

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

106390

AROMATİK BİLEŞİKLERİN SULU ÇÖZELTİLERİNDE
OZONLA PARÇALANMA KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ

Yüksek Kimyager Kadir TURHAN

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında
Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

106390
TE. YÜKSEK KİMYAGER ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANLAMA MÜHÜRÜ

Tez Savunma Tarihi : 12.07.2001
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Süheyla UZMAN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Belkas HALFON (BÜ)
Prof. Dr. Cemil İBİŞ (İÜ)

[Handwritten signatures]

İSTANBUL, 2001

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ.....	i
ÇİZELGE LİSTESİ.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Ozon.....	4
2.1.1 Ozonun elde edilmesi.....	5
2.1.2 Ozonun parçalanması.....	7
2.1.3 Fiziksel özellikleri.....	8
2.1.4 Kimyasal özellikleri.....	13
2.1.4.1 Organik maddelerle reaksiyonları.....	15
2.1.4.2 Anorganik maddelerle reaksiyonları.....	21
2.1.5 Katalitik ozonlama.....	23
2.1.6 Ozon oksidasyonunun organik bileşiklerin biodegradasyon özellikleri üzerine etkisi.....	26
2.2 Ozon ile Yapılan Çalışmalar.....	26
2.2.1 Tehlikeli alifatik kimyasallar.....	34
2.2.2 Tehlikeli aromatik kimyasallar.....	37
2.3 Fenollerin Ozonlanması.....	47
2.3.1 Fenolün ozonizasyon dinamiği.....	53
2.3.2 Diğer fenoller ile reaksiyonlar.....	54
2.4 Diğer Aromatikler ile Reaksiyonlar.....	57
2.5 Ozonizasyon Reaksiyonlarının Özeti.....	62
2.6 Literatürlerden Çıkarılan Sonuçlar.....	65
2.7 Sudaki Ozonun Saptanması.....	66
2.7.1 İyodometrik yöntem ile sudaki ozonun saptanması.....	66
2.7.2 OTM (o-Toluidin-mangan sülfat) yöntemi ile sudaki ozonun saptanması..	67
2.8 Kullanım Alanları.....	67
2.8.1 Suların işlenmesi.....	67
2.8.2 Kimyasal maddelerin hazırlanması.....	67
2.8.3 Önemli farmasötik maddelerin hazırlanması.....	68
2.9 Su Kaynaklarına Ozonun Uygulanması.....	68
2.9.1 Dezenfeksiyon yöntemleri.....	68
2.9.2 Ozonlama uygulamalarının avantajları ve dezavantajları.....	69
2.10 Organik Bileşiklerin Ozonla Oksidasyonlarının Kinetikleri ve Seçicilikleri.....	72

	Sayfa
2.11	Reaksiyon Hızı ve Reaksiyon Basamakları Hakkında Genel Bilgi 75
2.11.1	Reaksiyon hızı..... 75
2.11.2	Reaksiyon basamakları 76
2.11.2.1	Sıfıncı basamaktan reaksiyonlar 77
2.11.2.2	Birinci basamaktan reaksiyonlar 78
2.11.2.3	İkinci basamaktan reaksiyonlar 79
2.11.3	Reaksiyon basamağının saptanması 81
2.11.3.1	Formülde yerine koyma yöntemi 81
2.11.3.2	Grafik yöntemi 81
2.11.3.3	Yarılanma süresi yöntemi 82
2.11.3.4	Diferansiyel yöntemi 82
2.11.3.5	Derişimlerin oranını değiştirme yöntemi 83
3.	DENEYSEL BÖLÜM 84
3.1	Giriş 84
3.1.1	Deneme seti 84
3.1.2	Kullanılan kimyasal maddeler 85
3.1.3	Kullanılan cihaz ve yardımcı gereçler 85
3.2	Deneylerin Yapılışı 87
3.2.1	Anilin deneyi 87
3.2.2	Fenol deneyi 98
3.3	Reaksiyonların Kinetik Araştırması 111
3.3.1	Anilin ozon ile reaksiyon kinetiğinin araştırılması 111
3.3.2	Fenolun ozon ile reaksiyon kinetiğinin araştırılması 112
4.	TARTIşMA ve SONUÇ 115
	KAYNAKLAR 117
Ek 1	Anilin ve Fenolun UV Spektrumları 124
Ek 2	Anilin ve Fenolun ln(Co/C)-Zaman Grafikleri 143
Ek 3	Anilin ve Fenolun Karşılaştırmalı Konsantrasyon/TOC-Zaman Grafikleri .. 152
Ek 4	GC/MS Spektrumları 165
	ÖZGEÇMİş 169

