$ en fazla giderim sağlamıştır.

4.3 Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri

Katalitik ozonlama çalışmalarını sürdüren birçok araştırmacı, hangi katalizörün en efektif olduğunu, ne tür organik bileşenlerin oksitlenebileceğini ve uygulama için optimum şartları (ozon dozu, pH) belirlemek istemişlerdir [Pines, 2000]. Bu çalışmada birinci bölümde anlatılan sebeplerden dolayı DOM'leri temsil eden hümik asiti oksitlemek için 7 adet metal oksit kullanılmıştır. Katalizörün hümik asiti giderme verimliliği tespit edilmiş, en uygun bulunan katalizör için hümik asit konsantrasyonu, pH, katalizör miktarı gibi şartlar değiştirilerek, optimum koşullar tespit edilmiştir. Kullanılan katalizörlerin özellikleri ve literatürdeki yerleri aşağıdaki gibidir.

4.3.1 Çinko oksit (ZnO)

Yüksek katalitik özellik göstermesi, çözülebilir, toksik olmayan yapısı ve ucuz olması sebebiyle ZnO katalizör olarak endüstrilerde sıklıkla kullanılır. Çinkooksitin fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Hegzagonal kristal yapıya sahiptir.
- Rengi koyu kırmızıdan, turuncu sarıya kadar değişir.
- Yoğunluğu 5.61 g/cm^3 .
- Sertlik 4-4.5
- Molekül ağırlığı 81.39 g/mol
- Partikül boyutu $< 5 \mu\text{m}$

Huang ve arkadaşları [2005], 2.4.6.-triklorofenol (TCP) giderimi için ZnO katalizör olarak seçtikleri, kesikli reaktörde gerçekleştirilen çalışmalarında ozonun bozunmasının 2 adımda gerçekleştiğini tanımlamışlardır. İlk adımda kısa süreli hızlı bozunma, ikinci adımda yavaş bozunma gerçekleşir. Kinetik çalışmalarının da, her iki adım içinde farklı ozon bozunum hız sabiti kullanarak değerlendirilmesi gerektiği sonucuna varmışlardır. Testlerde, ilk 5 dakikada, ozonun büyük kısmının tükenmesi, kd_1 değerinin kd_2 den çok büyük olmasıyla sonuçlanmıştır. Aynı zaman dilimi içerisinde OH radikali konsantrasyonu izlenmiş, giderim veriminin çok yüksek olarak tespit edildiği ilk 5 dakika içerisinde konsantrasyon hızlıca düşmüştür. Bu durum çinko oksit katalizörü ile ozonlamada OH radikalının iş yaptığının göstergesi olarak yorumlanmıştır. Nano boyuttaki ZnO katalizörünü 2. 5 ve 10 mg/L olmak üzere 3 farklı katalizör dozunda ve sabit ozon dozunda sisteme verdiklerinde, katalizör dozu arttıkça TCP gideriminin arttığı görülmüştür. 10 mg/L katalizör dozunda, ilk beş dakikada büyük çoğunluğu olmak üzere, 30 dakikada % 99.8 inin giderildiği saptanmıştır. Ozon olmadan sadece çinko oksit varlığında tekrarlanan deneysel çalışmada adsorpsiyon yoluyla TCP giderimi ancak % 50 ye ulaşmıştır. Daha sonra farklı boyuttaki katalizör kullanımının etkisini incelemek üzere, 31 nm, 0.46 μ m ve 27.6 μ m ZnO kullanarak testleri tekrarlamışlardır. Nano boyuttaki ZnO, TCP giderim verimi en yüksek katalizör olarak görülmesiyle, katalizör boyutu azaldıkça TCP bozunumun arttığını söylemişlerdir. Giderim verimi artışı ozon dozunun artmasıyla da gözlemlenmiştir.

Muruganandham ve Wu [2008], çinkookzalit atmosferik basınç altında termal dekompozisyona uğratarak hazırladığı nano boyuttaki ZnO'ı katalizör olarak kullanmışlardır. 10-70 nm boyutundaki katalizörü 2 g/L dozlayarak, 1 g/L'lik 2-etoksi etil asetat (EEA) çözeltisini adsorplama, ozonlama ve katalitik ozonlama prosesine tabi tutmuşlardır. Çalışmalar 25 $^{\circ}$ C sıcaklıkta, pH 3'de, 18.4 mg/L'lik ozon dozunda yarı kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. ZnO partikülleri, 60 dk boyunca adsorplama özelliği göstermemiştir. Ozonlama prosesiyle, % 50.7 EEA bozunumu, % 8 TOK giderimi gerçekleşmişken, katalitik ozonlama prosesinde % 90.4 EEA bozunumu, % 17.5 TOK giderimi gerçekleşmiştir. 0.001 M ve 0.05 M

radikal tüketici (t-bütanol) varlığında ozon bozunumu değişimi inceleyen araştırmacılar, proses veriminde çok az bir düşüş gözlemlemişlerdir. Radikal tüketici varlığının kinetik belirleme çalışmalarında etkisi olmadığını belirterek ozon bozunumu sabitini $0.675 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ bulmuşlardır. Katalizör varlığının hidroksil radikali üretimini arttırdığını savunan araştırmacılar buna dayanarak farklı katalizör dozlamalarının etkisini de incelemişlerdir. 0.1g - 3g aralığında yükleme yapılan testler sonucunda 2 grama kadar katalizör dozu artışının EEA bozunumunu arttırdığını, fakat 2g - 3g arasındaki dozlamaların bozunma verimini pek etkilemediğini tespit etmişlerdir.

4.3.2 Bakır oksit (CuO)

Bakır elementi elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metaldir ve doğada bol miktarda bulunur. Bakır oksitin fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Kübik kristal yapıya sahiptir.
- Kırmızımsı kahverengindedir
- Yoğunluğu 6.32 g/cm^3
- Sertlik 3.5-4
- Molekül ağırlığı 79.54 g/mol
- Partikül boyutu $< 50 \text{ nm}$

Elektron spin rezonansının, OH gibi eşleşmemiş elektronu bulunan türleri kolayca tanınmasından yola çıkılarak yapılan bir çalışmada [Kim and Metcalfe, 2007], CuO, Cu/Al, Cu/Zn katalizörleri kullanılmıştır. H_2O_2 varlığında yapılan deneylerde, OH radikal türlerinin varlığı her üç katalizör ile artış göstermiştir. 1 g katalizör kullanılarak yapılan ve H_2O_2 nin tüketiminin incelendiği deneylerde de CuO en az sonuç verirken, Cu/Zn en başarılı sonuç vermiştir. Cu/Al ise TOC gideriminde en yüksek verimi sağlamıştır. Giriş H_2O_2 arttıkça, giderim artmıştır.

Bakır oksit nanopartiküllerini organik kirleticilerin gideriminde kullanan araştırmacılar [Ben-Moshe et al., 2009] oksidant olarak hidrojen peroksiti seçmişlerdir. Yüzey alanı farklı olan 3 adet bakır oksitin katalizör davranışını izlerken alacholor ve fenantren aromatik hidrokarbonlarının konsantrasyonlarını izleme yöntemi olarak belirlemişlerdir. CuO-1 ($24 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı, 29 nm partikül boyutu) 3 dk içerisinde alacholorun % 47.6'sını, fenantrenin % 39'unu gidermiştir. 18 dakikanın sonunca her iki organiğin tamamı bozunmuştur. Organiklerin giderimleri yalancı birinci dereceden kinetikle ifade edilmiştir. Katalizörün olmadığı kontrol grubunda her iki organiğin konsantrasyonunda bir değişim gözlenmemiştir. Aynı şekilde H_2O_2 'nin yokluğunda sadece CuO ilavesi ile değişim gözlenmemesi bakıroksitin adsorplayıcı özelliğinin olmadığını ortaya koymuştur. . CuO-2 ($82 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı, 28 nm partikül boyutu) ve CuO-3 ($7 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı, 30 nm partikül boyutu) ile aynı testleri tekrarlayan araştırmacılar en yüksek katalitik aktivite gösteren bileşiğin CuO-1 olduğunu tespit etmişlerdir. En yüksek yüzey alanına sahip CuO-2 sucul çözeltide karışım esnasında birleşerek aktif alanları azalmıştır. Ultrases ve UV ışığının etkisini de araştıran çalışmacılar organiklerin gideriminde pek bir artış gözlememişlerdir. İyonik güçlerin etkisini değişik konsantrasyonlarda CaCl_2 ve NaCl ilave ederek gözlemleyen araştırmacılar, CaCl_2 konsantrasyonu arttıkça alachlorun gideriminin azaldığını, NaCl arttıkça aynı şekilde giderimin azaldığını fakat 1 M gibi yüksek bir konsantrasyona ulaştığında ise giderimin arttığını tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmalarında ve radikallerin oluşumunda çok önemli etkisi olduğu düşünülen pH, 3 ile 11.6 aralığında denenerek CuO ile optimum çalışma aralığının 4-9 olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3.3 Mangandioksit (MnO_2)

Mangandioksitin fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Tetragonal kristal yapıya sahiptir.
- Demir siyahı rengindedir.
- Yoğunluğu $4.7\text{-}5 \text{ g/cm}^3$
- Sertlik 1-2

- Molekül ağırlığı 86.94 g/mol
- Partikül boyutu < 5 µm

Andreozzi ve ark. [1998], MnO_2 katı partiküllerini ve katıyı çözündürerek filtreden geçirerek elde ettiği Mn iyonunu, pürvik asiti ozonlama işleminde kullanarak homojen ve heterojen katalitik ozonlama proseslerini karşılaştırmıştır. Yarı kesikli bir reaktörde çalışan araştırmacılar, pH 3 de 200 mg'lık katalizör dozlarıyla ozonlama, sadece MnO_2 , Mn iyonu ve katı MnO_2 proseslerinin sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Ozonlama ile pürvik asitin 2.15 mM olan başlangıç konsantrasyonunda bir azalma gözlenmezken, MnO_2 'nin adsorplama özelliği de giderimde yetersiz kalmıştır. Mn iyonu ilavesi ile konsantrasyonda belirgin bir azalma tespit edilmiştir. Bu giderim katı MnO_2 ilavesi ile oldukça artmıştır. Mn iyonunu varlığında çalışmayı pH 2.3 ve 4 şartlarında tekrarlayan araştırmacılar, sadece ozonlamada görünenin aksine, pH düştükçe pürvik asit bozunumunun arttığını tespit etmişlerdir. Bu sonucu MnO_2 'nin asidik şartlarda oldukça iyi çözünmesine dayandırmışlardır.

MnO_2 'in katalizör olarak kullanıldığı bir diğer çalışmada [Tong et al., 2003] sülfosalisilik asit (SSal) ve propiyonik asit (PPA) giderimi incelenmiştir. Çalışmalar yarı sürekli reaksiyon şartlarında, pH 1'de yürütülmüş, sonuçlar TOK ve KOI değerleri cinsinden ifade edilmiştir. Katalizör ilavesi ile SSal 'in TOK giderme veriminde artış gözlenmiştir. Aynı testler pH 6.8 'de yürütüldüğünde SSal, TOK ve KOI gideriminde MnO_2 ilavesinin etkisi görülmemiştir. Araştırmacılar pH düşüşünün, MnO_2 ilavesi ile gerçekleşen ozonlama prosesindeki verimi artırıcı etkisini literatürdeki sonuçlara paralel şekilde ortaya koymuşlardır. PPA gideriminde ise pH 1 ve 6.8 'de MnO_2 katalitik özellik göstermemiş, TOK ve KOI giderme verimlerinde sadece ozonlamaya nazaran bir artış gözlenmemiştir. Buna göre organik türüne göre MnO_2 'in davranışının değiştiği sonucuna varmışlardır.

4.3.4 Titanyumdioksit (TiO₂)

TiO₂ ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO₂ gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle en çok kullanılan yarı iletken maddedir. TiO₂ 'nin valens bant boşluğunun diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif olması, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının çok fazla olması, toksik özelliğinin bulunmaması ve de maliyetinin düşük olması bu kabulü destekleyen önemli parametrelerdir. TiO₂ anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. TiO₂ üç farklı polimorfik yapıda bulunur. Anataz tetragonal, brokit ortorombik, rutil tetragonal yapıda bulunur [Yiğit, 2008].

Anatazın fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Tetragonal kristal yapıya sahiptir.
- Kahverengi, gri, siyah renktedir.
- Yoğunluğu 50 g/L,
- Sertlik 5.5-6
- Spesifik Yüzey Alanı 200 m²/g
- Ortalama partikül boyutu 25 nm

P-25 TiO₂ 'in (% 70 anataz-% 30 rutil) fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Yoğunluğu 130 g/L,
- Spesifik Yüzey Alanı 50 m²/g
- Ortalama partikül boyutu 21 nm

Beltran ve ark. [2002] katalitik ozonlamanın ozonlamaya nazaran daha verimli olduğunu kanıtlamak için anataz TiO₂ kullanarak oksalik asit gidermeye çalışmışlar ve prosesi kinetiğinin açıklamışlardır. Uygun çalışma prensibini bulmak için değişik şartlarda ölçümler yapılmıştır. Buna göre sıcaklık, pH, TiO₂ miktarı, ozon gazı konsantrasyonu ve oksalik asit miktarı sabit tutulduğunda gaz akış hızının 24 L/sa

'den fazla ve karıştırma hızının 100 rpm den fazla olduğu şartlarda oksalik asit giderme veriminde büyük bir artış gözlenmiştir. Ozon gaz konsantrasyonu arttıkça giderme veriminde % 100 e yaklaşan bir artış tespit edilmiştir. Kullanılan katalizör miktarını arttırmanın oksidasyon hızını artışında rol oynamadığı gözlenmiş, buna uygun olarak optimum anataz TiO_2 miktarı 3 gr/L olarak saptanmıştır. Sıcaklık artışı kimyasal reaksiyonun hızını arttırdığı gibi ozonun çözünürlüğünde düşüşe neden olmaktadır. Uygun çalışma koşulları 20-40 $^{\circ}\text{C}$ dir. Kinetik çalışmaların tamamı 0.dereceden reaksiyon kinetiğiyle yapılmış hem katalitik hem de sadece ozonlama için aktivasyon enerjisi tanımlanmıştır. Gazın sıvıya dönüşürken kütle transfer verimi 13 ve 8 Kcal/mol olarak tanımlanmıştır.

R.Gracia ve ark.[2000], alüme sabitlenmiş anataz TiO_2 kullanarak Ebro nehrindeki organik maddeleri indirgemeyi amaçladıkları çalışmada sadece ozon, katalizör+ozon, sadece katalizör deneyerek giderme verimlerini karşılaştırmışlardır. 0.8-1.6 gram O_3 /gram TOK gibi iki farklı ozon debisi kullanarak tekrarladıkları deneylerde başlangıçta 4.46mg/L TOK miktarının 1.6 gram O_3 /gram ozon debisinde 3.73 mg/L ye düştüğünü tespit ederek diğer şartlara göre en yüksek giderme verimine ulaşmışlardır. Aynı şartlarda % 67.2 UV absorbansında azalma görülmüştür. Aynı çalışmada ön ozonlamadan sonra yapılan klorlamayla THM giderme verimi incelenmiş, ön ozonlamada katalizör kullanılarak yapılan deneyde 1.6 gram O_3 /gram TOK ozon debisinde en az miktarda THM saptanmıştır.

Kerç ve ark, [2003a] hümik asitin ozonlanmasında P-25 TiO_2 kullanmışlar ve sonuçları UV_{254} , Color_{436} , UV_{280} değerlerini tespit ederek değerlendirmişlerdir. Hümik asit degradasyonunun yalancı 1.dereceden kinetik ile ifade edildiği çalışmada, dört farklı ozon dozunda deneyleri tekrarlamışlardır. Ozon dozu arttıkça UV_{254} ve Color_{436} değerleri azalmış, UV_{280} gideriminde artmış gözlenmiştir. Bu başarılı sonuçlar hümik asit makromolekülerinin içeriğinde aromatik halkaların ozon tarafından kırılmasından ileri gelir. Çalışmada ozonlanmış hümik asitin adsorpsiyon özellikleri incelenmiş, Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. Ozonlama prosesinin, hümik asitin adsorpsiyon davranışını değiştirdiği belirtilmiştir. Ozonlanmış hümik asitin TiO_2 in üzerindeki adsorpsiyon eğiliminin düştüğü

gözlenmiştir. Bu sonuca göre ozonlama prosesi, hümik asit moleküllerini daha çok desorplanma özelliği olan bileşenler haline getirmiştir. Çünkü hümik asitin ozonla parçalanabilen fonksiyonel grupları, işlem görmeden önce katalizör yüzeyine daha fazla adsorbe olabiliyorken, boyutları ve yapısı değişen gruplar yüzeyle reaksiyona girme özelliğini yitiriyor. İşlem görmemiş hümik asitin içeriğindeki protonlanmamış karboksilik gruplar, TiO_2 'in pozitif alanlarıyla karboksilat bağları ya da hidrojen bağlarıyla güçlü bir şekilde bağlanır. Hümik madde ozonlama prosesine maruz kaldığında, hidrofilikliği artar, boyutu ve aromatikliği azalır ve böylece yük çekimi artar. Bu yüzden, TiO_2 'in pozitif yüklü alanlarıyla yakın temasa geçtiğinde ve negatif yüklü çekirdek tarafından geri itildiğinde, ozonlamanın yeni ürünleri olan gruplar, asidik ve hidrofilik özellik gösterir ve yük çekimine maruz kalır.

Titanyum dioksitin katalizör olarak seçildiği başka bir çalışmada [Rosal, R et al., 2008] farmasötik bileşenlerin (naproksen ve karbamazepin) giderimi incelenmiştir. TiO_2 'in pH_{pzc} esas alınarak asidik bölgede (pH 3-7) aralığında çalışılmıştır. $0.20 \text{ N m}^3/\text{sa}$ ozon debisinde, $50 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahip, nano boyuttaki 1g/L P-25 TiO_2 . 15mg/L farmasötik içeren çözeltiyle ayrı ayrı reaksiyona sokulduğunda ilk 5 dk içerisinde her iki farmasötik bileşeninde de hızlı bir TOK giderimi gözlenmiştir. pH 5'de gerçekleştirilen testlerde, naprosken içeren çözeltide % 62. karbamazepin içeren çözeltide % 73 TOK giderimi gözlenmiştir. Sadece ozonlamada ise giderim yüzdesi her iki farmasötik için % 50 civarında gözlenmiştir. Bütün testlerde ilk 10-20 dk'da hızlı bir giderimi, yavaş mineralizasyon izlemiştir. Bu yüzden TOK giderim ikinci dereceden bozunma kinetiğine uygun bulunmuştur. TiO_2 'in asidik koşullarda organik madde mineralizasyonunu arttırdığını tespit etmişlerdir. Ozon dozuna karşın izlenen SUVA_{254} değeri karbamazepin giderimi esnasında düzenli olarak azalırken, naproksen gideriminde artış göstermiştir. Bu durum, naproksenin aromatik yoğunluklu içeriğine ve mineralizasyondan sonra ortaya çıkan ürünlerin toksik etki taşımasına bağlanmıştır.

4.3.5 Götüt (FeO_2H)

Götüt, suda az çözünebilir ve doğada bol miktarda bulunan kristal yapıdaki demir mineralidir [Park et al., 2004]. Götütün fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Ortorombik kristal yapıya sahiptir.
- Doğada koyu kahve, sarı kahve renkte bulunur.
- Yoğunluğu 4.37 g/cm^3 .
- Sertlik 5-5.5
- Moleküler ağırlığı 88.85 g/mol
- % 35 Fe içeriği, ayrıca MgO_2 , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 ihtiva eder.

Götütü katalizör olarak kullanarak çalışma yapan araştırmacılar [Kılıç and Latifoğlu, 2007] trikloroetilen (TCE) ve tetrakloroetilen (PCE) gideriminde ozonun etkisini incelemişlerdir. Kesikli tam karışimli reaktörde 3 ppm TCE, 2 mM inorganik karbon varlığında ve 1 g/L götüt dozunda, 9mg/L 'lik ozon uygulamasıyla pH=2 ve 7 de deneyler tekrarlanmıştır. Asidik ortamda ozonun kararlı yapısını korumasından kaynaklı olarak sadece ozonlamada, ozon bozunumu % 42 iken, pH 7 de % 85 e, aynı pH'da götüt ilavesiyle ise % 98'e ulaşmıştır. Ozon bozunumunun artmasına benzer başarı TCP gideriminde gözlenememiştir. Araştırmacılar bu sonucu, ortamda bulunan fazla miktardaki radikallerin sudaki inorganik karbon tarafından harcanmasına bağlamışlardır. 1 ppm PCE içeriğiyle ve 4 mg/L ozon dozuyla tekrarlanan testlerde pH 2'de ozonun yaklaşık % 49'u parçalanırken, pH 7'de parçalanma aynı reaksiyon süresinde % 53'tür. Sisteme götüt katalizörünün ilavesiyle birlikte ozonun dönüşümünde önemli miktarlarda artış görülmüş ve benzer reaksiyon süresi sonunda dönüşüm % 95'e ulaşmıştır. PCE gideriminde ise sadece ozonlamada % 20 olan verim, götüt ilavesiyle % 84 seviyesine kadar yükselmiştir.

Zhang ve ark. [2008], fazla hidroksile olmuş yüzey alanına sahip olan götütü, DOM gidermek için ozonlama ile birlikte kullanılmışlardır. Filtrasyon işleminden geçirilmiş DOM içerikli doğal suyu hidrofobik asit (HOA), hidrofobik nötral (HOB),

hidrofilik asit (HIA) ve hidrofilik baz (HIB) olarak 4 fraksiyona ayırarak ozonlamaya tabi tutmuşlardır. Aynı işlemleri, 100 mg/L konsantrasyonundaki 24 nm boyutunda götit kullanarak tekrarlayan araştırmacılar sonuçları UV, TOK ve moleküler ağırlık ölçümleri ile karşılaştırmışlardır. Katalitik ozonlamada tüm fraksiyonlar için ozon tüketiminin zamanla arttığı gözlenmiştir. Götitin adsorbatif özelliği göz önüne alındığında katalitik ozonlama, sadece ozonlamaya göre özellikle HIA ve HIB fraksiyonları için TOK gideriminde daha verimlidir. Araştırmacılar bu sonucun, götitin üzerinde tutunan fraksiyonların hidrofobisite farklılığından dolayı olduğunu düşünmüşlerdir. HOA ve HOB fraksiyonları, ozonla reakte olurken HIA ve HIB fraksiyonları parçalamada daha etkili olan hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmiştir. Çünkü hidrofilik fraksiyonun katalitik ozonlanması esnasında götit hidroksil radikali üretimini arttırmıştır. Götitin adsorplanması sonucunda ancak % 3-7.4 UV₂₅₄ giderme verimi elde edilmişken, sadece ozonlama prosesinden sonra bu verimler % 41.1-46.9'a, katalitik ozonlamadan sonra % 48.3-66.7'ye yükselmiştir. Ozonlamanın 3000 daltondan molekül büyüklüğüne sahip tüm fraksiyonların parçalanmasında başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Götit varlığındaki ozonlamada ise, daha fazla parçalanmanın gözlenmesinin yanı sıra, 400-900 dalton molekül boyutundaki yapılarda da artış görülmüştür. Sadece ozonlamaya göre, HIA ve HIB'nin katalitik ozonlanmasında daha fazla aldehit, tüm fraksiyonların katalitik ozonlanmasında daha fazla oksalik asit tespit edilmiştir. Yazar bir başka çalışmasında [Zhang et al., 2008c], yine dört fraksiyona ayırdığı DOM'lerin katalitik ozonlayarak, HOA fraksiyonu hariç, ozonlamaya nazaran UV gideriminde artış tespit etmişlerdir. Yazar bir önceki çalışmasından farklı olarak, ozonlama, katalitik ozonlama ve katalizör-adsorplama işlemleri sonrasında ortaya çıkan yapıları EEM spektrasiyla tespit etmiştir. Ozonlamanın sonrasında türlerin yoğunluğun azaldığını gözlemlemiştir. Yazara göre, yoğunluğun azalması, aromatikliğin bozulması ve elektron alan grupların artmasının sonucudur. O₃/FeOOH prosesinde ise yoğunluğun azalması, sadece ozonlama prosesine göre % 22-53 oranında daha fazladır. Katalitik ozonlama testlerinin, ozonlama ve katalizör-adsorplama işlemlerine göre bütün fraksiyonlar üzerindeki başarısı, katalizörün DOM'lerin giderimindeki etkisini ortaya koymuştur.

Doğal bir su ortamından izole ettikleri DOM içerikli suyu, 5 g/L götit varlığında ozonlayan araştırmacılar [Park et al., 2004], giderme verimlerini ÇOK değerlerini izleyerek ifade etmişlerdir. 0.5 L/ dk ozon debisi, 10 mg/L lik gaz konsantrasyonu altında, başlangıç konsantrasyonu 3.5 mg/L olan ÇOK değeri, 40 dk'lık ozonlama sonunda % 31 azalırken, katalitik ozonlama sonucunda % 54 azalmıştır. DOM giderimi süresince, sadece ozonlamada 9.82 mg ozon tüketimi gözlenirken, katalitik ozonlamada 16.0 mg ozon tüketilmiştir. Bunun sebebi götitin ozon moleküllerini OH radikallerine dönüştürmek için reaksiyona girmesidir. Böylece sadece ozonlamada elde edilemeyen daha güçlü oksidantların oluşur. Katalitik ozonlamada tüketilen ozon miktarının daha fazla olmasına karşın, her bir birim tüketilen ozon konsantrasyonu başına giderilen ÇOK miktarı, zamana karşı incelendiğinde götit varlığındaki ozonlama, sadece ozonlamaya göre daha verimli olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar daha sonra, doğal sudan izole ettikleri DOM içerikli suyu hidrofobik, hidrofilik ve transfilik olarak fraksiyonlarına ayırmışlar ve ÇOK konsantrasyonun sorpsiyon, ozonlama ve katalitik ozonlama prosesleri ile değişimini incelemişlerdir. Nötral pH'da, hidrofobik ve transfilik fraksiyonun protonlanmamış fonksiyonel gruplara sahip olması sebebiyle daha negatif yüklü olduğunu belirtmişlerdir. 5g/L götit ile ozonlama, 50 g/L götit ile sorpsiyon, 3.5 mg/L başlangıç ÇOK konsantrasyonu ile 40 dk boyunca pH 7.2 de yapılan karşılaştırmalı çalışmada, hidrofobik fraksiyon en fazla sorpsiyon özelliği göstermiştir. Bunun sebebi, bu pH civarında götitin pozitif yükle ve hümik asitin ise negatif yükle yüklü olmasının yarattığı elektrostatik etkileşimdir. Ozonlama ise, hidrofobik fraksiyonda azalmaya sebep olurken, hidrofilik ve transfilik fraksiyonda artışa sebep olmuştur. Bu sonuç, hidrofobik fraksiyonun reaksiyonu sonucunda hidrofilik ve transfilik ürünler meydana geldiğini gösterir. Katalitik ozonlama sonucunda ise her üç fraksiyonda ÇOK giderimi gözlenmiştir. Bu sonuç katalizör varlığında ozonun DOM türleriyle seçici olmaksızın reaksiyona girdiğini gösterir.

4.3.6 Manyetit (Fe_3O_4)

Magnetik maddelerin içinde önemli bir yere sahip olan manyetitin özellikle nano partikül boyutu adsorpsiyon özelliği taşır. Bunu yanı sıra, manyetik özelliği sayesinde sudan kolay ayrışabilmesi, katalitik ozonlama prosesinde katalizörün sudan ayrılması handikabını ortadan kaldırır. Manyetitin fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Kübik kristal yapıya sahiptir.
- Demir siyahı rengindedir.
- Yoğunluğu $4.8\text{-}5.1 \text{ g/cm}^3$.
- Sertlik 6.
- Moleküler ağırlık 231.54 g/mol
- Partikül boyutu $<50 \text{ nm}$
- Spesifik yüzey alanı $60 \text{ m}^2/\text{g}$

Fe_3O_4 destekli SiO_2 'i katalizör olarak kullanan araştırmacılar [Chen et al., 2010] bozunmaya karşı dayanıklı yapısı olan tekstil atıksuyunu ozonlamayla gidermeye çalışmışlardır. H_2O_2 'nin etkisinin de araştırıldığı çalışmada sonuçlar $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 > \text{SiO}_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{O}_3 \approx \text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 > \text{O}_3 > \text{SiO}_2 / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ sıralamasına göre başarı göstermiştir. Optimum katalizör dozunu belirlemek için $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ katalizörünü $0.04\text{-}0.20 \text{ g/L}$ aralığında dozajlayan araştırmacılar 0.08 g/L dozunun uygun olduğu sonucuna varmışlardır. Katalizör yüklemesinin fazla yapılmasının giderimde başarıyı arttırmayacağı gibi, prosese ek maliyet getirebileceğini belirtmişlerdir. Aynı işlemi 0.1 katalizör dozunda $25\text{-}300 \text{ ppm}$ aralığında boyar madde konsantrasyonunda tekrarlayarak, kirletici miktarı arttıkça giderim veriminin düştüğü sonucuna varmışlardır. Katalizörün kullanımdan önce magnetik alanı belirlenmiş, buna uygun magnetik güç uygulayarak katalizörün % 90 oranında yeniden kullanımı sağlanmıştır. Sudan ayırdıkları katalizörü 3 defa tekrar kullanan araştırmacılar, giderme veriminde düşüş gözlememişlerdir. Bu manyetik alana sahip katalizörün kullanılmasını destekleyici bir özelliktir.

Jung ve ark. [2008], demir azaltan bakteri *Shewanella* sp. kullanarak biyogenik bir manyetit sentezlemişlerdir. Bu manyetiti ve ticari manyetiti heterojen katalizör olarak kullanarak paraklorobenzoik asit (pCBA) giderimini araştırmışlardır. 10 nm boyutundaki biyogenik manyetit 530 µeq/g baz grupları ihtiva ederken, 6.6 nm boyutundaki ticari manyetit 340 µeq/g baz grupları içerir. pH 2.5 kesikli reaktörde yürütülen çalışmalar sonucunda sadece ozonlama, biyogenik manyetit ve ticari manyetit prosesleri karşılaştırılmıştır. Manyetitlerin 40 mg/L konsantrasyonları, sadece ozonlamaya göre pCBA gideriminde oldukça başarılı sonuçlar vermişken, ticari manyetitin, biyogenik manyetite göre daha verimli çalıştığı tespit edilmiştir. Araştırmacılar bu sonucu, ticari manyetitin daha düşük olan partikül boyutunun dolayısıyla yüksek olan yüzey alanının etkisi olarak düşünmüşlerdir. Böylece, baz grupları ihtivasının yüksek olmasının ozonu hidroksile dönüşüm oranını artırıcı etkisi, yüzey alanının etkisinin gölgesinde kalmıştır. 50 dakikalık test süresi boyunca gaz ozon konsantrasyonunu izleyen araştırmacılar, ticari manyetitin yüksek ozon ihtiyacı duymasıyla, pCBA gideriminde başarılı sonuç vermesini desteklemişlerdir. İlk 5 dakika içerisinde giderimi oldukça hızlı gözlemleyen araştırmacılar katalitik ozonlama çalışmalarını birinci fazda hızlı, ikinci fazda yavaş bozunma kinetikleri olmak üzere 2 adımda incelenmesi gerektiğinin savunucularından olmuşlardır.

5 MATERİYAL ve METHOD

5.1 Materyal

5.1.1 Numune Hazırlanması

Deneyler, DOM'lerin önemli bir kısmını oluşturan hümik asit çözeltisi ile yapılmıştır. Doğal sularda bulunan hümik asitlerin heterojen yapısı, tepkimelerin çok hızlı olması ve değişebilir ara ürünlerin oluşması reaksiyon mekanizmasının anlaşılabilme durumunu zorlaştırmaktadır. Bu amaçla Fluka marka hümik asit kullanılarak model su hazırlanmıştır. 100 mg/ L stok hümik asit çözeltisi, 0.1 g

hümik asit tartılarak 1L deiyonize suda çözündürülmüştür. Hazırlanan stok hümik asit çözeltisi 8 µm gözenek çapına sahip filtre kağıdından süzülüp, 25 mg/L olacak şekilde seyreltilmiş ve deneysel çalışma için hazır hale getirilmiştir. Kullanılan Fluka marka hümik asitin elemental analizi Çizelge 5-1’de ve hazırlanan model suyun karakteristiği Çizelge 5-2’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 5-1 Fluka Marka Hümik Asitin Elemental Analizi.

	C	H	N	S	O
Hümik Asit (%)	65.8	5.5	0.7	1.2	37.8

Çizelge 5-2 Deneylerde Kullanılan Model Suyun Fizikokimyasal Özellikleri Karakteristiği.

Parametre	Hümik Asit Çözeltisi
ÇOK (mg/L)	5.5 -6.1
UV ₂₅₄	0.430-0.465
UV ₂₈₀	0.350-0.380
VIS ₄₀₀	0.105-0.111
pH	5.46-5.78

5.1.2 Kullanılan Kimyasallar

Deneyel çalışmalarda Fluka marka hümik asit kullanılmıştır. Sisteme verilen ve sistemden çıkan ozon dozunun ölçümü idiyometrik metotla [Apha, 1998] yapılmıştır. Reaktörün giriş ve çıkışında yer alan yıkama şişelerine konulmak üzere Sigma-Aldrich marka potasyum iyodürden 20 g tartılmış, 800 mL deiyonize suda çözünmüştür. Hazırlanan çözeltiden her bir yıkama şişesine 200 mL konulmuş, ozonlama sonrasında alınan 20 mL potasyum iyodür çözeltisine, 2 N sülfirik asit

çözeltisi ve Merck marka starch eklenmiştir. 0.005N Merck marka sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir.

Deneylerde katalizör olarak kullanılan metaloksitlerin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 5-3’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 5-3 Katalizörlerin Fizikokimyasal Özellikleri.

Katalizör	Mol Ağırlığı (g/mol)	Ağırlıkça Yüzdesi (%)	Yoğunluğu (g/cm ³)	Partikül boyutu (nm)	pHzpc
Çinko oksit Sigma-Aldrich	81.39	99.9	5.61	< 5 µm	9.2
Bakır oksit Sigma-Aldrich	79.54		6.32	<50	
Mangandioksit Sigma-Aldrich	86.94	~85	4.7-5	<5 µm	2.8-4.5
P-25 TiO ₂ Evonik		99.5	3.9	21	5.2
Anataz Sigma-Aldrich		99.7		25	
Götüt Sigma-Aldrich	88.85	(% 35 Fe)	4.37		6.5
Manyetit Sigma-Aldrich	231.54	98	4.8-5.1	<50	

5.1.3 Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler

Deneylerde kullanılan cihaz, araç ve gereçlerin genel bilgileri ve kullanım amaçları aşağıdaki gibidir.

Ozon jenaratörü: Ozon üretimi için Corono Discharge model, Ozone Safe marka ozon jenaratörü kullanılmıştır.

Oksijen tüpü: Ozon üretimi için jeneratöre oksijen gönderilmesinde Habaş marka saf oksijen kullanılmıştır.

Toplam organik karbon analizörü: ÇOK ölçümleri için Tekmar-Dohrmann Apollo 9000 marka TOK cihazı kullanılmıştır.

pH metre: Hazırlanan ve ozonlanan hümik madde çözeltilerinin pH'sının ölçümünde CyberScan 2100 marka pH metre kullanılmıştır.

Elektronik analitik hassas terazi: Hazırlanan çözeltiler için hümik madde, katalizörler ve KI (potasyum iyodür) tartımında Denver marka hassas terazi kullanılmıştır.

UV-Visible spektrofotometre: Numunelerin UV_{254} , UV_{280} , VIS_{400} taramaları Hach- Lange marka DR 5000 model kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Quartz küvet: Spektrofotometre cihazında Hellma marka 1 cm boyutunda küvet kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı: Reaktörün karışımını sağlayan manyetik karıştırıcı Heidolph marka MR3001 modelidir.

Debimetre: Ozon debisinin akışını kontrol etmek için Flowtech marka debimetre kullanılmıştır.

Ozon kitleri: Sudaki bakiye ozon ölçümleri için Hach-Lange Accuvac ozon kiti kullanılmıştır.

5.2 Metod

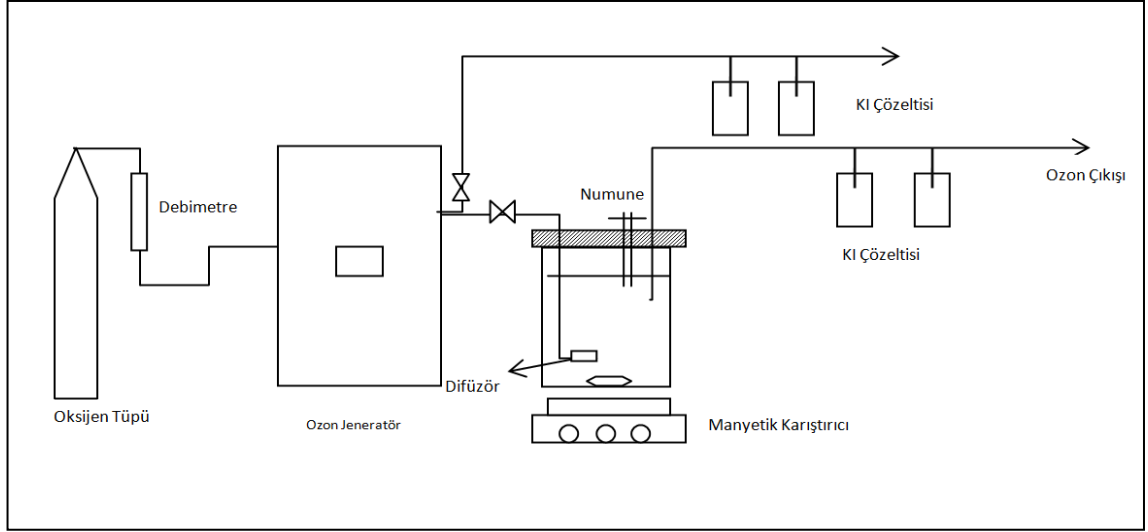
Deneyisel çalışmalarda kullanılan bütün çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmıştır. Numune şişeleri ve diğer cam malzemeler kullanılmadan önce 1 gün yıkama asitinde 0.5 N H_2SO_4 bekletilmiş, daha sonra çeşme suyu ve ultra saf su ile yıkanıp ve etüvde kurutularak kullanılmıştır.

5.2.1 Ozonlama

Ozon üretimi saf oksijen kaynaklı olarak gerçekleştirilmiştir. Ozon jeneratörü oksijeni ozona dönüştürür. Ozon jeneratörü teflon boru hatlarıyla reaktöre bağlanmıştır. Giriş oksijen gazı akımının değiştirilmesiyle uygun ozon üretimi ayarlanmıştır. Üretilen ozon, sisteme verilmeden önce stabil hale gelmesi için 30 dk beklenmiştir.

Deneyisel çalışmalar 2 litre numune hacminde yürütülmüş olup, deneyin tamamı oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir. Reaktör, ozonla girişimde bulunmayacak yapıdaki cam, pleksiglas ve kestamit malzemeler kullanılarak tasarlanmıştır. Reaktörün yüksekliği 25 cm, çapı 12 cm 'dir. Deneyler yürütülürken, ışığın bozunmayı arttırıcı etkisinden sakınmak amacı ile reaktör folyo ile kaplanmıştır.

Giriş ve çıkış ozonları 250 mL % 2 KI içeren iki adet yıkama şişesine alınarak, sodyum tiyosülfat titrasyonu kullanılarak yapılan idiyometrik metotla [Apha, 1998] potasyum iyodür çözeltisinin içerisinde tutulan ozon dozajı ölçülmüştür. Su fazındaki bakiye ozon ise ozon kitleri ile fotometrik yöntem ile ölçülmüştür. Hümik asitin ozon ve katalitik ozonlanmasında kullanılan düzenek Şekil 5-1'de gösterildiği gibidir.



Şekil 5-1 Deney Düzenegi.

Şekil 5.1'deki reaktöre, sabit konsantrasyondaki (25 mg/L) hümik asit model suyu konulmuş, 30 L/sa debisiyle ozon beslemesi başlatılmıştır. Manyetik karıştırıcı 400 rpm'e ayarlanarak karışım sağlanmıştır. 0. 5. 10. 15. 30. 60 ve 120 dk zaman aralıklarında numune alma yerinden numuneler alınmış ve reaksiyon 120 dakika süresince izlenmiştir. Alınan numuneler bekletilmeden 0.45µm gözenek çapına sahip filtreden süzülerek ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

5.2.2 Katalitik Ozonlama

Sadece ozonlama prosesinden sonra her bir katalizörün farklı deney setlerine eklenmesi ile katalizörlerin hümik asit parçalanma üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aynı konsantrasyondaki model suya her defasında 0.25 g/ L katalizör eklenmiş, aynı karıştırma hızı, ve sabit ozon dozunda besleme yapılacak şekilde ozon debisi ayarlanmıştır. Ozonlama prosesinde belirtilen zaman periyotlarında (0. 5. 10. 15. 30. 60 ve 120 dk) numune alınmıştır. Alınan numuneler 0.45µm gözenek çapına sahip filtreden süzülerek ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

5.2.3 Adsorpsiyon

P-25 TiO₂ katalizörünün adsorblama kapasitesini belirlemek için öncelikle kinetik çalışması yürütülmüştür. Bu çalışma çerçevesinde 250 mL hacmindeki erlenlerin her birine 25 mg/L konsantrasyonunda hazırlanan hümik asit çözeltisinden 100 mL konulmuştur. Her bir erlene 0.25 g/L olacak şekilde P-25 TiO₂ eklenmiştir. Oda sıcaklığında (T=24⁰C) , doğal pH'da, karanlık ortamda, 250 rpm karıştırma hızıyla çalkalayıcıda karışması sağlanmıştır. 0 dk, 5 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk, 60 dk, 120 dk, 180 dk, 318 dk, 420 dk, 960 dk, 1200 dk, 1320 dk, 1440 dk zaman aralıklarıyla numuneler alınmış, 0.45 µm gözenek çapına sahip filtreden geçirilip ölçüm için hazır hale getirmiştir.