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Ozonun bozunma mekanizması.....	14
Şekil 2.2 Ozonun bozunma reaksiyon dizisi.....	14
Şekil 2.3 Fenolun sulu çözeltisinin ozonlanması sırasında izole edilen çeşitli oksidasyon ürünleri.....	48
Şekil 2.4 Fenolun ozonla oksidasyon mekanizması.....	49
Şekil 2.5 Ozonizasyon reaksiyonlarının iki tipi.....	72
Şekil 2.6 Çeşitli organik bileşiklerin ozon ile direkt reaksiyonları.....	74
Şekil 2.7 Çeşitli organik bileşiklerin ozon ile serbest radikal reaksiyonları.....	74
Şekil 3.1 Deneme seti şematik gösterimi.....	86
Şekil 3.2 25 mg/L Anilinin ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği.....	90
Şekil 3.3 50 mg/L Anilinin ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği.....	91
Şekil 3.4 75 mg/L Anilinin ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği.....	91
Şekil 3.5 100 mg/L Anilinin ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği.....	92
Şekil 3.6 25 mg/L Anilinin 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	92
Şekil 3.7 25 mg/L Anilinin 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	93
Şekil 3.8 25 mg/L Anilinin 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	93
Şekil 3.9 50 mg/L Anilinin 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	94
Şekil 3.10 50 mg/L Anilinin 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	94
Şekil 3.11 50 mg/L Anilinin 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	95
Şekil 3.12 75 mg/L Anilinin 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	95
Şekil 3.13 75 mg/L Anilinin 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	96
Şekil 3.14 75 mg/L Anilinin 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	96
Şekil 3.15 100 mg/L Anilinin 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	97
Şekil 3.16 100 mg/L Anilinin 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	97
Şekil 3.17 100 mg/L Anilinin 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	98
Şekil 3.18 25 mg/L Fenolun ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği.....	103
Şekil 3.19 50 mg/L Fenolun ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği.....	103
Şekil 3.20 75 mg/L Fenolun ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği.....	104
Şekil 3.21 100 mg/L Fenolun ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği.....	104
Şekil 3.22 25 mg/L Fenolun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	105
Şekil 3.23 25 mg/L Fenolun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	105
Şekil 3.24 25 mg/L Fenolun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	106
Şekil 3.25 50 mg/L Fenolun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	106
Şekil 3.26 50 mg/L Fenolun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	107
Şekil 3.27 50 mg/L Fenolun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	107
Şekil 3.28 75 mg/L Fenolun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	108
Şekil 3.29 75 mg/L Fenolun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	108
Şekil 3.30 75 mg/L Fenolun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	109

Şekil 3.31	100 mg/L Fenolun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	109
Şekil 3.32	100 mg/L Fenolun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	110
Şekil 3.33	100 mg/L Fenolun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği.....	110



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1	Su arıtılmasındaki oksidasyon maddelerinin oksidasyon-redüksiyon potansiyelleri.....	2
Çizelge 2.1	Ozonun oluşumu ve oluşum ısıları.....	9
Çizelge 2.2	Saf ozonun bazı fiziksel özellikleri.....	10
Çizelge 2.3	Oksijenin 5 farklı izotopu için köşe açıları.....	11
Çizelge 2.4	Oksijenin 5 farklı izotopu için kenar uzunlukları.....	11
Çizelge 2.5	Ozonun sudaki çözünürlüğü.....	11
Çizelge 2.6	Sudaki ozonun yarı ömrü üzerine pH'ın etkisi.....	12
Çizelge 2.7	Alkollerin ozonizasyonu.....	20
Çizelge 2.8	Oksitleyici maddelerin bağıl oksidasyon gücü.....	24
Çizelge 2.9	Hidrojen peroksit ile katalitik ozonizasyon.....	25
Çizelge 2.10	Tehlikeli alifatik bileşiklerin ozon ile reaksiyonu.....	35
Çizelge 2.11	Tehlikeli aromatik bileşiklerin ozon ile reaksiyonu.....	39
Çizelge 2.12	Sudaki PAH bileşiklerinin ozonlanması.....	47
Çizelge 2.13	Fenollerin ozonlanması için gereken ozon dozu ve ozonlama süresi.....	50
Çizelge 3.1	25 mg/L Anilin çözeltilisinin 2 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	87
Çizelge 3.2	25 mg/L Anilin çözeltilisinin 4 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	87
Çizelge 3.3	25 mg/L Anilin çözeltilisinin 6 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	88
Çizelge 3.4	50 mg/L Anilin çözeltilisinin 2 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	88
Çizelge 3.5	50 mg/L Anilin çözeltilisinin 4 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	88
Çizelge 3.6	50 mg/L Anilin çözeltilisinin 6 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	88
Çizelge 3.7	75 mg/L Anilin çözeltilisinin 2 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	89
Çizelge 3.8	75 mg/L Anilin çözeltilisinin 4 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	89
Çizelge 3.9	75 mg/L Anilin çözeltilisinin 6 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	89
Çizelge 3.10	100 mg/L Anilin çözeltilisinin 2 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	89
Çizelge 3.11	100 mg/L Anilin çözeltilisinin 4 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	90
Çizelge 3.12	100 mg/L Anilin çözeltilisinin 6 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	90
Çizelge 3.13	25 mg/L Fenol çözeltilisinin 2 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	99
Çizelge 3.14	25 mg/L Fenol çözeltilisinin 4 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	99
Çizelge 3.15	25 mg/L Fenol çözeltilisinin 6 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	99
Çizelge 3.16	50 mg/L Fenol çözeltilisinin 2 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	100
Çizelge 3.17	50 mg/L Fenol çözeltilisinin 4 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	100
Çizelge 3.18	50 mg/L Fenol çözeltilisinin 6 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	100
Çizelge 3.19	75 mg/L Fenol çözeltilisinin 2 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	101
Çizelge 3.20	75 mg/L Fenol çözeltilisinin 4 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	101
Çizelge 3.21	75 mg/L Fenol çözeltilisinin 6 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	101
Çizelge 3.22	100 mg/L Fenol çözeltilisinin 2 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	102
Çizelge 3.23	100 mg/L Fenol çözeltilisinin 4 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri.....	102