Kinetik çalışmaları sonucu belirlenen reaksiyon süresi baz alınarak izoterm çalışmaları sürdürülmüştür. Adsorpsiyon izoterm deneyleri, tam karışimli kesikli reaktörlerde değişik dozlar uygulanarak yapılmıştır. Bu amaçla, 25 mg/L konsantrasyonundaki hümik asit çözeltisine farklı dozlarda (0.1- 0.2 - 0.3 - 0.4 - 0.5 - 0.6 - 0.7 - 0.8 - 0.9 - 1 g/L) katalizör ilave edilmiştir. Tüm izoterm deneyleri, doğal çözelti pH'sında ve oda sıcaklığında (T=24⁰C), 250 rpm karıştırma hızında yürütülmüştür. Erlenler, karıştırma boyunca fotodegradasyonu önlemek amacıyla alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Önceden belirlenen adsorpsiyon süresi sona erdikten sonra, numuneler 0.45 µm filtre kağıdından geçirilerek, UV₂₅₄, UV₂₈₀, VIS₄₀₀ ve ÇOK ölçümleri yapılmıştır.

5.2.4 Analitik Metodlar

Suların DOM içeriğini gösteren parametrelerden biri olan TOK ölçümleri Standart Metod 3510 B'ye göre TOK analizöründe ölçülmüştür. Ölçümler yapılırken kullanılan TOK methodunun kalibrasyon grafiği $r^2=0.9996$ 'dır. UV₂₅₄, UV₂₈₀ ve VIS₄₀₀ ölçümleri Standard Metod 5910 B metoduna göre, Hach- Lange marka DR 5000 model spektrofotometre cihazı yardımıyla 254 nm de 1cm quartz küvetler

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında askıda katı girişimi engellenmiş ve spektrofotometrenin sıfırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.

Sularda görünür renk için 400 nm absorbanası VIS_{400} ölçülerek ve suda gözle görünür rengin giderimi izlenmiştir.

6 DENEYSEL BULGULAR

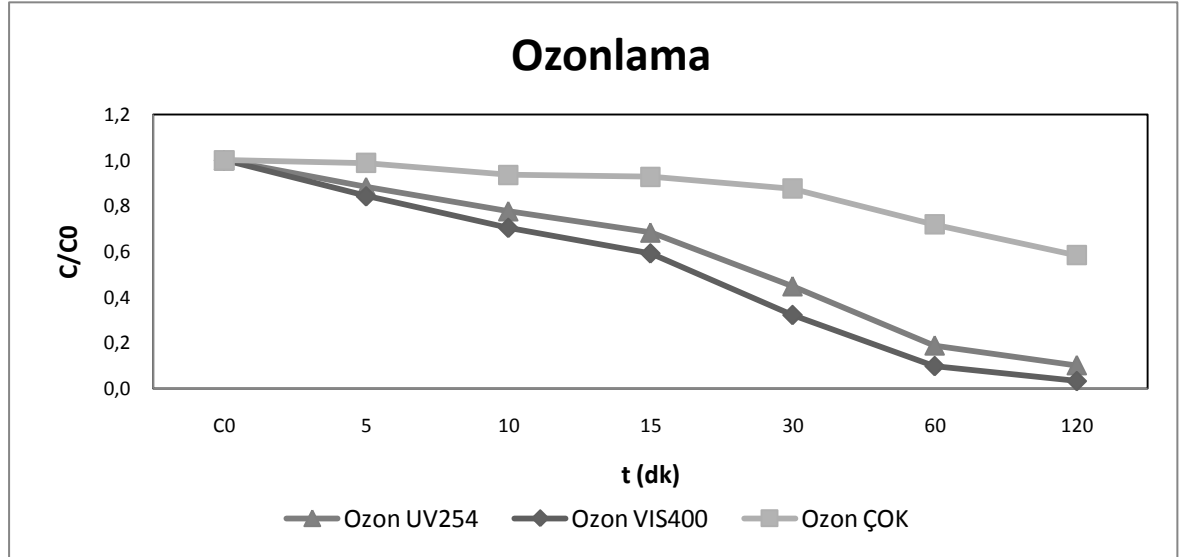
6.1 Ozonlama Prosesinin Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi

25 mg/L olarak hazırlanan hümik asit çözeltisinin pH değeri 5.5-5.8 olarak belirlenmiş ve bu değere doğal pH denmiştir. Reaktördeki hümik asit çözeltisine 30 L/dk sabit ozon debisinde 2 saat süresince besleme yapılmıştır. Reaksiyon süresi boyunca, 1 L reaktör hacmine uygulanan ozon dozu ve birim organik karbonu gidermek için reaktöre beslenen ozon dozu Çizelge 6-1’de verilmiştir.

Çizelge 6-1 Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.

Zaman (dk)	Birim Hacme Uygulanan Ozon Dozu (mg/L)	Birim Organik Karbona Ozon Dozu (gO ₃ /gÇOK)
0	0.088	0.015
5	0.438	0.084
10	0.875	0.184
15	1.313	0.291
30	2.625	0.728
60	5.250	1.748
120	10.500	4.725

Şekil 6-1’de sadece ozonlama yapıldığında belli zaman aralıklarında alınan numuneler UV_{254} , VIS_{400} ve ÇOK ölçümleri ile elde edilen verilerin zamana karşılık C/C_0 değerlerindeki değişimler gösterilmiştir.



Şekil 6-1 Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.

Hümik asit çözeltisinin 120 dakika boyunca ozonlanması sonucunda UV_{254} , VIS_{400} ve ÇOK değerlerindeki değişim Şekil 6.1’de görüldüğü gibidir. Hümik çözeltideki aromatik fonksiyonel gruplardaki değişim, UV_{254} ve VIS_{400} değerleri izlenerek belirlenmeye çalışılmıştır. UV_{254} değerinin 60 dakika ozonlama sonucunda % 90 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak aromatik halkalardaki C=C bağlarının neredeyse tamamının 120 dakika sonunda kırıldığını ve büyük moleküllerin parçalanıp, küçük moleküllere dönüştüğünü söylemek mümkündür. Hümik asit bozunumunun gerçekleşmesiyle hümik asit içeriğinin alifatik / aromatik oranını artır. Görünür bölgedeki renk (VIS_{400}) değişiminin, UV_{254} değerindeki belirgin azalmaya paralel olarak, 60 dakika sonunda % 95 oranında olduğu Şekil 6.1’den gözlenmektedir. Renkteki değişim, hümik asit içeriğindeki renk veren kromoforik parçaların azaldığının göstergesidir.

120 dakikalık ozonlama prosesi süresince reaktöre beslenen ozon dozu 0.62 mg/L olarak hesaplanmıştır. Bu süre sonunda otamdaki organik karbonun ancak % 40 oranında mineralize olduğu ÇOK ölçümüyle belirlenmiştir. Çözünmüş ozon hümik asit tarafından hızla tüketilirken, hümik asitin makromoleküler yapısı bozulmuş olsa da ortamdaki organik karbonun tamamen uzaklaştırılamamış ancak, formu değişmiş şekilde çözeltide bulunduğu düşünülmüştür. Hümik asit

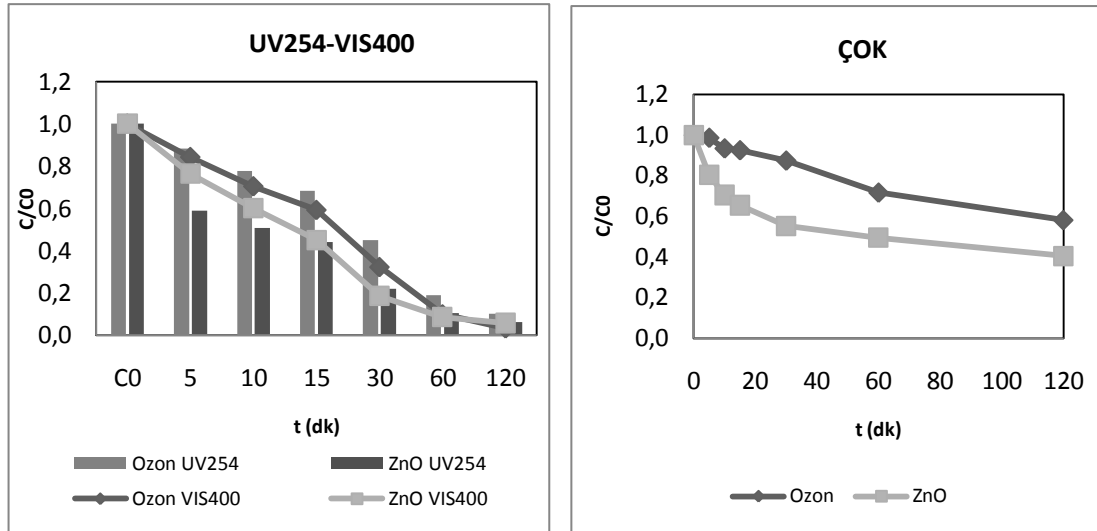
moleküllerinin içeriğindeki organik maddelerin, oksidasyonu sonucunda CO₂ ve H₂O'ya tamamen dönüşümü sağlanamamıştır. Kısmen düz zincirli yapılara dönüşen aromatik yapıdaki fonksiyonel grupların, çözeltide % 60'lık ÇOK kısmını oluşturduğu söylenebilir.

6.2 ZnO'in Hümkik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi

Çinko oksitin katalizör olarak kullanıldığı çalışma, oda sıcaklığında, pH 5.5-5.8 (doğal pH) 'da, 30 L/dk ozon debisinde, 25 ppm'lik hümkik asit çözeltisine 0.25 g/L ZnO ilave edilerek yürütülmüştür. Bu şartlar altında sadece ozonlama ve ozon+ZnO ile yapılan deneysel çalışmalarda zamana karşı izlenen UV₂₅₄, VIS₄₀₀ ve ÇOK değerleri C/C₀ olarak normalize edilerek Şekil 6-2'de gösterilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, 1 L reaktör hacmine uygulanan ozon dozu ve birim organik karbonu gidermek için reaktöre beslenen ozon dozu Çizelge 6-2'de verilmiştir.

Çizelge 6-2 ZnO İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.

Zaman (dk)	Birim Hacme Uygulanan Ozon Dozu (mg/L)	Birim Organik Karbona Ozon Dozu (gO ₃ /gÇOK)
0	0.086	0.014
1	0.086	0.018
5	0.430	0.089
10	0.860	0.203
15	1.290	0.330
30	2.580	0.784
60	5.160	1.792
120	10.320	2.949



Şekil 6-2 ZnO İlavesiyle Yapılan Ozonlama Prosesi Sonucu Hümkik Asit Bozunumu.

Şekil 6-2'deki grafikte görüldüğü gibi ZnO ilavesi ile ozonlama prosesinde ilk 5 dakikada, sadece ozonlamaya göre UV_{254} gideriminde % 40 oranında artış sağlanmıştır. Ozonlama prosesinin ilk 60 dakikasında % 80 UV_{254} absorbans değerinde azalma sağlanırken, katalitik ozonlamada bu verime 30 dakikada ulaştığı gözlenmiştir. Ozonlama prosesi sonucu UV_{254} 'deki % 80 oranında bozunma 5.31 mg/L ozon dozajı uygulandığında elde edebilirken, ZnO kullanıldığı ozonlama prosesinde aynı verim 2.78 mg/L dozajda elde edebilmektedir. Bu durumda yaklaşık % 50'lik daha az ozon kullanımı ile aynı verime ulaşılmaktadır. Benzer şekilde 400nm'deki absorbans değerinde ZnO kullanıldığı ozonlama prosesinde ilk 30 dk içinde % 80 oranında azalma sağlanırken, bu değer sadece ozonlama prosesinde % 67 oranında kalmıştır. ZnO ilavesi ile görünür renk (VIS_{400}) gideriminde % 13 oranında bir fayda elde edilmiştir.

ZnO ilavesiyle yürütülen ozonlama prosesinde ilk 30 dakikada % 44 olan ÇOK giderme verimi sadece ozonlama prosesinde ancak % 12 olarak elde edilmiştir. Benzer fayda, nano boyuttaki ZnO'ı ozonlama prosesine ilave ederek 2.4.6.-triklorofenol (TCP) organik maddesinin bozunumunu inceleyen Huang ve arkadaşları [2005] yürüttüğü çalışmada izlenmiştir. Araştırmacılar, 10 mg/L katalizör dozunda, 30 dakikada TCP'nin % 99.8 inin giderildiğini saptamışlardır. Katalizörün

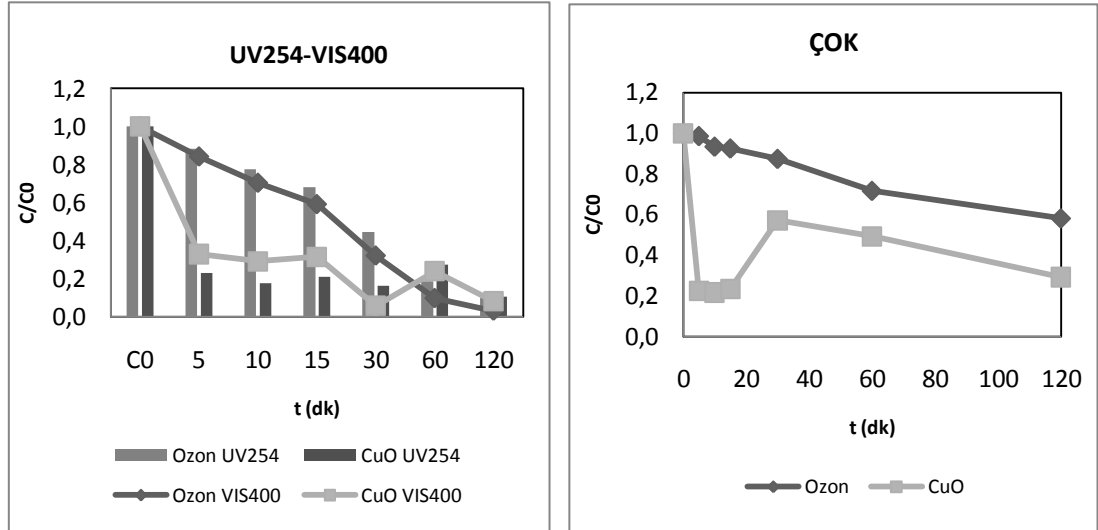
ozonla reaksiyona girip OH radikali tüketimini arttırdığını, diğer yandan ozonun organik maddeyi de parçalayarak çift etki yarattığını öne sürmüşlerdir.

6.3 CuO'ın Hümkik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi

Bakır oksitin katalizör olarak kullanıldığı çalışma, oda sıcaklığında, pH 5.5-5.8 (doğal pH) 'da, 30 L/dk ozon debisinde, 25 ppm'lik hümkik asit çözeltisine 0.25 g/L CuO ilave edilerek yürütülmüştür. Bu şartlar altında sadece ozonlama ve ozon+CuO ile yapılan deneysel çalışmalarda zamana karşı izlenen UV_{254} , VIS_{400} ve ÇOK değerleri C/C_0 olarak normalize edilerek Şekil 6-3'de gösterilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, 1 L reaktör hacmine uygulanan ozon dozu ve birim organik karbonu gidermek için reaktöre beslenen ozon dozu Çizelge 6-3'de verilmiştir.

Çizelge 6-3 CuO İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.

Zaman (dk)	Birim Hacme Uygulanan Ozon Dozu (mg/L)	Birim Organik Karbona Ozon Dozu (gO ₃ /gÇOK)
0	0.086	0.014
1	0.086	0.036
5	0.428	0.473
10	0.855	0.256
15	1.283	0.729
30	2.565	0.822
60	5.130	2.165
120	10.260	2.998



Şekil 6-3 CuO İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.

CuO kullanımıyla yürütülen ozonlama proseslerinde zamana karşı izlenen UV₂₅₄, VIS₄₀₀, ÇOK parametreleri ilk 30 dakikalık reaksiyon süresinde hızlı bir düşüş gösterirken, sonrasında bir miktar artma eğilimi göstermiştir. Bu durum aynı şartlarda yapılan 4 deneyde de izlenmiştir. Giderme verimlerinde artış-azalma şeklinde görülen oynamalar, reaksiyon boyunca hümik madde molekülerinin katalizöre öncesinde adsorbe ve daha sonrasında bir miktar desorbe olduğunu düşündürmüştür. CuO ilavesi ile yürütülen ozonlama prosesinde ilk 10 dakika içerisinde % 80 oranında UV₂₅₄ absorbansında azalma gözlenirken, sadece ozonlamada % 10 seviyesinde kalmaktadır. Ozonlama prosesine CuO ilavesi ile % 70 oranında giderme verimi artışı sağlanmış fakat 10 dk sonrasında değerlerde değişim gözlenmemiştir. VIS₄₀₀ değerleri UV₂₅₄'e benzer bir durum göstermektedir. 1 dakikada her iki proses arasındaki VIS₄₀₀ giderme verimi farkı % 40 oranındadır. Aynı süre için ÇOK giderme grafiği incelendiğinde, sadece ozonlama sonucunda % 7 olan ÇOK değerindeki azalma, CuO ilavesi ile % 80'e ulaşmaktadır.

Ben-Moshe et al. (2009), iki farklı aromatik hidrokarbonu, nano boyutlu bakır oksit kullanarak ileri oksidasyon prosesine tabi tutmuşlardır. 18 dakikanın sonunda her iki organikün tamamının bozulduğu ve bu organiklerin giderim reaksiyonlarının yalancı birinci dereceden kinetikle ifade edildiğini belirlemişlerdir. Literatürde

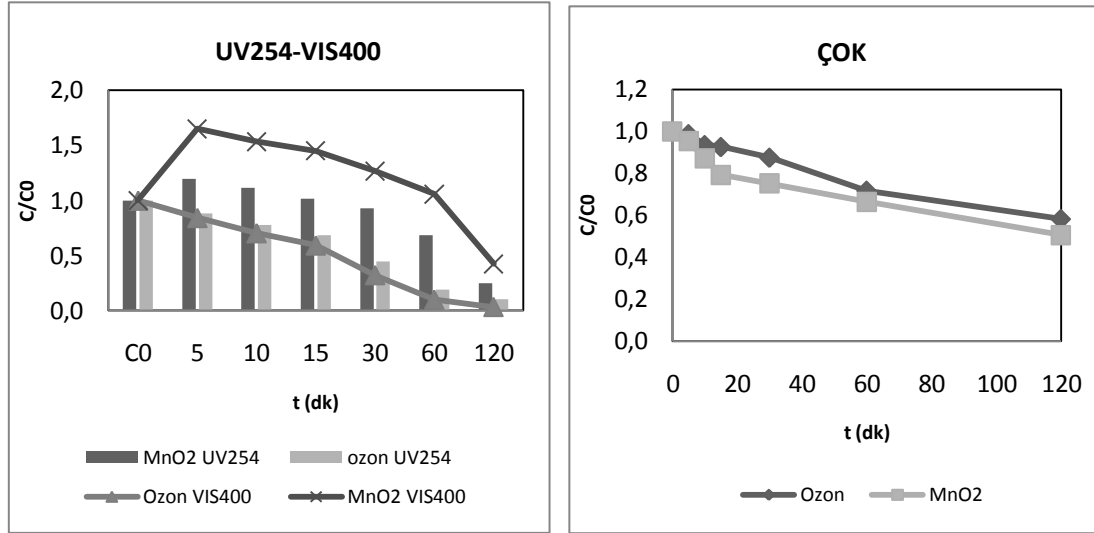
bakıroksitin organik madde degradasyonu üzerine etkisini inceleyen başka bir çalışmaya rastlanmamıştır.

6.4 MnO₂'in Hümkik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi

Mangandioksitin katalizör olarak kullanıldığı çalışma, oda sıcaklığında, doğal pH'da, 30 L/dk ozon debisinde ve 25 ppm'lik hümkik asit çözeltisine 25 g/L katalizör ilave edilerek yürütülmüştür. Bu şartlar altında yürütülen deneysel çalışmalarda zamana karşı izlenen UV₂₅₄, VIS₄₀₀ ve ÇOK değerleri C/C₀ olarak normalize edilerek Şekil 6-4'de verilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, 1 L reaktör hacmine uygulanan ozon dozu ve birim organik karbonu gidermek için reaktöre beslenen ozon dozu Çizelge 6-4'de verilmiştir.

Çizelge 6-4 MnO₂ İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu

Zaman (dk)	Birim Hacme Uygulanan Ozon Dozu (mg/L)	Birim Organik Karbona Ozon Dozu (gO ₃ /gÇOK)
0	0.087	0.013
1	0.087	0.013
5	0.433	0.071
10	0.865	0.162
15	1.298	0.263
30	2.595	0.592
60	5.190	1.430
120	10.380	3.244



Şekil 6-4 MnO₂ İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.

MnO₂ reaktöre ilave edildiği ilk anda UV₂₅₄ ve VIS₄₀₀ değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Bu artış ÇOK değerlerinde gözlenmemiştir. Bu durum, yapılan 4 kontrol deneyinde aynı şekilde olmuştur. MnO₂ siyah renkte olup fotometrik yöntemde ışığı absorbe ettiği ve 254 ve 400 nm deki absorbans değerlerini etkilediği ve bu değerlerin de doğruyu yansıtmadığı düşünülmüştür. Bu katalizör ile aromatiklik ve tayini için başka bir yöntemin uygulanması doğru olacağı kanısına varılmıştır.

Katalitik ozonlama prosesinin başlatılması ile izlenen parametrelerde herhangi bir düşüş gözlenmemiştir. Ozonlama prosesi ile % 84 oranında olan UV₂₅₄ giderme verimi, % 74 oranına, % 96 olan VIS₄₀₀ giderme verimi % 57 oranına kadar düşmüştür. ÇOK giderimi ise sadece ozonlama ile aynı seviyede kalmıştır. Bu olumsuz durum literatürde MnO₂ ile yürütülen katalitik ozonlama çalışmalarında da gözlenmiştir. MnO₂'nin sıfır yük noktası pH değerinin (pHpzc), 2.8-4 gibi düşük bir değere sahip olması deneylerin gerçekleştirildiği pH değerinde (doğal pH) yüzey yükünün negatif yüklü davranışı nedeniyle MnO₂'nin adsorpsiyon özelliğini yitirmiş olmasına neden olabilir. Bu durum elde edilen verimliliği olumsuz olarak etkilemekte ve hatta tek başına ozonlamayı daha verimli kılmaktadır. Literatürde benzer çalışmalarda da MnO₂'nin pH değişimlerinde verimsiz olmasına dair bulgular mevcuttur.

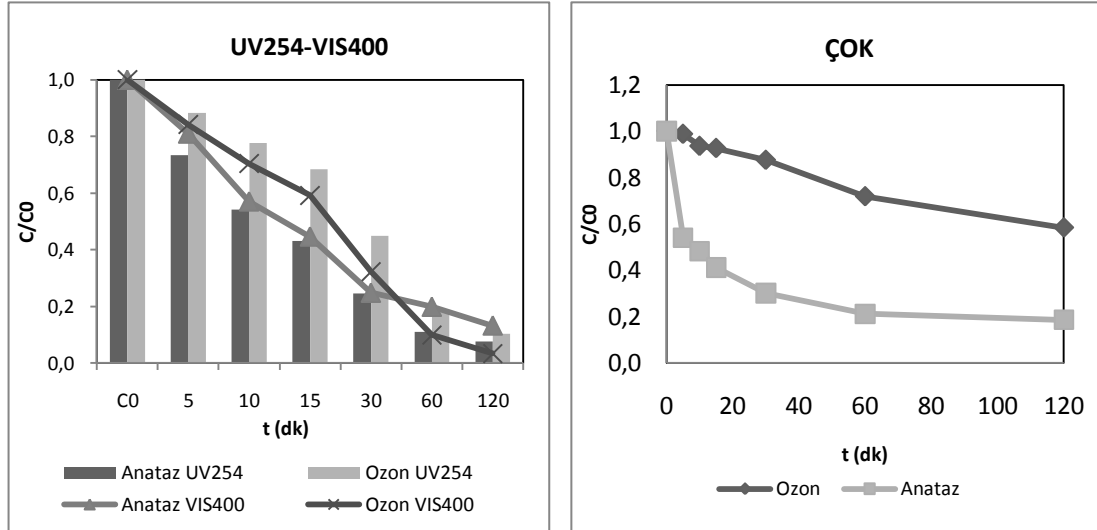
Andreozzi ve ark. [1998], pürivik asidi ozonlama işleminde kullanarak Mn ve MnO_2 kullanarak yaptıkları katalitik ozonlama işlemlerinden elde ettikleri sonuçları karşılaştırmışlar ve pH 2-4'e düştükçe pürivik asit bozunumunun MnO_2 ile arttığını tespit etmişlerdir. Bu sonucu MnO_2 'nin asidik şartlarda oldukça iyi çözünmesine dayandırmışlardır. MnO_2 'in katalizör olarak kullanıldığı bir diğer çalışmada [Tong et al., 2003] sülfosalisilik asit (SSal) ve propiyonik asit (PPA) giderimi incelenmiştir. Katalizör ilavesi ile SSal'in TOK giderme veriminde artış gözlenmiştir. Aynı testler pH 6.8 'de yürütüldüğünde SSal, TOK ve KOI gideriminde MnO_2 ilavesinin etkisi görülmemiştir.

6.5 Anatazin Hümkik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi

Anatazin katalizör olarak kullanıldığı çalışma, oda sıcaklığında, doğal pH'da, 30 L/dk ozon debisinde 25 ppm'lik hümkik asit çözeltisine katalizör olarak 0.25 g/L anataz TiO_2 ilave edilerek yürütülmüştür. Bu şartlar altında yürütülen deneysel çalışmalarda zamana karşı izlenen UV_{254} , VIS_{400} ve ÇOK değerleri C/C_0 olarak normalize edilerek Şekil 6-5'de gösterilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, 1 L reaktör hacmine uygulanan ozon dozu ve birim organik karbonu gidermek için reaktöre beslenen ozon dozu Çizelge 6-5'de verilmiştir.

Çizelge 6-5 Anataz İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.

Zaman (dk)	Birim Hacme Uygulanan Ozon Dozu (mg/L)	Birim Organik Karbona Ozon Dozu (gO ₃ /gÇOK)
0	0.090	0.016
1	0.090	0.021
5	0.448	0.110
10	0.895	0.281
15	1.343	0.547
30	2.685	1.444
60	5.370	2.790
120	10.740	5.565



Şekil 6-5 Anataz İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.

Şekil.6-5’de görüldüğü gibi anataz ilavesi ile ozonlama prosesinde VIS₄₀₀ ve UV₂₅₄ değerleri reaksiyon başlangıcından itibaren azalmaya başlamıştır. UV₂₅₄ değerlerindeki azalma, UV bölgesindeki suyun aromatik yani hidrofobik yapısının azaldığını gösterirken, VIS₄₀₀ değerlerindeki azalma görünür bölgedeki rengin giderildiğini göstermektedir. Sadece ozonlama prosesinde 120 dakikalık reaksiyon sonucu elde edilen % 89 oranındaki UV₂₅₄ giderme verimine, anataz ilavesi ile yürütülen ozonlama prosesinde ilk 60 dakikada ulaşılmıştır. Tam olarak yarı sürede aynı giderme verimine ulaşılması, harcanacak ozon miktarı ve çalışma süresi açısından ekonomik bir fayda sağlar.

400nm'deki absorbans değerlerinde anataz kullanıldığı ozonlama prosesinde ilk 15 dk içinde % 55 oranında azalma sağlanırken, sadece ozonlamada % 40 oranında bir azalma sağlanabilmektedir. Bu durumda anataz TiO₂ ilavesi ile görünür renk (VIS₄₀₀) gideriminde % 15 oranında daha fazla verim sağlandığı görülmektedir.

Anataz ilavesiyle yürütülen ozonlama prosesinde ilk 30 dakikada % 70 oranında organik madde bozunumu gerçekleşirken, sadece ozonlama prosesinde bu verim ancak % 13 oranında kalmaktadır. Reaksiyona başladıktan 60 dakika sonra ise

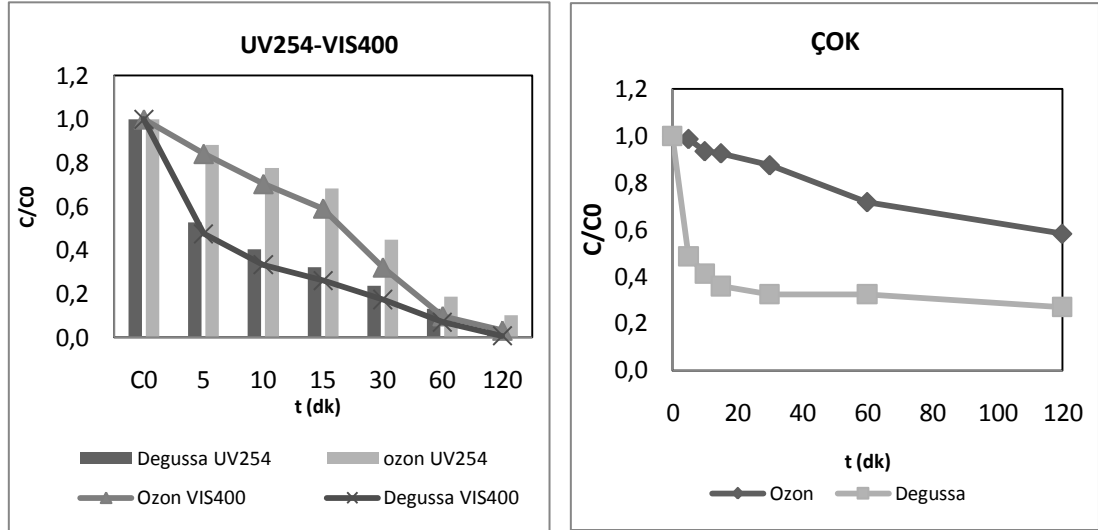
sadece ozonlama prosesinde % 28 verime ulaşılabilirken, anataz ilaveli ozonlama prosesinde verim % 79'a çıkmıştır. Mevcut ozon prosesine 0.25 g/L anataz ilavesi ile 60 dakika sonunda % 51 fazladan organik madde giderimi sağlanabilmektedir. Beltran ve ark. [2002], anataz TiO_2 kullanarak oksalik asit gidermeye çalıştıkları deneyleri sonucunda, oksalik asit bozunumunun katalizör yüzeyinde meydana gelen ozon bozunumuyla ortaya çıkan serbest radikaller tarafından gerçekleştiğini açıklamışlardır.

6.6 P-25 TiO_2 'in Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi

P-25 TiO_2 'in katalizör olarak kullanıldığı çalışma, oda sıcaklığında, doğal pH'da, 30 L/dk ozon debisinde 25 ppm'lik hümik asit çözeltisine 0.25 g/L P-25 TiO_2 (ticari bir TiO_2 marka) katalizör olarak ilave edilerek yürütülmüştür. Bu şartlar altında yürütülen deneysel çalışmalarda zamana karşı izlenen UV_{254} , VIS_{400} ve ÇOK değerleri C/C_0 olarak normalize edilerek Şekil 6-6'de gösterilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, 1 L reaktör hacmine uygulanan ozon dozu ve birim organik karbonu gidermek için reaktöre beslenen ozon dozu Çizelge 6-6'de verilmiştir.

Çizelge 6-6 P-25 TiO_2 İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.

Zaman (dk)	Birim Hacme Uygulanan Ozon Dozu (mg/L)	Birim Organik Karbona Ozon Dozu (gO ₃ /gÇOK)
0	0.096	0.016
1	0.096	0.025
5	0.480	0.166
10	0.960	0.416
15	1.440	0.424
30	2.880	1.263
60	5.760	2.560
120	11.520	6.857



Şekil 6-6 P-25 TiO₂ İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.

Şekil 6-6'da görüldüğü gibi P-25 TiO₂ ilavesi ile gerçekleşen ozonlama prosesinde ilk 30 dakikada UV₂₅₄ absorbans değerinde % 76 oranında azalma sağlanırken, aynı sürede sadece ozonlamanın yapılması durumunda % 55'e düştüğü gözlenmiştir. 400 nm'deki absorbans değerlerinde P-25 TiO₂ kullanıldığı ozonlama prosesinde ilk 30 dk içinde % 82 azalma sağlanırken, sadece ozonlamada % 68 oranında bir azalma sağlanabilmektedir. Bu durumda P-25 TiO₂ ilavesi ile görünür renk (VIS₄₀₀) gideriminde % 14 daha fazla verim sağlandığı görülmektedir. 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ölçülen VIS₄₀₀ değerinin sıfır değerine çok yakın olduğunu göz önüne alarak bu suyun artık renk içermediğini söyleyebiliriz.

P-25 TiO₂'in ozon ile birlikte kullanılması durumunda 120 dakika reaksiyon süresince her üç parametre bazında oldukça olumlu sonuçlar vermiştir. Sadece ozonlamada UV₂₅₄, VIS₄₀₀ ve ÇOK giderme verimleri sırasıyla % 89, % 96, % 41 iken P-25 TiO₂ ile bu değerler % 96, % 99 ve % 74'e ulaşmıştır. 120 dakika reaksiyon süresi sonunda elde edilen % 74 toplam ÇOK giderme veriminin, % 67'si ilk 30 dakikada, % 7'si ise ikinci 30 dakikada sağlanmıştır. Bu nedenle yeterli giderimi sağlamak için, P-25 TiO₂ ilaveli ozonlama prosesinin 30 dakikalık reaksiyon süresiyle uygulanması yeterlidir. Bu süre için uygulanan ozon dozu 2.34 mg/L iken, aynı sürede sadece ozonlamada 2.66 mg/L ozon dozu uygulanmış, % 54 oranında daha fazla çözünmüş organik karbon giderme verimi sağlanmıştır.

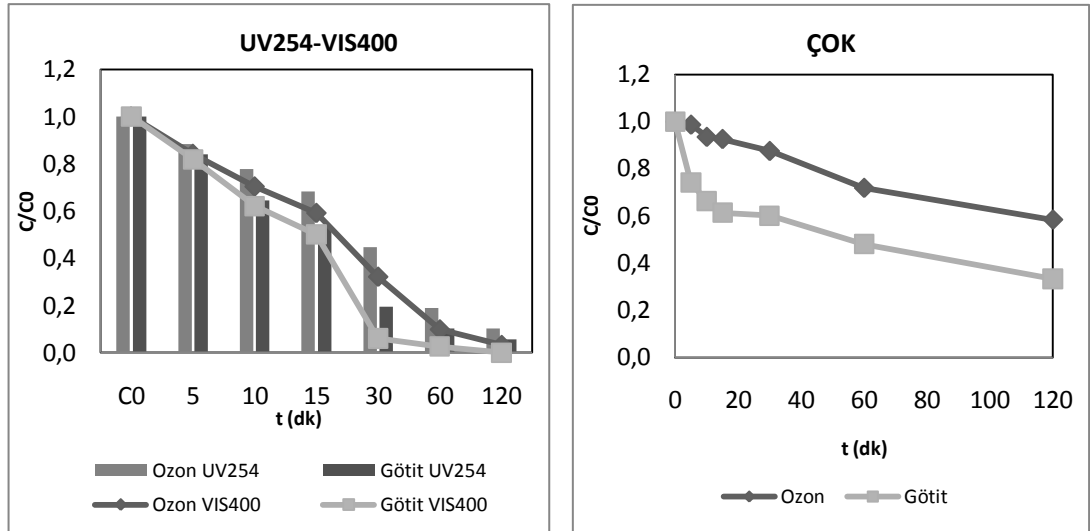
P-25 TiO₂ ile yapılan ozonlamada benzer başarılı sonuç Kerç ve ark, [2003a]'nın hümik asitin ozonlanması çalışmasında gözlenmiştir. Araştırmacılar P-25 TiO₂ katalizör olarak kullanmışlar ve sonuçları UV₂₅₄, Color₄₃₆, UV₂₈₀ değerlerini tespit ederek değerlendirmişlerdir. Hümik asit degradasyonunun yalancı 1.dereceden kinetik ile ifade edildiği çalışmada, dört farklı ozon dozunda deneyleri tekrarlamışlardır. Ozon dozu arttıkça UV₂₅₄ ve Color₄₃₆ absorbans değerleri azalmıştır. Bu başarılı sonuçların hümik asit makromolekülerinin içeriğinde aromatik halkaların ozon tarafından kırılmasından ileri geldiğini savunmuşlardır.

6.7 Götitin Hümik Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi

Götitin katalizör olarak kullanıldığı çalışma, oda sıcaklığında, doğal pH'da, 30 L/Dk ozon dozunda 25 ppm'lik hümik asit çözeltisine 0.25 g/L katalizör ilave edilerek yürütülmüştür. Bu şartlar altında yürütülen deneysel çalışmalarda zamana karşı izlenen UV₂₅₄, VIS₄₀₀ ve ÇOK değerleri C/C₀ olarak normalize edilerek Şekil 6-7'de gösterilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, 1 L reaktör hacmine uygulanan ozon dozu ve birim organik karbonu gidermek için reaktöre beslenen ozon dozu Çizelge 6-7'de verilmiştir.

Çizelge 6-7 Götit İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.

Zaman (dk)	Birim Hacme Uygulanan Ozon Dozu (mg/L)	Birim Organik Karbona Ozon Dozu (gO ₃ /gÇOK)
0	0.094	0.016
1	0.094	0.017
5	0.468	0.090
10	0.935	0.196
15	1.403	0.311
30	2.805	0.778
60	5.610	1.868
120	11.220	5.050



Şekil 6-7 Götite İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümk Asit Bozunumu.

Şekil 6-7’de görüldüğü gibi götite ilavesi ile ozonlama prosesinde ilk 30 dakikada % 81 oranında UV_{254} absorbans değerinde azalma sağlanırken, sadece ozonlamada bu durumun % 55 olduğu belirlenmiştir. UV_{254} absorbans değeri sudaki aromatik yapıyı ifade eder ve sudaki UV_{254} değerinin yüksek olması aromatik yapının oldukça fazla olduğunun göstergesidir. Ozonlama prosesine 0.25 g/L götite ekleyerek aynı sürede % 31 daha fazla aromatik yapının bozulmasını sağlamak mümkün olmaktadır. Benzer şekilde 400 nm'deki absorbans değerlerinde götite ilaveli ozonlama prosesinde ilk 30 dk içinde % 94 azalma sağlanırken, sadece ozonlamada % 68 oranında bir azalma sağlanabilmektedir. Bu durumda götite ilavesi ile görünür renk (VIS_{400}) gideriminde % 32 daha fazla verim sağlandığı görülmektedir.

30 dakika ozonlama sonucunda çözünmüş organik karbondaki % 13 oranında bozunmayı sağlamak için 2.66 mg/L ozon dozajı uygulanması gerekirken, götiten kullanıldığı ozonlama prosesinde ilk 30 dakikada ise % 40 oranındaki verim, 2.28 mg/L ozon dozajında elde edebilmektedir. Daha az ozon dozajı ile % 27 daha yüksek organik madde giderimi sağlanabilmektedir. Benzer başarılı sonuç, götiten katalizör olarak kullanıldığı başka bir çalışmada tespit edilmiştir. Park ve ark. [2004], doğal bir su ortamından izole ettikleri DOM içerikli suyu ozonlayarak, giderme verimlerini ÇOK değerlerini izleyerek ifade etmişlerdir. ÇOK değeri, 40 dk’lık ozonlama sonunda % 31 azalırken, katalitik ozonlama sonucunda % 54 azalmıştır.

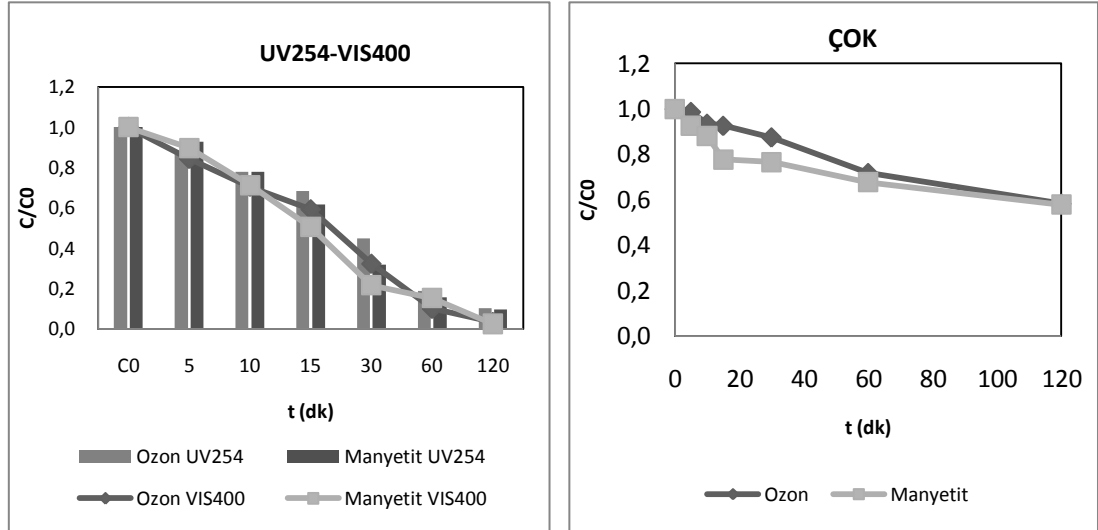
Bunun sebebinin götitin ozon moleküllerini OH radikallerine dönüştürmek için reaksiyona girmesi ve böylece sadece ozonlamada elde edilemeyen daha güçlü oksidantların oluştuğu şeklinde ifade edilmiştir.

6.8 Manyetitin Hümk Asit Bozunumu Üzerindeki Etkisi

Manyetitin katalizör olarak kullanıldığı çalışma, oda sıcaklığında, doğal pH’da, 30 L/dk ozon debisinde 25 ppm’lik hümk asit çözeltisine 0.25 g/L katalizör ilave edilerek yürütülmüştür. Bu şartlar altında yürütülen deneysel çalışmalarda zamana karşı izlenen UV_{254} , VIS_{400} ve ÇOK değerleri C/C_0 olarak normalize edilerek Şekil 6-8’de gösterilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, 1 L reaktör hacmine uygulanan ozon dozu ve birim organik karbonu gidermek için reaktöre beslenen ozon dozu Çizelge 6-8’de verilmiştir.

Çizelge 6-8 Manyetit İlaveli Ozonlama Prosesi Boyunca Reaktöre Beslenen Ozon Dozu.

Zaman (dk)	Birim Hacme Uygulanan Ozon Dozu (mg/L)	Birim Organik Karbona Ozon Dozu (gO ₃ /gÇOK)
0	0.084	0.013
1	0.084	0.013
5	0.420	0.083
10	0.840	0.181
15	1.260	0.304
30	2.520	0.813
60	5.040	1.428
120	10.080	4.218



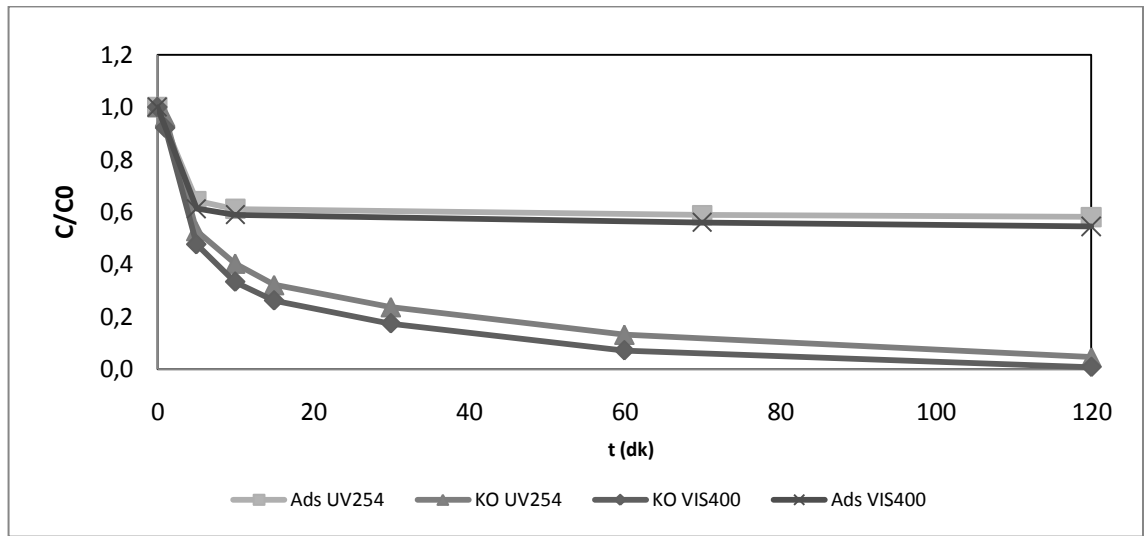
Şekil 6-8 Manyetit İlavesiyle Ozonlama Prosesi Sonucu Hümik Asit Bozunumu.

Manyetit ilave edilerek yürütülen proste giderme verimleri her üç parametre bazında sadece ozonlama proses verimine yakın değerler gösterdiği Şekil 6.8'den görülmektedir. Verimlerdeki sadece % 1'lik artışın, reaktörün işletme şartlarının manyetitin yapısıyla uygun düşmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Manyetik karışım için kullanılan balığın etrafında yoğunlaşan manyetit, reaktör içerisinde homojen olarak dağılamamıştır. Bu deney sisteminde plastik pedallı mekanik karıştırıcı kullanarak manyetit varlığının etkisinin incelenmesi gereklidir. Bu nedenle mevcut deney sisteminde elde edilen sonuçlar gerçeği tam yansıtmamaktadır.

6.9 Adsorpsiyon

Katalitik ozonlamada önemli olan adsorpsiyonun etkisinin belirlenmesi için yürütülen bu adımda, en uygun katalizör olarak belirlenen P-25 TiO₂ ile adsorpsiyon kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Deney sonuçları doğal organik maddenin göstergesi olan UV₂₅₄, VIS₄₀₀ ve ÇOK parametreleri ile değerlendirilmiştir. İzoterm çalışmalarını sürdürmek için gereken sürenin tespit edilmesi amacıyla yapılan kinetik çalışmaları 0 dk, 5 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk, 60 dk, 120 dk, 180 dk, 318 dk, 420 dk, 960 dk, 1200 dk, 1320 dk, 1440 dk süreleri boyunca kesikli tam karışimli sistemde

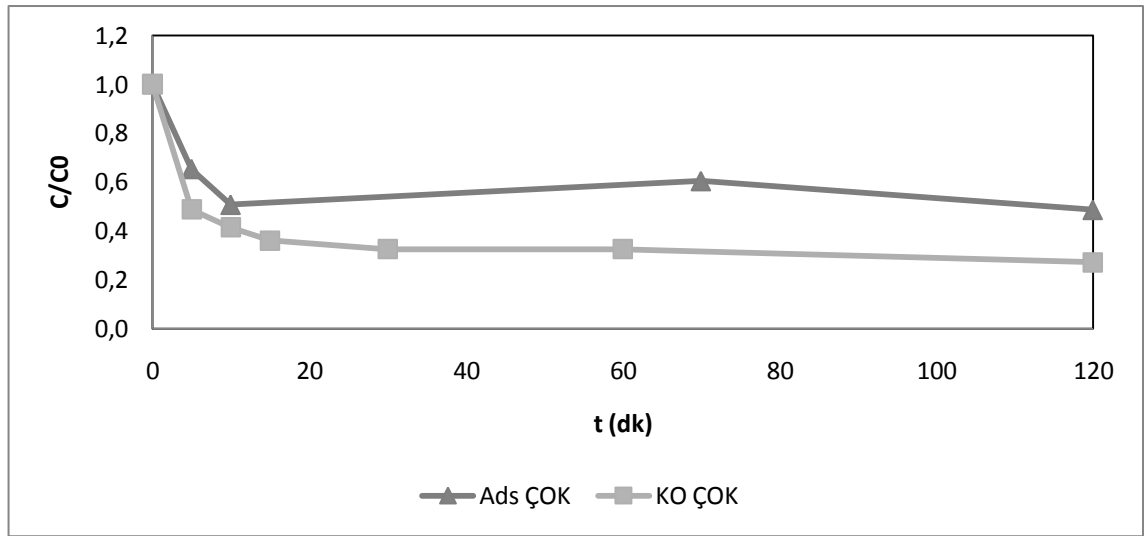
gerçekleştirilmiştir. Tüm parametreler göz önünde alınarak izoterm çalışmaları için gerekli süre 6 saat olarak tespit edilmiştir. 6 saat sonundaki UV_{254} giderimi % 41 iken, VIS_{400} giderimi % 47, ÇOK giderimi ise % 56 olarak belirlenmiştir. Bu süre zarfından sonra giderim verimlerinde belirgin bir artış gözlenmemiştir. Katalitik ozonlamanın adımlarından biri olan adsorpsiyonun, reaksiyonlardaki etkisini görebilmek amacıyla, katalitik ozonlama çalışma süresine tekabül eden 0-2 saat aralığına ait giderme verimi eğrileri, aynı süre zarfındaki adsorpsiyon prosesi ile karşılaştırılmak üzere Şekil 6-9, Şekil 6-10 ve Şekil 6-11’de verilmiştir.



Şekil 6-9 Adsorpsiyon ve Katalitik Ozonlama ile UV_{254} ve VIS_{400} Giderme Verimleri Karşılaştırması.

Aynı konsantrasyon ve aynı katalizör dozu (0.25 g/L) uygulaması ile gerçekleştirilen iki farklı prosenin UV_{254} ve VIS_{400} giderme verimleri Şekil 6-9’da gösterildiği gibidir. Burada amaç adsorpsiyonun, katalitik ozonlama prosesinin yüksek giderme verimindeki payını tespit etmek üzere yaklaşım geliştirmektir. Katalitik ozonlama mekanizmasını oluşturan adsorpsiyon ve oksidasyon, katalizör yüzey alanı, hümitik asit molekülleri, ozon ve ozonun bozunumundan oluşan serbest radikaller arasında gerçekleşmektedir. Çok hızlı ve aynı anda gerçekleşen bu adımlar sonunda organikler parçalanır. Hümitik asit moleküllerinin katalizör yüzeyine tutunma eğiliminin tespit edilmesi, sözü geçen adımlardan hangisinin baskın olduğu yönünde fikir verebilir. Buna dayanarak, Şekil 6-9 incelendiğinde, 60 dakika

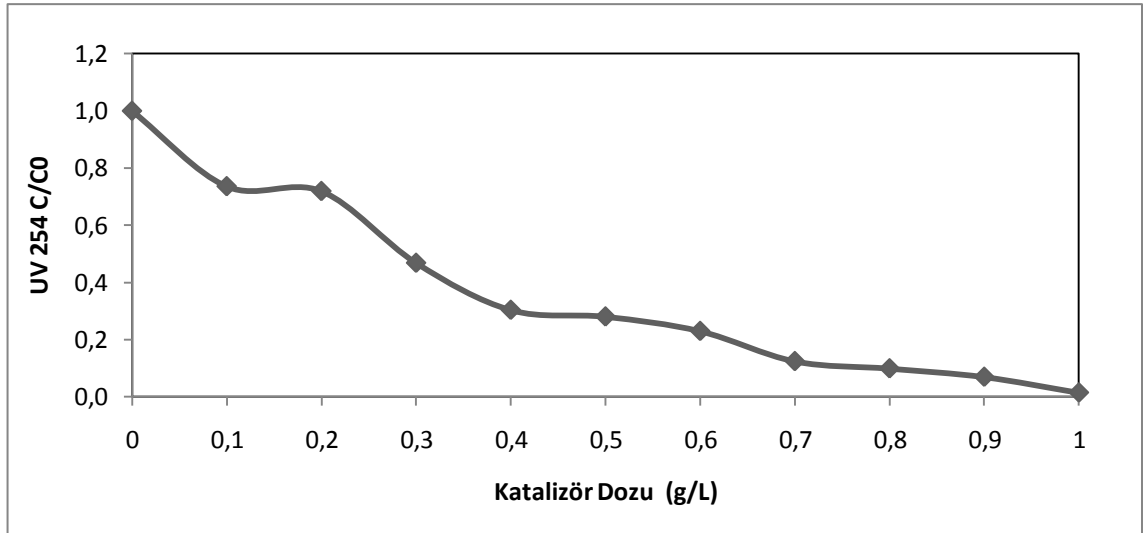
reaksiyon süresinde katalitik ozonlama ile yaklaşık % 90 oranında UV_{254} giderme verimi elde edilebilirken, bu oran adsorpsiyon için ancak ancak % 30 dur. Bu durumda, P-25 TiO_2 ile hümik asit molekülleri arasında gerçekleşen adsorpsiyonun katalitik ozonlama prosesinde kısmen etkisi olduğu söylenebilir. Fakat ozonun ve serbest radikallerin, giderimi sağlayan ana unsurlar olduğu % 60 oranındaki farktan anlaşılabilmektedir. VIS_{400} için de benzer durum geçerlidir.



Şekil 6-10 Adsorpsiyon ve Katalitik Ozonlama ile ÇOK Giderme Verimleri Karşılaştırması.

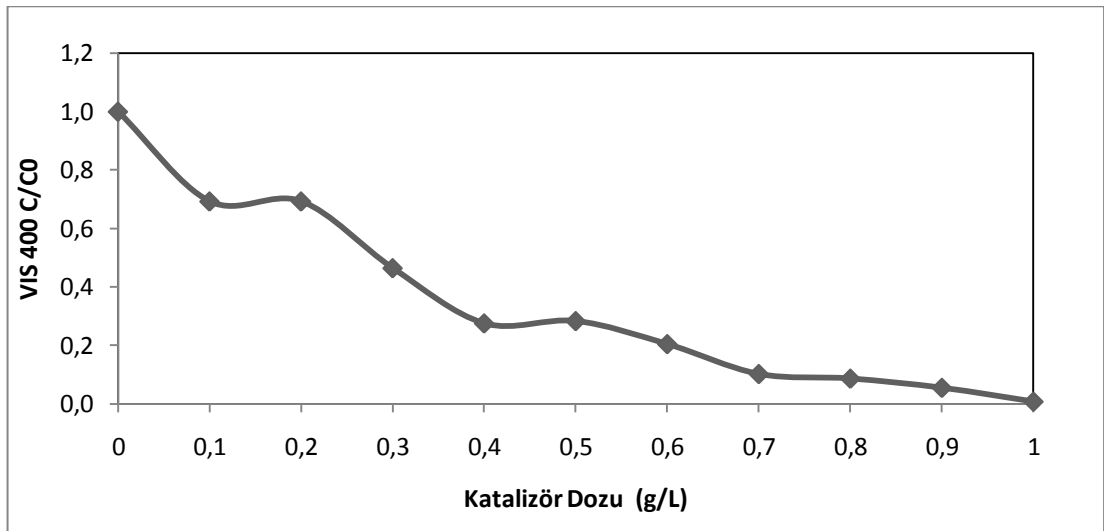
Şekil 6-10'dan görüleceği gibi 60 dakikalık reaksiyon süreleri incelendiğinde adsorpsiyon prosesinde yaklaşık % 40 olan ÇOK giderme verimi katalitik ozonlama prosesinde % 60 oranında tespit edilmiştir. Adsorpsiyon prosesiyle ortamdaki bir kısım fonksiyonel grupların katalizöre kolayca tutunduğu, bir kısmının ise giderilemeyen tarafta kaldığı düşünülmektedir. Katalitik ozonlama prosesi ile % 20 civarında daha fazla ÇOK'un ortamdaki uzaklaştırıldığı söylenebilir.

İzoterm çalışmaları için 0.1-0.2-0.3-0.4-0.5-0.6-0.7-0.8-0.9-1 g/L katalizör miktarları kullanılmış ve zamana karşı C/C_0 konsantrasyon değişim grafikleri UV_{254} için Şekil 6-11'de, VIS_{400} için Şekil 6-12'de ve ÇOK için verimlerinin Şekil 6-13'de elde edilmiştir.



Şekil 6-11 Farklı Dozlardaki P-25 TiO₂'in UV₂₅₄ Adsorpsiyonu.

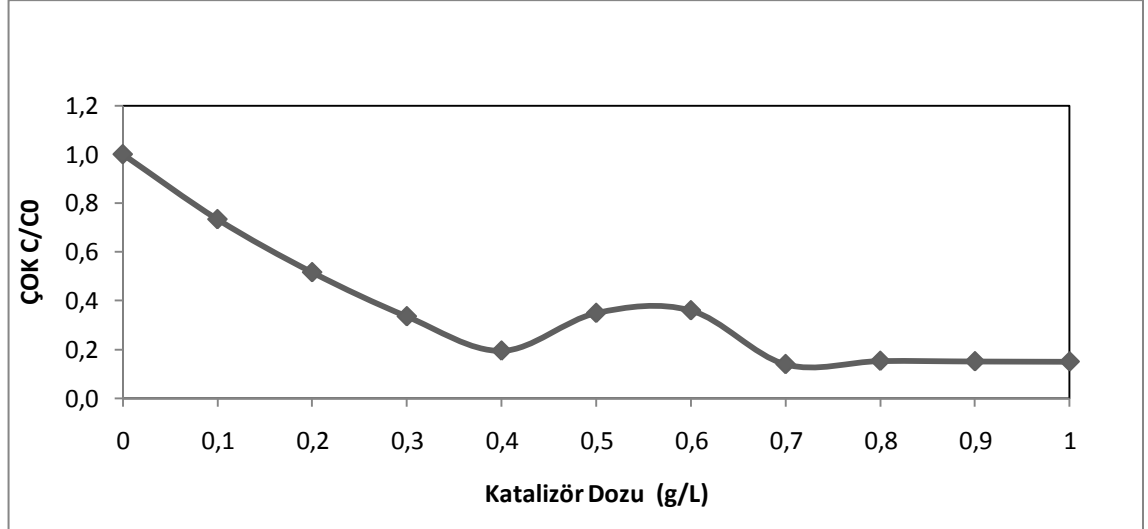
Şekil 6-11'den de görüldüğü üzere, 6 saatlik reaksiyon süresi boyunca ortamdaki aromatikliği gösteren UV₂₅₄ giderimi TiO₂ dozu arttıkça artmaktadır. 1 g/L katalizör miktarında giderim verimi % 100'e yakındır.



Şekil 6-12. Farklı Dozlardaki P-25 TiO₂'in VIS₄₀₀ Adsorpsiyonu.

Şekil 6-12'de P-25 TiO₂'in farklı miktarlarda kullanıldığı 6 saatlik adsorpsiyon süresi sonunda ortamda bulunan rengin giderimi görülmektedir. VIS400

giderimi UV254 giderimi ile paralellik göstermektedir. Katalizör miktarı arttıkça hümik asitin adsorpsiyon yoluyla giderim veriminde artış gözlenmiştir.



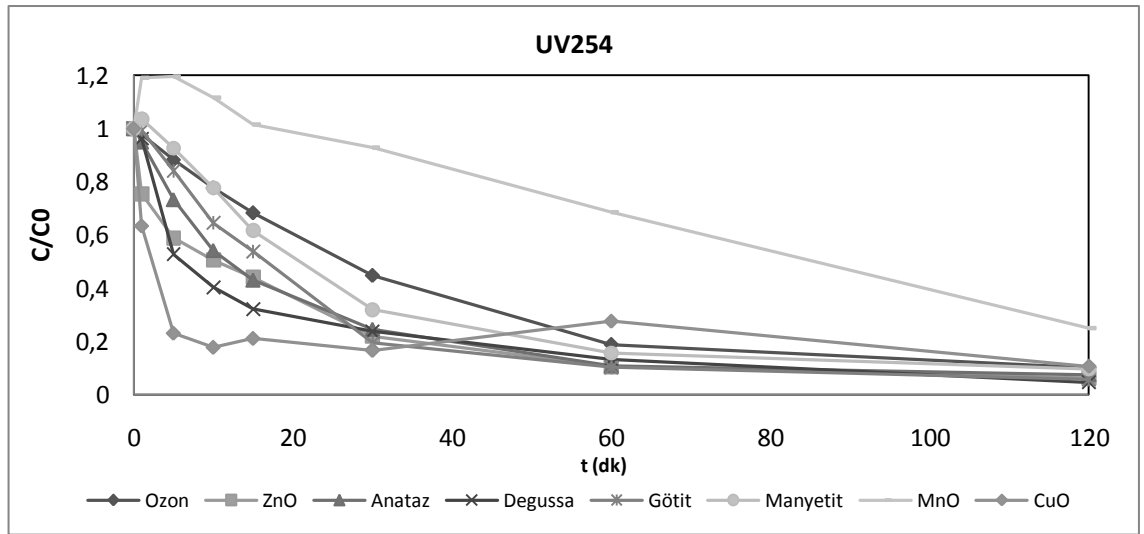
Şekil 6-13 Farklı Dozlardaki P-25 TiO₂'in ÇOK Adsorpsiyonu.

Sularda 0,45 µm'den geçen bileşikler olarak tanımlanan çözünmüş organik karbonun farklı dozlardaki P-25 TiO₂ yüzeyinde adsorpsiyonu Şekil 6-13'de görülmektedir. En yüksek organik madde giderme verimi 1 g/L katalizör miktarı uygulamasında, % 85 oranında elde edilmiştir.

6.10 Katalizörlerin Karşılaştırılması

Aynı çalışma koşulları altında yürütülen deneysel çalışmaların sonuçları hümik asit çözeltisindeki aromatik yapının göstergesi olarak kabul edilen UV₂₅₄, görünür rengi temsil eden VIS₄₀₀ ve çözünmüş organik karbon (ÇOK) parametreleri dikkate alınarak karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, öncelikle sadece ozonlama, daha sonra ayrı ayrı mangandioksit, çinko oksit, bakır oksit, titanyum dioksit (P-25 TiO₂ ve anataz), götit ve magnetit metaloksitlerinin katalizör olarak kullanımıyla gerçekleştirilen ozonlama olmak üzere 2 adımda yürütülmüştür. Deneyler süresince belirli zaman periyotlarında alınan numunelerin ölçümleri yapılmış, sonuçlar

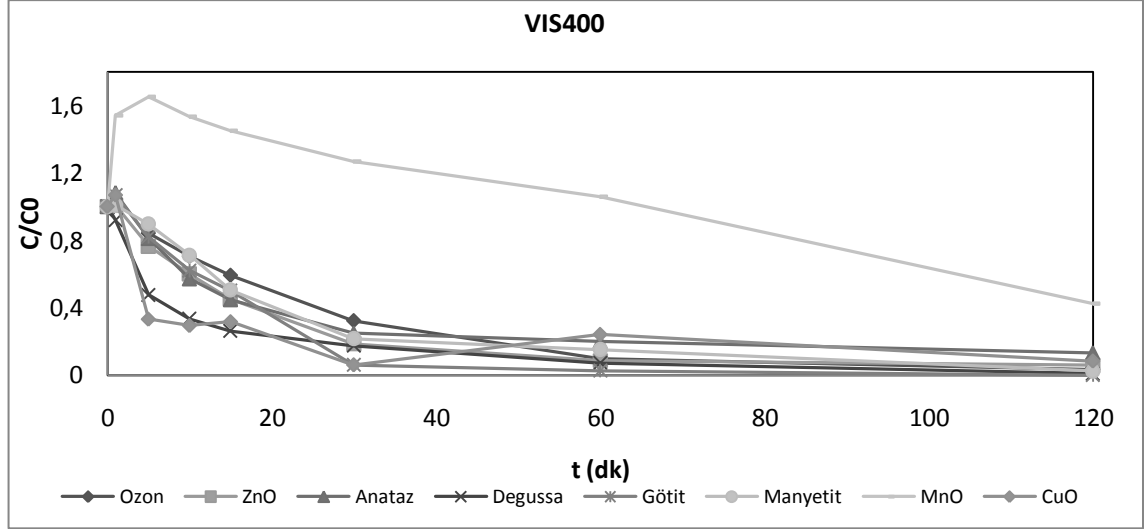
reaksiyon süresine karşı izlenen C/C_0 değerleri çizilerek ifade edilmiştir. Tüm katalizörlerle yapılan deney verilerinin karşılaştırılmalı olarak verildiği grafikler incelenerek ve reaksiyon şartları göz önünde bulunarak elde edilen yaklaşımla en yüksek giderimi sağlayan katalizörler belirlenmeye çalışılmıştır. Ozonlamaya ve katalitik ozonlamaya ait deneylerden elde edilen UV_{254} verilerinin oluşturduğu grafik Şekil 6-14'te verilmiştir.



Şekil 6-14 Tüm Katalizörlerin UV_{254} Giderme Verimleri.

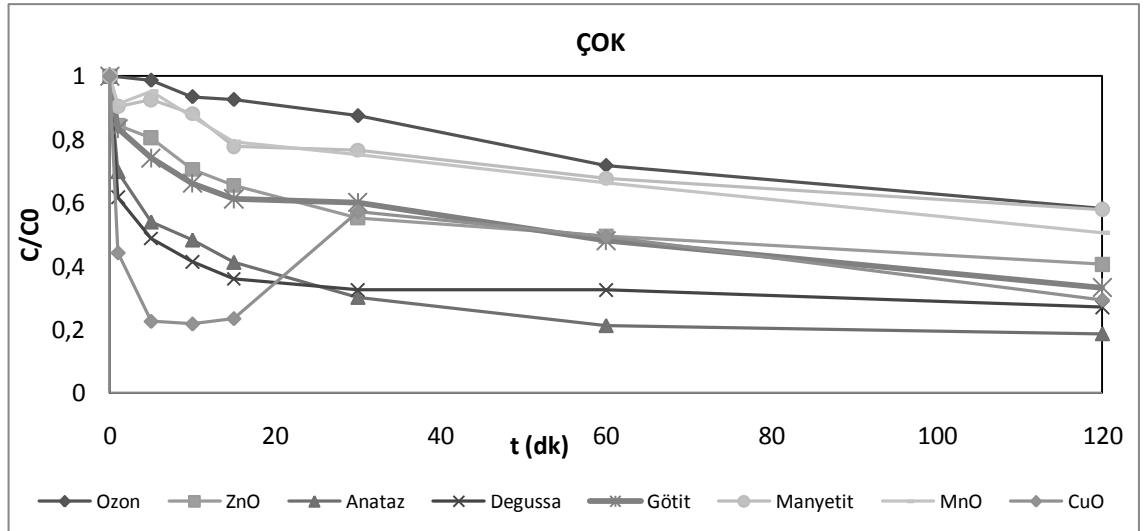
UV_{254} giderme verimleri incelendiğinde, MnO_2 hariç tüm katalizörler uygulamalarında, sadece ozonlamanın uygulandığı prosese göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. MnO_2 'in için uygun olan pH aralığından farklı bir pH aralığında yürütülen çalışmada, katalizör adsorpsiyon etkisini kaybetmiş, bu durumda olumsuz verim garfı ortaya çıkmıştır. Manyetitin manyetik özelliğinden dolayı, reaksiyon süresince karıştırma işleminde kullanılan balığın etrafında toplanması sonucu elverişli çalışma ortamı oluşmamıştır. Manyetik karıştırıcının sonuçları etkilediği ve bu durumda reaksiyonun sağlıklı yürütülmesine engel olduğu düşünülmektedir. MnO_2 ve manyetit hariç diğer tüm katalizörlerin reaksiyon süresinin 15. dakikasında UV_{254} giderme verimleri karşılaştırıldığında, CuO % 79, P-25 TiO_2 % 68, Anataz TiO_2 % 57, ZnO % 57, oranında UV_{254} değerlerinde düşme sağlamıştır. Bu durumda verimlilik sıralamasının $CuO > P-25 TiO_2 > Anataz TiO_2$

> ZnO > Götüt olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresi uzadıkça $UV_{254} C/C_0$ değerleri birbirine yaklaşmakta ve belirgin bir ayırım görülmemektedir.



Şekil 6-15 Tüm Katalizörlerin VIS_{400} Giderme Verimleri.

Ozonlama ve katalitik ozonlama proseslerinin $VIS_{400} C/C_0$ bazında karşılaştırılması durumunda, ilk 15 dakikada CuO ve P-25 TiO_2 öne çıkarken reaksiyon ilerledikçe sonuçların birbirine yakınlık gösterdiği Şekil 6-15'den izlenebilmektedir. 120 dakika reaksiyon süresi sonunda P-25 TiO_2 % 99 oranında giderim verimi sağlayarak görünür bölgedeki rengin gideriminde en etkili katalizör olmuştur. MnO_2 'in olumsuz etkisi VIS_{400} değerinde de açıkça görülmektedir.



Şekil 6-16 Tüm Katalizörlerin ÇOK Giderme Verimleri.

CuO, ZnO, MnO₂, TiO₂ (P-25 TiO₂ ve anataz), manyetit ve götite katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen ozonlama proseslerinde, sadece ozonlamadaki çalışma şartları sabit tutulmuş; 25 mg/L konsantrasyonundaki hümik maddenin, aynı ozon dozu, karışım hızı ve katalizör dozuyla giderimi incelenmiştir. Ölçülen parametrelerden çözünmüş organik karbon değerlerindeki değişimler incelendiğinde en uygun katalizörler TiO₂ (anataz ve P-25 TiO₂) ile CuO söylenebilir. Ancak CuO kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçlarının değişken olması, deneyin tekrarlanması gerekliliğini yaratmıştır. CuO'nun zamana karşı değişken giderim verimleri, tekrarlanan tüm deneylerde gözlenmiştir. CuO, 120 dk'nın sonunda % 70 oranında ÇOK giderimi sağlarken, P-25 TiO₂ % 72 ve anataz % 81 verime ulaşmıştır.

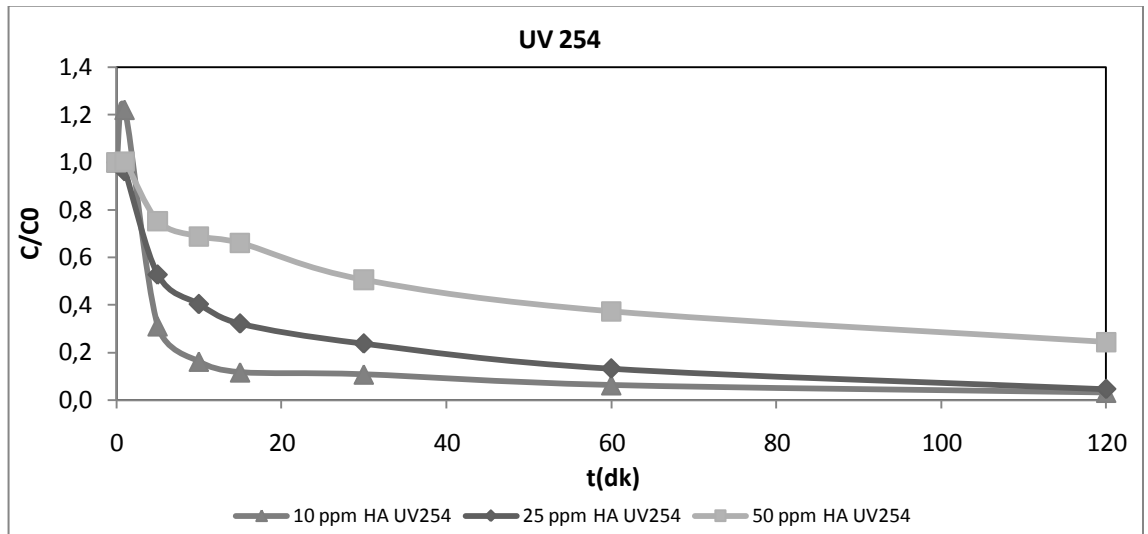
6.11 Belirlenen Katalizör ile Farklı Çalışma Şartları

UV₂₅₄ ve VIS₄₀₀'de gideriminde gösterdiği başarılı sonuçlardan dolayı P-25 TiO₂ incelenen katalizörler içinde hümik asit bozunumu için en uygun katalizör olarak seçilmiştir. Literatürde fotokatalitik proseslerde [Kerc et al., 2003a; Uyguner and Bekbolet, 2008; Yiğit, 2008] hümik asit gidermede verimli sonuçlar elde eden P-25 TiO₂ katalitik ozonlamada da kullanılabilir etkili bir katalizör olmuştur. Bu

kapsamda seçilen P-25 TiO₂'in ozonlama prosesinde kullanımı durumunda farklı hümik asit konsantrasyonu, farklı P-25 TiO₂ dozları ve farklı pH'larda deneyler yapılmış, gösterdiği davranış izlenmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmeye çalışılmıştır.

6.11.1 Farklı Hümik Asit Konsantrasyonları

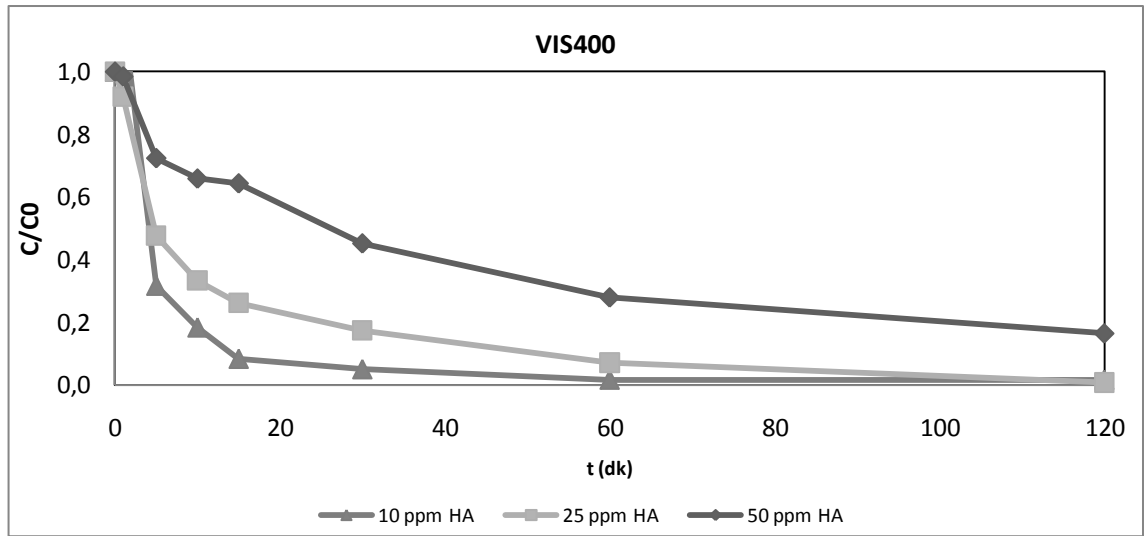
25 ppm hümik asit konsantrasyonu ile yürütülen deney çalışması aynı şartlar altında; oda sıcaklığında, doğal pH'da, 30 L/dk ozon dozunda 10 ppm ve 50 ppm konsantrasyonundaki hümik asit çözeltilerine 0.25 g/L katalizör ilave edilerek tekrarlanmıştır. Bu üç prosesin giderme verimlerinin UV₂₅₄, VIS₄₀₀ ve ÇOK bazında karşılaştırıldığı grafikler sırasıyla Şekil 6-17'de, Şekil 6-18 ve Şekil 6-19'daki gibidir.



Şekil 6-17 Farklı Hümik Asit Konsantrasyonu ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin UV₂₅₄ Giderme Verimleri.

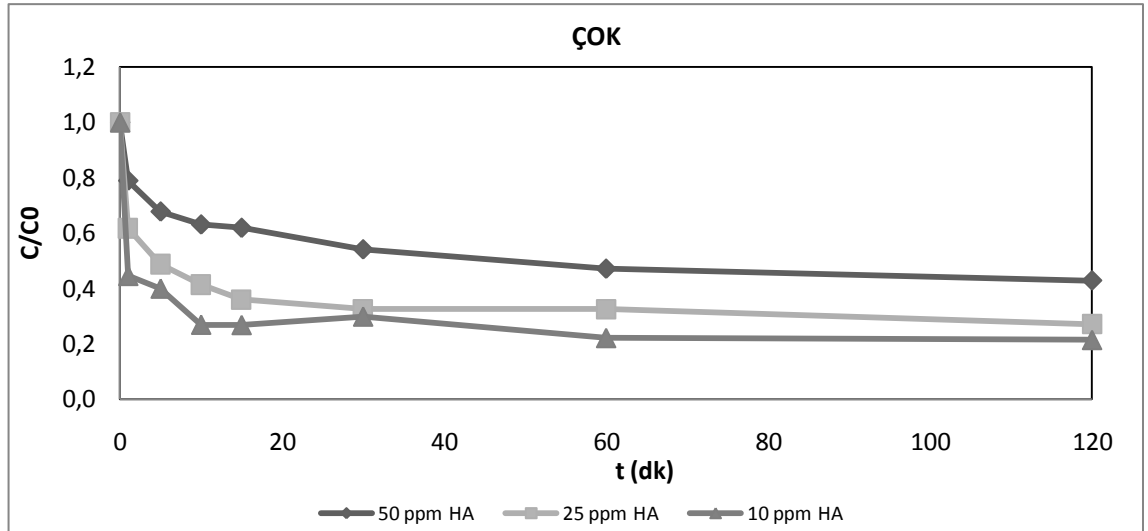
Şekil 6-17'deki grafikte görüldüğü gibi hümik asit konsantrasyonundaki artış, prosesin giderme verimini olumsuz yönde etkilemiş, 25 ppm konsantrasyonundaki çözelti ile yürütülen çalışmada, 120 dk sonunda UV₂₅₄ giderme verimi % 95 iken, 50 ppm konsantrasyonundaki çözelti ile yürütülen çalışmada % 75'e düşmüştür. Çözelti

konsantrasyonundaki azalma, reaksiyonun ilk 60 dakikasında giderme verimi açısından fark yaratırken, sonraki 60 dakikasında 25 ppm HA konsantrasyonu eğrisine yaklaşmıştır. İçeriğinde daha düşük miktarda aromatik yapının bulunduğunu kabul edebileceğimiz 10 ppm konsantrasyonundaki HA çözeltisine 10 dakika süresince uygulanan katalitik ozonlama prosesi, sadece ozonlamaya göre yaklaşık % 25 oranında fark yaratmıştır.



Şekil 6-18 Farklı Hüyük Asit Konsantrasyonu ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin VIS₄₀₀ Giderme Verimleri.

Şekil 6-18’de görüldüğü gibi HA çözeltisi konsantrasyonun 25 ppm’den 500 ppm’e artması, VIS 400 giderme verimini % 99 ‘tan % 83’e düşürmüştür. Doğal ortamda 50 ppm hüyük asit konsantrasyonu, bitki ve hayvan ölülelerinin çok yoğun olduğu, organik atıkların bir arada bulunduğu veya bataklık gibi yerlerde görülmektedir. 25 ppm çözeltiye daha yoğun ve daha koyu renge sahip yüksek konsantrasyondaki hüyük asitin katalitik ozonlama ile giderimi için daha yüksek ozon dozuna veya daha fazla ozonlama süresine ihtiyaç vardır. 120 dakikalık katalitik ozonlama süresi 10 ppm ve 25 ppm konsantrasyonundaki hüyük asit çözeltilerini % 98 oranında gidermek için yeterli olmuştur.

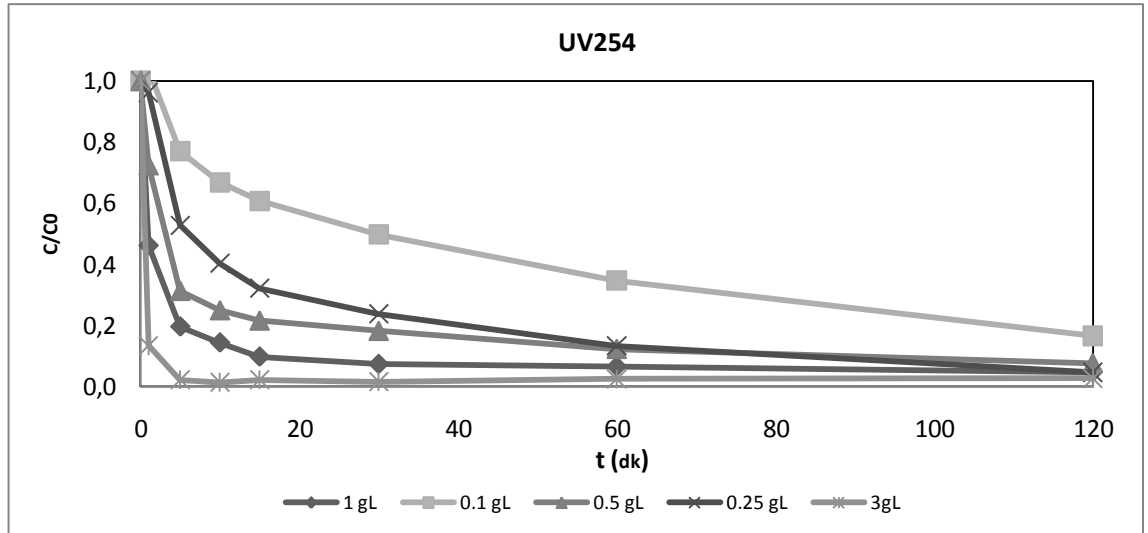


Şekil 6-19 Farklı Hüyük Asit Konsantrasyonu ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin ÇOK Giderme Verimleri.

Şekil 6-19'daki grafik incelendiğinde ÇOK giderme verimleri konsantrasyonların artışıyla paralel olarak düşmüştür. 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 10 ppm, 25 ppm ve 50 ppm HA konsantrasyonları için ÇOK giderme verimleri sırasıyla % 79, % 73 ve % 57 oranlarında tespit edilmiştir. Konsantrasyondaki artış, çözeltinin içeriğindeki karbonlu yapıların artışı anlamına gelir ki, ozonun organiklerin tamamını parçalama gücü azalmış olur.

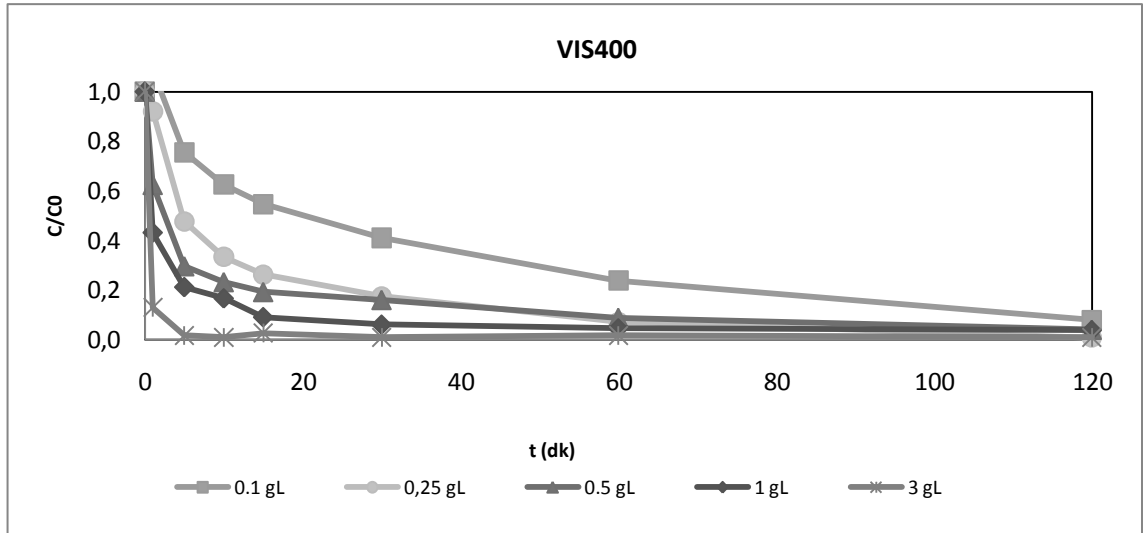
6.11.2 Farklı Katalizör Dozları

Farklı katalizör dozları çalışmaları oda sıcaklığında, doğal pH'da, 30 L/dk ozon debisinde 25 ppm konsantrasyonundaki hüyük asit çözeltisine, 0.1 g/L, 0.25 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L ve 3 g/L P-25 TiO₂ ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Bu proseslerin UV₂₅₄ giderme verimlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 6-20'de, VIS₄₀₀ giderme verimlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 6-21'de, ÇOK giderme verimlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 6-22'deki gibidir.



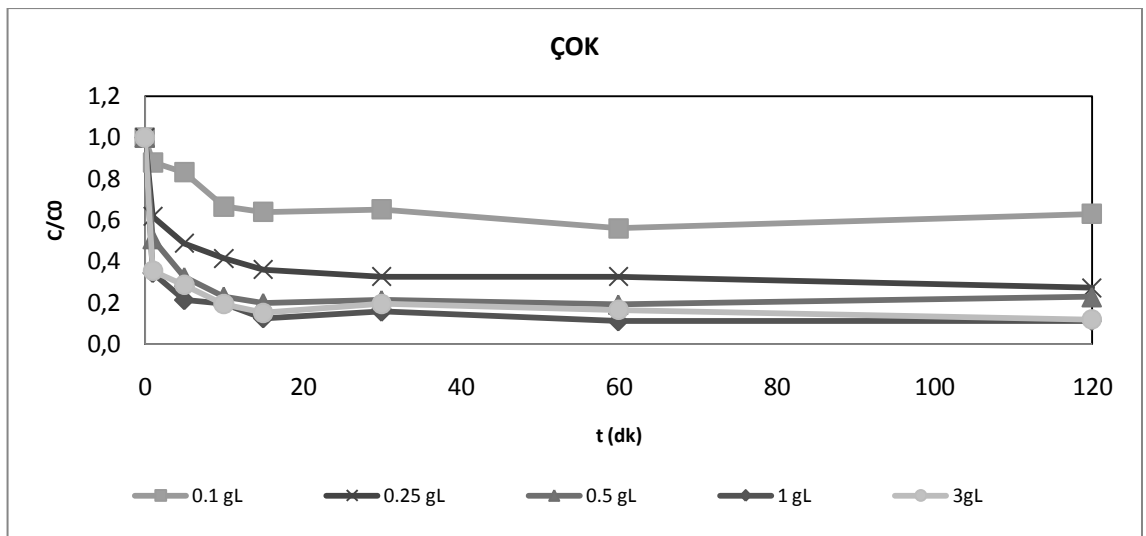
Şekil 6-20 Farklı Katalizör Dozları ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin UV_{254} Giderme Verimleri.

Şekil 6-20 farklı TiO_2 dozlarında elde edilen UV_{254} seviyelerini göstermektedir. TiO_2 dozunun artışı ile UV_{254} absorbansı değerinde azalmanın arttığı ve en iyi azalmanın 3 g/L TiO_2 dozunda sağlandığı Şekil 6-20'den izlenebilmektedir. 120 dakikalık reaksiyon süresi boyunca ortamdaki aromatik yapıların varlığını ifade eden UV_{254} absorbansının giderimi, TiO_2 dozu arttıkça artmaktadır. İlk 15 dakikada, absorbansdaki % 97 oranında azalma 3 g/L katalizör dozu kullanıldığında gerçekleşmekte yani çözeltideki aromatik yapının büyük oranda bozulduğu anlaşılmaktadır. Aynı süre için, 0.1 g/L TiO_2 kullanıldığında ise verim % 40'a düşmekte ve diğer 0.25, 0.5 ve 1 g/L dozajda giderimler sırasıyla % 67, % 79 ve % 90 olmaktadır. Kullanılan katalizör dozunun reaktörde arttırılması ile verimlilik artmaktadır. Katalizör miktarının artması ile katalizör yüzeyinin artması anlamına gelmektedir. Bu durumda katalitik ozonlama mekanizmasının adımlarından biri olan yüzey reaksiyonlarının daha fazla meydana gelmesi sonucu verimlilik artmakta ve UV_{254} değerleri de düşmektedir.



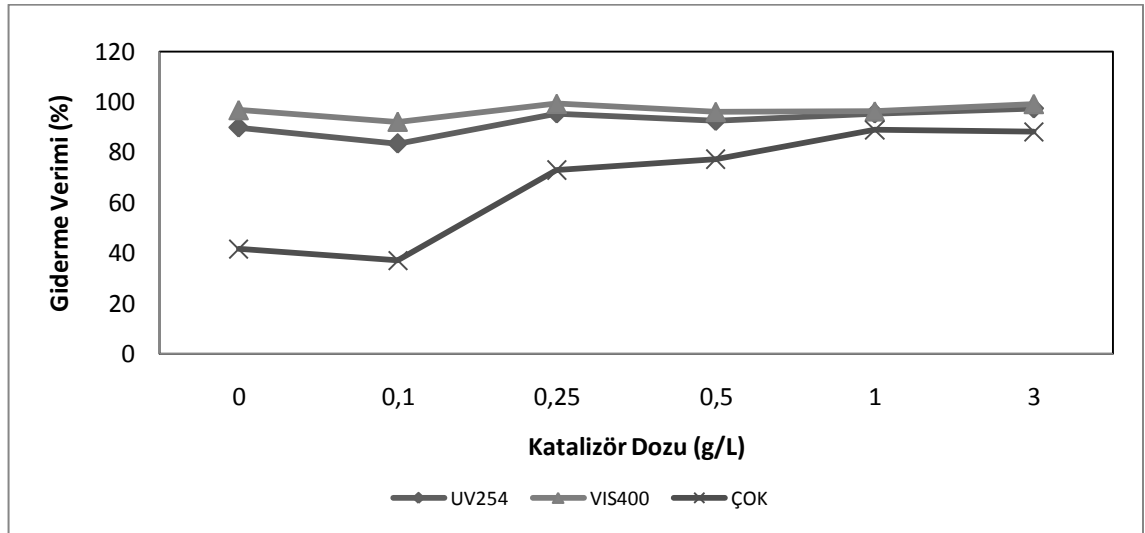
Şekil 6-21 Farklı Katalizör Dozları ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin VIS₄₀₀ Giderme Verimleri.

VIS₄₀₀ giderme verimleri, UV₂₅₄ giderme verimiyle paralellik göstermektedir. Reaksiyonun ilk 60 dakikasında 0.1 g/L katalizör dozunda VIS₄₀₀ giderme verimi % 76 iken 0.25, 0.5, 1.0 ve 3 g/L katalizör dozlarında ise sırasıyla % 91, % 95 ve % 98 oranlarına ulaşmıştır. 3 g/L katalizör dozu uygulanan reaksiyonun ilk 5 dakikasında % 98 oranındaki verime ulaşıldığı göz önünde bulundurulursa, bu miktardaki katalizör kullanımıyla kısa sürede renk giderimi sağlanacağı söylenebilir.



Şekil 6-22 Farklı Katalizör Dozları ile Yapılan Katalitik Ozonlama Prosesinin ÇOK Giderme Verimleri.

Katalizör dozundaki artış, ÇOK giderme veriminde belirgin bir artışa neden olmuş yani ortamdaki organik maddenin bozunum oranı artmıştır. Reaksiyon süresinin sonunda 0.1 g/L katalizör dozunda % 37 olan giderme verimi, 0.25 g/L katalizör dozunda % 73, 0.5 g/L katalizör dozunda % 77, 1 g/L ve 3 g/L katalizör dozlarında ise % 89'a ulaşmıştır. Reaksiyonlarda ilk 30 dakikası içinde ÇOK değerlerinde hızlı bir azalma yaşanırken 30 dakika sonrasında tüm dozlarda Şekil 6-22'de görüldüğü gibi önemli bir değişim gözlenmemiştir. Katalizör dozunun artışının organik madde giderimindeki verimli etkisi başka araştırmacılar tarafından [Huang et al., 2005; Muruganandham and Wu, 2008] tespit edilmiştir.



Şekil 6-23 Katalizör Dozu Artışının Etkisi.

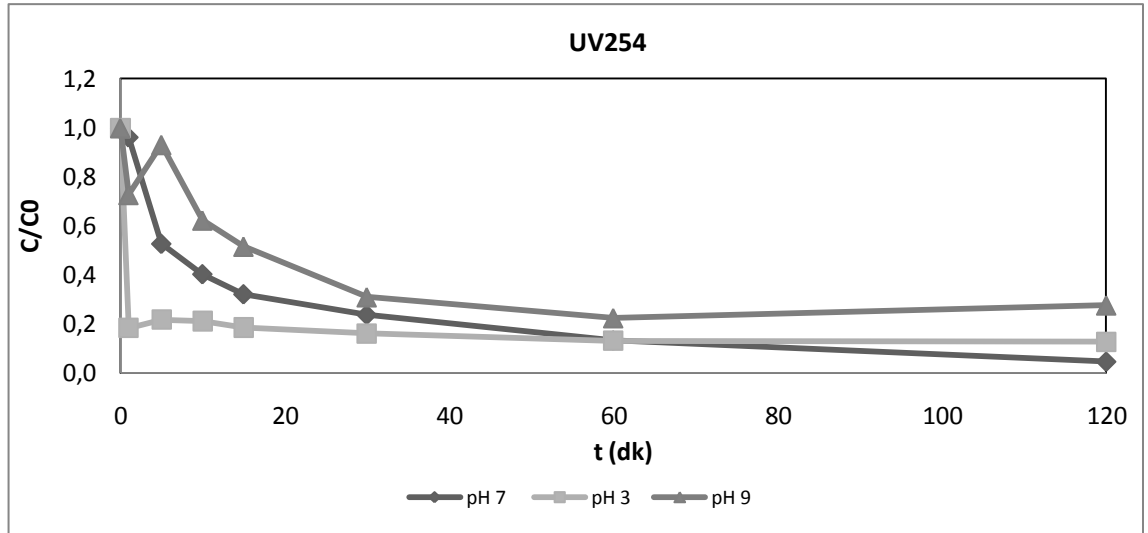
Şekil 6-23 dozlardaki artış ile izlenen parametrelerdeki verim değişimini göstermektedir. UV₂₅₄ ve VIS₄₀₀ için 0.25 g/L dozajdan sonra verimde belirgin bir değişim gözlenmezken, ÇOK giderim verimliliği katalizör dozu arttıkça artmaktadır. Bu durumda katalitik ozonlama sonucu basit moleküllere dönüşen organik yapıların katalizör üzerinde adsorpsiyonunun arttığı ve sonraki aşamada minerilizasyonunda artmakta olduğu söylenebilir. 1 g/l ve 3 g/l doz uygulamaları arasında giderme verimleri farklılığı gözlenmediğinden, 120 dakikalık katalitik ozonlama prosesi için optimum doz 1 g/L olarak tespit edilebilir.

6.11.3 Farklı pH Değerleri

pH'nın adsorpsiyon mekanizmalarında ve radikallerin oluşumunda çok önemli etkisi olduğu düşünülmektedir [Ben-Moshe et al., 2009]. Asidik ortamda ozonun kararlı yapısını koruması ve OH radikali üretiminin yavaşlaşması [Kılıç and Latifoğlu, 2007] ozonlamanın yapıldığı pH noktasını önemli kılar. Ayrıca deneylerde kullanılan katalizörün, sahip olduğu sıfır yük noktası değerine göre davranış değişikliği göstermesi bir diğer etkidir. Hümik asitin negatif yükle yüklü olması, deneylerin sürdürüldüğü pH aralığında pozitif yükle yüklenen katalizörün hümik asitle gireceği elektrostatik etkileşimi sağlar. Bu etkileşim sayesinde organiklerle, katalizör yüzeyi arasında adsorpsiyon artar. Tutunmanın güçlü olması, organiklerin katalizöre afinitesinin düşmesini geciktirir ve katalizörün etkin şekilde kullanılabileceğini sağlar.

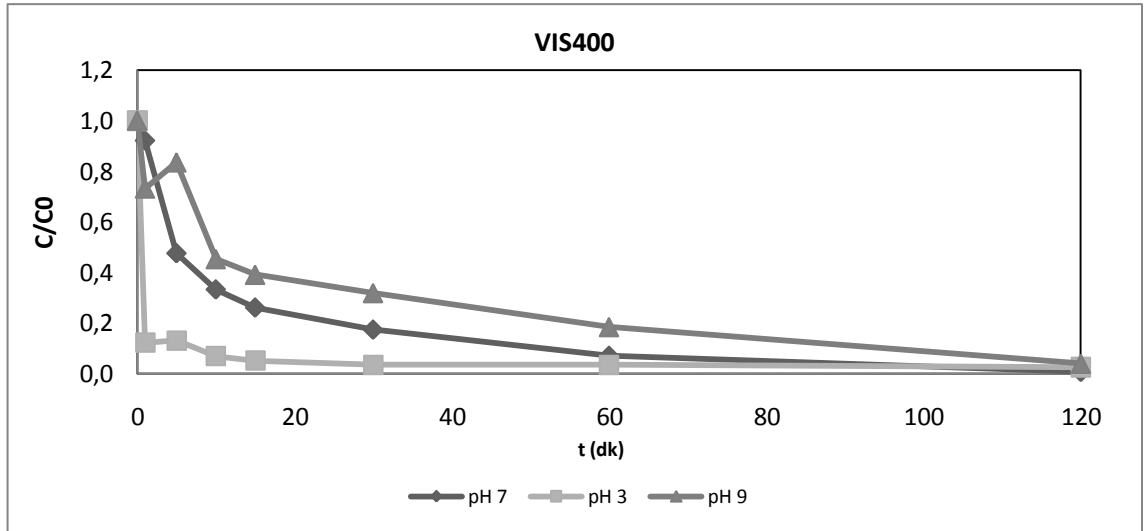
Heterojen katalitik ozonlamada kullanılan metaloksitlerin çözünürlüğü, pH değişimi ile artar [Andreozzi et al., 1998]. Metaloksitin daha fazla çözünerek çözelti içinde yayılması organiklerin giderme verimini arttırıcı bir unsurdur.

Oda sıcaklığında, 30 L/dk ozon dozunda 25 ppm hümik asit çözeltisine, 0.25 g/L katalizör ilave edilerek doğal pH'da yürütülen çalışma, hümik asit çözeltisinin pH'sı 3 ve 9'a ayarlanarak tekrarlanmıştır. Bu üç prosesin UV₂₅₄ giderme verimlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 6-16'da, VIS₄₀₀ giderme verimlerinin karşılaştırıldığı grafik 6-17'de, ÇOK giderme verimlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 6-18'deki gibidir.



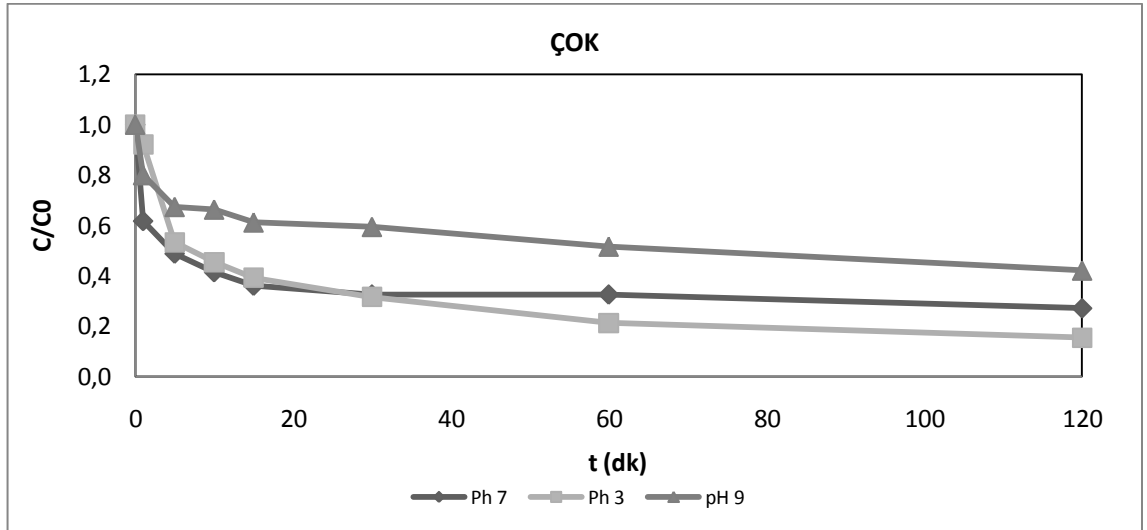
Şekil 6-24 Farklı pH Şartlarında UV₂₅₄ Giderme Verimleri

Farklı pH şartlarında yürütülen deneylerin UV₂₅₄ sonuç grafiği incelendiğinde, asidik şartlar altında giderme veriminin arttığı gözlenirken, bazik şartlarda verimin düştüğü gözlenmiştir. Bu durum katalizör olarak kullanılan P-25 TiO₂'in sıfır yük noktasının 6.25 olmasıyla ilişkilendirilebilir. P-25 TiO₂'in yüzeyi, sıfır yük noktası (PZC)'ndan düşük (asidik) bir pH noktasında pozitif yükle yüklenir ve çözelti içindeki (-) yüklü humik maddeleri adsorplama kapasitesi yüksek bir yapıya dönüşür. Aynı çerçevede bazik sulu ortamda negatif (-) yüklerin birbirini itmesi sonucu humik asit molekülleri katalizör yüzeyine adsorplanmakta güçlük çeker. Bu durum bazik sulu çözeltide giderme veriminin düşmesinin sebebi olarak görülebilir. pH'nın 3 olduğu ortamda yürütülen katalitik ozonlama prosesinde ilk 5 dakikada bile % 80'e yakın giderme verimi elde edilmiştir. Bu değer doğal pH'da yürütülen çalışmada ancak % 47 dir.



Şekil 6-25 Farklı pH Şartlarında VIS₄₀₀ Giderme Verimleri

VIS₄₀₀ giderme verimlerinin sergilendiği grafik 6-25 incelendiğinde, pH 3 de yürütülen deneyin, diğer şartlarda yürütülen deneylere göre daha hızlı çalıştığı, yani daha kısa zamanda daha yüksek giderme verimi sağladığı görülebilir.



Şekil 6-26 Farklı pH Şartlarında ÇOK Giderme Verimleri

ÇOK sonuç grafiği incelendiğinde, 120 dakika sonunda pH 3, pH 7 ve pH 9 değerlerinde giderme verimleri sırasıyla % 84, % 72, % 57 olarak saptanmıştır. Asidik ortamda giderme verimindeki belirgin artışın, P-25 TiO₂'in sıfır yük noktası altında

pozitif yüklenerek adsorbatif özelliğinin artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Asidik şartlarda, P-25 katalizörünü kullanarak organik yapıdaki farmosotikleri ozonlanlayan araştırmacılar [Rosal, R. et al., 2008], sadece ozonlamaya göre % 20 daha fazla ÇOK giderimi elde etmişlerdir.

7 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kaliteli içme suyu sağlanması için suyun içerisindeki organik madde konsantrasyonu sınır değerler altında tutulmalıdır. Yeryüzünde, nehirlerde, göllerde, sulak alanlarda, bataklıklarda, denizlerde, yeraltı sularında ve toprakta farklı konsantrasyonlarda bulunan doğal organik maddeler, içme suyu kaynağı olarak kullanılan sularda organik kirliliğin sebebidir. Sularda DOM varlığının temsilcisi olan hümit asit fraksiyonu, kompleks yapıda, hidrofobik ve hidrofilik özellik gösteren, aromatik ve alifatik fonksiyonel gruplara sahip, koyu renkli organik asitlerdir.

Yüksek miktarda hümit asit varlığı tespit edilmiş içme suyu eldesi amaçlı kullanılacak doğal sularda dezenfeksiyon işleminin klor ile yapılması, THM ve HAA oluşumuna neden olur ve yüksek miktarda klor tüketimi artırır. Dezenfeksiyon işleminin ozon ile yapılması durumunda kısmen tehlike arz etmeyen DYÜ oluştur. Diğer yandan, organikler ozonun bozunmasıyla ortaya çıkan OH radikallerinin hareketine daha iyi cevap verdiği için tercih edilmelidir. Ozonlama prosesi ile kullanılan katalizörler, hümit asitin suda tutunabileceği yüzey alanı oluştururken, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisine daha çabuk ulaşır, reaksiyonun hızını arttırdığı için avantaj sağlamaktadır.

Ozonlama prosesine, farklı metaloksidlerin dahil edilmesiyle gerçekleştirilen heterojen katalitik ozonlama prosesinde doğal organik maddenin bozunumunun artırılması amaçlanmıştır. Bu amaç kapsamında, belirlenen şartlarda hümit asit çözeltisine öncelikle sadece ozonlama prosesi uygulanmış, daha sonra mangandioksit, çinko oksit, bakır oksit, titanyum dioksit (P-25 TiO_2 ve anataz), götit ve magnetit katalizörleri ayrı ayrı ilave edilerek deneyler tekrarlanmıştır. Sonuçlar UV_{254} , VIS_{400} ve ÇOK parametreleri bazında incelenmiştir. Bu parametrelere göre en yüksek giderme verimi sağlayan katalizörün farklı çalışma şartlarındaki davranışı irdelenmiştir. Bu kapsamda, farklı pH, farklı katalizör dozu ve farklı çözelti konsantrasyonu ile yapılan deneyler sonucunda hümit madde bozunumu için uygun şartlar belirlenmiştir.

Seçilen en uygun katalizörün adsorpsiyon etkisi irdelenmek üzere adsorpsiyon kinetiği ve izotermi çalışmaları yürütölmüş, katalitik ozonlamanın önemli adımlarından biri olan adsorpsiyonun giderme verimine olan etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Tüm yapılan bu deneyler sonucunda,

- Kullanılan katalizörlerden MnO₂ ve manyetit hariç tüm katalizörler ozonlamanın hümik madde bozunumu üzerindeki etkisini arttırmıştır.
- Dolaylı yolla oksidasyonu gerçekleştiren OH radikal üretimini artırdığı düşölen katalizörlerin varlığı, aromatik yapıların OH tarafından kolayca kırılmasını sağlamıştır. Bu durum sonuçlara UV₂₅₄ ve VIS₄₀₀ değerlerinin azalması olarak yansımıştır.
- İçeriğindeki kromoforik yapılar sebebiyle kahverengi sarımsı koyu renge sahip hümik asit molekülleri adsorpsiyon ve oksidasyonun bir arada gerçekleştiği katalitik ozonlama prosesi ile daha açık bir renge dönuşmüştür. Bu durum görönuir bölgedeki rengi ifade eden VIS₄₀₀ değerindeki azalmalara sebep olmuştur.
- Ozon yüksek oksitleme potansiyeli ile, uygulandığı maddenin içeriğindeki organik karbonu oksitleyerek karbondioksite ve suya dönuştürür. Fakat hümik asiti oluşturan fonksiyonel gruplar makromoleküler yapıda olduğundan bu dönuşüm tam olarak gerçekleşemeyebilir. Yoğun aromatik yapıya sahip olan hümik asit molekülleri kısmen mineralize olur. Sonuçta yüksek molekül ağırlığına sahip fraksiyon parçalanarak düşük molekül ağırlığına sahip fraksiyona dönuştüğü için katalitik ozonlama prosesi ÇOK açısından başarılı deninebilir.
- Belirlenen en uygun katalizörün farklı çalışma şartları altında davranışını belirlemek üzere yapılan deneyler sonucunda, katalizör dozu arttıķa incelenen her üç parametre bazında giderme verimlerinde artış yaşandığı gözlemlenmiştir. Hümik asit konsantrasyonu arttıķa ozonun parçalama etkisi azalmış, bu durum hümik asit bozunumunu azalmasına sebep olmuştur. P-25 TiO₂'in pozitif yükle yüklendiği pH 3 noktasında hümik asite daha iyi adsoplandığı düşünölererek, asidik pH aralığının uygun çalışma aralığı olduğu sonucuna varılmıştır.

- P-25 TiO_2 'in adsorpsiyon özelliğinin katalitik ozonlama verimine UV_{254} , VIS_{400} ve ÇOK açısından kısmen etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

8 ÖNERİLER

Yaygın olarak kullanılan su arıtımı teknolojilerinde hümik asit, son arıtım noktası olan dezenfeksiyon prosesinde THM ve HAA gibi zararlı ürünlere dönüşmektedir. İnsan sağlığı için son derece tehlikeli olan bu karsinojenik yan ürünlerin oluşumunu engellemek için katalitik ozonlama prosesi uygulanabilir. Fakat prosesin pratikte uygulanabilirliğinin arttırılması için, mühendislik dizaynı ve ekonomiklik sağlayacak bakış açılarının geliştirilmesi gerekir. Uygulanan katalizörün sistemde geri devrettirilebilecek şekilde tasarımlarının yapılması gereklidir. Katalizörün yüzey özelliklerinin belirlenmesi, sıcaklık, radikal oluşumu, pH gibi katalitik ozonlama prosesinin verimini etkileyen unsurların belirlenmesi ile optimum çalışma şartları oluşturulabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Aiken, G., and E. Cotsaris. "Soil and Hydrology - Their Effect on Nom." *J Am Water Works Ass* 87. no. 1 (1995): 36-45.
2. Aiken, G. R., D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCharty. *An Introduction to Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, In: Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. New York: John Wiley & Sons, (1985).
3. Alkan, U., A. Teksoy, and H.S. Baskaya. "Yüzeysel Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Gideriminde Uygun Koagülasyon Şartlarının Belirlenmesi." *Ekoloji* 15. no. 59 (2006): 18-26.
4. Andreozzi, R, V Caprio, A Insola, and R Marotta. "Advanced Oxidation Processes (Aop) for Water Purification and Recovery." *Catalysis today* 53. no. 1 (1999): 51-59.
5. Andreozzi, R., V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, and V. Tufano. "The Ozonation of Pyruvic Acid in Aqueous Solutions Catalyzed by Suspended and Dissolved Manganese." *Water Research* 32. no. 5 (1998): 1492-1496.
6. Apha. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19 ed. Washington D.C., (1998).
7. Ateş, N., L. Yılmaz, M. Kitiş, and Y. Ülkü. "Doğal Organik Maddelerin Membran Filtrasyon İle Giderimi." In *Membran Teknolojileri Ve Uygulamaları Sempozyumu*, 151-153. İstanbul, 2009.
8. Beltran, F. J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater System*: Lewis Publisher, (2004).
9. Beltran, F. J., F. J. Rivas, and R. Montero-de-Espinosa. "Catalytic Ozonation of Oxalic Acid in an Aqueous Tio₂ Slurry Reactor." *Appl Catal B-Environ* 39. no. 3 (2002): 221-231.
10. Ben-Moshe, T, I Dror, and B Berkowitz. "Oxidation of Organic Pollutants in Aqueous Solutions by Nanosized Copper Oxide Catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 85. no. 3-4 (2009): 207-211.
11. Capasso, S., C. Colella, E. Coppola, P. Iovino, and S. Salvestrini. "Removal of Humic Substances from Water by Means of Calcium-Ion-Enriched Natural Zeolites." *Water Environ Res* 79. no. 3 (2007): 305-309.
12. Carbajo, M., F. J. Rivas, F. J. Beltran, P. Alvarez, and F. Medina. "Effects of Different Catalysts on the Ozonation of Pyruvic Acid in Water." *Ozone-Sci Eng* 28. no. 4 (2006): 229-235.
13. Chen, Hua-Wei, Yu-Lin Kuo, Chyow-San Chiou, Shih-Wei You, Chih-Ming Ma, and Chang-Tang Chang. "Mineralization of Reactive Black 5 in Aqueous Solution by Ozone/H₂O₂ in the Presence of a Magnetic Catalyst." *Journal of Hazardous Materials* 174. no. 1-3 (2010): 795-80

14. Chorkendorff, I., and J.W. Niemantsverdriet. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2 ed.: Wiley-VCH, (2007).
15. Duguet, JP. "Basic Concepts of Industrial Engineering for the Design of New Ozonation Processes." *Ozone News* 32. no. 6 (2004): 15-19.
16. El-Din, MG, and DW Smith. "Ozonation of Kraft Pulp Mill Effluents: Process Dynamics." *Journal of Environmental Engineering and Science* 1. no. 1 (2002): 45-57.
17. Ernst, M., F. Lurot, and J. C. Schrotter. "Catalytic Ozonation of Refractory Organic Model Compounds in Aqueous Solution by Aluminum Oxide." *Appl Catal B-Environ* 47. no. 1 (2004): 15-25.
18. Evangelou, V.P. *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications*
19. Kentucky: A Wiley-Interscience Publication, (1998).
20. Flaig, W. "The Chemistry of Humic Substances." 9-14. 1963.
21. Fontanier, V, V Farines, J Albet, S Baig, and J Molinier. "Study of Catalyzed Ozonation for Advanced Treatment of Pulp and Paper Mill Effluents." *Water research* 40. no. 2 (2006): 303-31
22. Gaffney, J. S., N. A. Marley, and S. B. Clark. "Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment." *Acs Sym Ser* 651 (1996): 2-16.
23. Gates, BC, JR Katzer, and GCA Schuit. *Chemistry of Catalytic Processes*: McGraw-Hill College, (1979).
24. Gjessing, E. T., J. J. Alberts, A. Bruchet, P. K. Egeberg, E. Lydersen, L. B. McGown, J. J. Mobed, U. Munster, J. Pempkowiak, M. Perdue, H. Ratnawerra, D. Rybacki, M. Takacs, and G. Abbt-Braun. "Multi-Method Characterisation of Natural Organic Matter Isolated from Water: Characterisation of Reverse Osmosis Isolates from Water of Two Semi-Identical Dystrophic Lakes Basins in Norway." *Water Research* 32. no. 10 (1998): 3108-3124.
25. Gogate, P.R., and A.B. Pandit. "A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods." *Advances in Environmental Research* 8. no. 3-4 (2004b): 553-597.
26. Gogate, PR, and AB Pandit. "A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions." *Advances in Environmental Research* 8. no. 3-4 (2004a): 501-551.
27. Gottschalk, C, JA Libra, and A Saupe. *Ozonation of Water and Waste Water*: Wiley-VCH Weinheim, Germany, (2000).
28. Gracia, R., S. Cortes, J. Sarasa, P. Ormad, and J. L. Ovelleiro. "TiO₂-Catalysed Ozonation of Raw Ebro River Water." *Water Research* 34. no. 5 (2000): 1525-1532.
29. Grassian, V.H. *Environmental Catalysis*: CRC Press, (2005).

30. Harman, B. I. "Miex Reçinesi İle İçme Sularından Doğal Organik Madde Giderimi." Süleyman Demirel Üniversitesi, (2006).
31. Huang, Winn-Jung, Guor-Cheng Fang, and Chun-Chen Wang. "A Nanometer-Zno Catalyst to Enhance the Ozonation of 2,4,6-Trichlorophenol in Water." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 260. no. 1-3 (2005): 45-51.
32. Inglezakis, V.J., and S.G. Pouloupoulos. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Greece: Elsevier, (2006).
33. İTASY. "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği." *T.C. Sağlık Bakanlığı, Resmi Gazete*, No:25730 (2005).
34. Jung, Haeryong, Jung-Woo Kim, Heechul Choi, Ji-Hoon Lee, and Hor-Gil Hur. "Synthesis of Nanosized Biogenic Magnetite and Comparison of Its Catalytic Activity in Ozonation." *Applied Catalysis B: Environmental* 83. no. 3-4 (2008): 208-213.
35. Kaplan, S. S. "Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Yüzeyleri Demirle Kaplanmış Çeşitli Pomza Taşları Kullanılarak Adsorpsiyon Süreciyle Giderimi." Süleyman Demirel Üniversitesi, (2005).
36. Kasprzyk-Hordern, B, A Dabrowska, J Swietlik, and J Nawrocki. "The Application of the Perfluorinated Bonded Alumina Phase for Natural Organic Matter Catalytic Ozonation." *Journal of Environmental Engineering and Science* 3. no. 1 (2004b): 41-5
37. Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziolek, and J. Nawrocki. "Catalytic Ozonation and Methods of Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment." *Appl Catal B-Environ* 46. no. 4 (2003): 639-669.
38. Kasprzyk-Hordern, B., A. Dabrowska, J. Swietlik, and J. Nawrocki. "Ozonation Enhancement with Nonpolar Bonded Alumina Phases." *Ozone-Sci Eng* 26. no. 4 (2004): 367-38
39. Kasprzyk-Hordern, B., U. Raczky-Stanislaviak, J. Swietlik, and J. Nawrocki. "Catalytic Ozonation of Natural Organic Matter on Alumina." *Appl Catal B-Environ* 62. no. 3-4 (2006): 345-358.
40. Kerc, A, M Bekbolet, and AM Saatci. "Effect of Partial Oxidation by Ozonation on the Photocatalytic Degradation of Humic Acids." *International Journal of Photoenergy* 5. no. 2 (2003a): 75-8
41. Kerc, A., M. Bekbolet, and A.M. Saatci. "Sequential Oxidation of Humic Acids by Ozonation and Photocatalysis." *Ozone: Science & Engineering* 25. no. 6 (2003): 497-504.
42. Kılıç, A., and A. Latifoğlu. "Ozon/Demir Oksit Yöntemi İle Su Kirliliği Arıtımı." In *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*. İzmir, 2007.
43. Kim, J. K., and I. S. Metcalfe. "Investigation of the Generation of Hydroxyl Radicals and Their Oxidative Role in the Presence of Heterogeneous Copper Catalysts." *Chemosphere* 69. no. 5 (2007): 689-696.

44. Krasner, S. W., J. P. Croue, J. Buffle, and E. M. Perdue. "Three Approaches for Characterizing Nom." *J Am Water Works Ass* 88. no. 6 (1996): 66-79.
45. Kwong, CW. "Catalytic Ozonation of Vocs over Different Porous Materials." Hong Kong University, (2009).
46. Langlais, B, DA Reckhow, and DR Brink. *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering: Cooperative Research Report*: CRC Press, (1991).
47. Lee, J. E., B. S. Jin, S. H. Cho, S. H. Han, O. S. Joo, and K. D. Jung. "Catalytic Ozonation of Humic Acids with Fe/Mgo." *Korean J Chem Eng* 22. no. 4 (2005): 536-54
48. Legube, B., and N. Karpel Vel Leitner. "Catalytic Ozonation: A Promising Advanced Oxidation Technology for Water Treatment." *Catalysis Today* 53. no. 1 (1999): 61-72.
49. Li, Dapeng, and Jiuhui Qu. "The Progress of Catalytic Technologies in Water Purification: A Review." *Journal of Environmental Sciences* 21. no. 6 (2009): 713-719.
50. Malcolm, RL. "Factors to Be Considered in the Isolation and Characterization of Aquatic Humic Substances." *Lecture Notes in Earth Sciences, Berlin Springer Verlag* 33 (1991): 7-36.
51. Muruganandham, M., and J. J. Wu. "Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Easily Recyclable Zinc Oxide Nanobundles." *Applied Catalysis B: Environmental* 80. no. 1-2 (2008): 32-41.
52. Park, JS, H Choi, KH Ahn, and JW Kang. "Removal Mechanism of Natural Organic Matter and Organic Acid by Ozone in the Presence of Goethite." *Ozone: Science & Engineering* 26. no. 2 (2004): 141-151.
53. Perminova, IV, K Hatfield, and N Hertkorn. *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice*: Kluwer Academic Pub, (2005).
54. Piccolo, A., P. Conte, and P. Tagliatesta. "Increased Conformational Rigidity of Humic Substances by Oxidative Biomimetic Catalysis." *Biomacromolecules* 6. no. 1 (2005): 351-358.
55. Pines, D. S., and D. A. Reckhow. "Solid Phase Catalytic Ozonation Process for the Destruction of a Model Pollutant." *Ozone-Sci Eng* 25. no. 1 (2003): 25-39.
56. Pines, DS. "Metal-Ozone Catalytic Systems for Water Treatment." *Electronic Doctoral Dissertations for UMass Amherst* (2000): 2-3.
57. Pirgallıoglu, S., and T.A. Özbelge. "Comparison of Non-Catalytic and Catalytic Ozonation Processes of Three Different Aqueous Single Dye Solutions with Respect to Powder Copper Sulfide Catalyst." *Applied Catalysis A: General* 363. no. 1-2 (2009): 157-163.
58. Riffaldi, R., and Schnitze.M. "Electron-Spin Resonance Spectrometry of Humic Substances." *Soil Sci Soc Am Pro* 36. no. 2 (1972): 301-&.

59. Rosal, R, A Rodríguez, MS Gonzalo, and E García-Calvo. "Catalytic Ozonation of Naproxen and Carbamazepine on Titanium Dioxide." *Applied Catalysis B, Environmental* 84. no. 1-2 (2008): 48-57.
60. Rosal, R., A. Rodríguez, M. S. Gonzalo, and E. García-Calvo. "Catalytic Ozonation of Naproxen and Carbamazepine on Titanium Dioxide." *Applied Catalysis B, Environmental* 84. no. 1-2 (2008): 48-57.
61. Schnitzer, M, and SU Khan. "Humic Substances in the Environment, Marcel Decker Inc." *New York* (1972).
62. Sedlak, D. L., and A. W. Andren. "Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated-Biphenyls by Hydroxyl Radicals." *Environ Sci Technol* 25. no. 8 (1991): 1419-1427.
63. Selçuk, H, and HZ Sarıkaya. "Fotoelektrokimyasal Yöntemle Humik Asit Giderimi." *İTÜ Mühendislik Dergisi* 3. no. 6 (2004): 82-9
64. Sevimli, M. F., and H. Z. Sarıkaya. "Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, Ph and Dye Concentration." *J Chem Technol Biot* 77. no. 7 (2002): 842-85
65. Snoeyink, VL, and D Jenkins. "Water Chemistry." *New York; John Wiley, 1980. 476 p. illus* (1980).
66. Thurman, EM. *Organic Geochemistry of Natural Waters*: Springer, (1985).
67. Thurman, EM, and RL Malcolm. "Structural Study of Humic Substances: New Approaches and Methods." *Aquatic and terrestrial humic materials* (1983): 1-23.
68. Tong, Shao-ping, Wei-ping Liu, Wen-hua Leng, and Qian-qing Zhang. "Characteristics of Mno2 Catalytic Ozonation of Sulfosalicylic Acid and Propionic Acid in Water." *Chemosphere* 50. no. 10 (2003): 1359-1364.
69. Usepa. "National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule." *Federal Register* 71. no. 2 (2006): 387-493.
70. Uyak, V, and İ Toröz. "İçme Suyu Kaynaklarındaki Doğal Organik Maddelerin Zenginleştirilmiş Koagülasyon Yöntemi Ile Giderilmesi." *İTÜ Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi* 16. no. 1-3 (2006): 115-122.
71. Uyguner, C. S., and M. Bekbolet. "Aqueous Photocatalysis, Natural Organic Matter Characterization and Removal: A Case Study of the Photocatalytic Oxidation of Fulvic Acid." *Nato Sci Peace Secur* (2008): 247-256.
72. Uyguner, CS, and M Bekbolet. "A Review on the Photocatalytic Degradation of Humic Substances." *Control of Disinfection By-Products in Drinking Water Systems* (2006a): 419.
73. Uyguner, CS, M Bekbolet, and J Swietlik. "Natural Organic Matter: Definitions and Characterization." *Control of Disinfection By-Products in Drinking Water Systems* (2006b): 253.
74. Volk, C., P. Roche, J. C. Joret, and H. Paillard. "Comparison of the Effect of Ozone, Ozone-Hydrogen Peroxide System and Catalytic Ozone on the Biodegradable

- Organic Matter of a Fulvic Acid Solution." *Water Research* 31. no. 3 (1997): 650-656.
75. Von Gunten, U. "Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation." *Water Research* 37. no. 7 (2003): 1443-1467.
 76. Westerhoff, P, G Aiken, G Amy, and J Debroux. "Relationships between the Structure of Natural Organic Matter and Its Reactivity Towards Molecular Ozone and Hydroxyl Radicals." *Water Research* 33. no. 10 (1999): 2265-2276.
 77. Yiğit, Z. "Su Arıtımında Nanopor Titanyum Dioksitin Fotokatalitik/Fotoelektrokatalitik Proseslerinde Kullanılması." Anadolu Üniversitesi, (2008).
 78. Zhang, T, J Lu, J Ma, and Z Qiang. "Fluorescence Spectroscopic Characterization of Dom Fractions Isolated from a Filtered River Water after Ozonation and Catalytic Ozonation." *Chemosphere* (2008c).
 79. Zhang, T., J. F. Lu, J. Ma, and Z. M. Qiang. "Comparative Study of Ozonation and Synthetic Goethite-Catalyzed Ozonation of Individual Nom Fractions Isolated and Fractionated from a Filtered River Water." *Water Research* 42. no. 6-7 (2008): 1563-157

ÖZGEÇMİŞ

Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’den 2008 yılında mezun olarak 2009 yılında Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. Aynı yıl, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü’ne araştırma görevlisi olarak atandı. Halen bu görevini sürdürmektedir.