Çizelge 3.24	100 mg/L Fenol çözeltisinin 6 g/h O ₃ ile reaksiyon verileri	102
Çizelge 3.25	25 mg/L Anilinin 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri.....	111
Çizelge 3.26	50 mg/L Anilinin 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri.....	111
Çizelge 3.27	75 mg/L Anilinin 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri.....	112
Çizelge 3.28	100 mg/L Anilinin 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri.....	112
Çizelge 3.29	25 mg/L Fenolun 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri.....	113
Çizelge 3.30	50 mg/L Fenolun 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri.....	113
Çizelge 3.31	75 mg/L Fenolun 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri.....	114
Çizelge 3.32	100 mg/L Fenolun 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri.....	114

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımı büyük bir dikkat ve titizlikle yöneten, karşılaőtığım her sorunda bilgisi ve ileri götüőleri ile yardımlarını ve ilgisini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Süheyla UZMAN'a sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Çalıőmalarım boyunca her zaman bana destek olan eőim Kadriye TURHAN'a, anneme ve babama ve emeği geçen yakınlarıma sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.



ÖZET

Organik kimyanın önemli bir sınıfını oluşturan aromatik bileşikler ve bunların türevleri endüstrinin pek çok alanında kullanılmaktadır ve su kaynaklarında kirletici olarak bulunabilen maddelerdir. Bu çalışma bu tür bileşikler arasında yer alan anilin ve fenolün sulu çözeltilerine ozon kullanarak parçalanabilirliğinin araştırılması ve oluşan parçalanma reaksiyonlarının kinetiğinin araştırılması amacı ile yapılmıştır. Anilin ve fenol maddelerine dört farklı başlangıç konsantrasyonunda (25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L) ozonlama reaksiyonu uygulanmıştır. Bu reaksiyonlar üç değişik ozon konsantrasyonunda (2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h) tekrarlanmıştır. Reaksiyonda ortam sıcaklığı ($T = 20 \pm 1^{\circ}\text{C}$) ve pH ($\text{pH} = 9.00$) kontrol düzenekleri vasıtası ile sabit tutulmuştur. Reaksiyonlar anilin ve fenol açısından süreksiz bir sistemde yapılmıştır. Reaksiyon sırasında belirli zaman aralıklarında (anilin için, $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90$ ve 120 dakika ; fenol için, $t = 0, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75$ ve 90 dakika) örnekler alındı. Alınan örneklerin UV/VIS spektrofotometre ile ölçümleri yapılmıştır. Anilin konsantrasyonu için 230 nm değerleri, fenol konsantrasyonu için 260 nm değerleri alınmıştır. Ayrıca alınan örneklerin toplam organik karbon verilerini kıyaslamak amacı ile Toplam Organik Karbon (TOC) değerleri ölçülmüş ve TOC-zaman grafikleri elde edilmiştir.

Anilin ve fenolün ozon ile parçalanma kinetiğini incelemek için konsantrasyon-zaman grafikleri kullanıldı. Bu değerler arasındaki bağıntılar kullanılarak $\ln(\text{Co}/\text{C})$ -zaman grafikleri elde edilmiş ve k katsayıları bulunmuştur. Her reaksiyon için maksimum hız (R_{max}) değerleri hesaplanmıştır.

Reaksiyon süresi içinde değişik zamanlarda alınan örneklerde olası araürünleri saptamak amacı ile GC/MS uygulanmıştır. Bu spektrumlarda anilin için araürün olarak nitrobenzen ve azoksibenzen görülmüştür. Fenol için ise beklenen bileşiklere rastlanılmamıştır.

Çalışılan tüm denemelerde alınan ölçümler, yapılan analizler ve hesaplanan değerler doğrultusunda,

- Ozon kullanarak anilin ve fenolün parçalanabileceği,
- Bu reaksiyonun ortamda yeterli ozon kullanıldığı zaman gerçekleşebileceği,
- Her iki bileşik için de parçalanmanın 1. derece kinetiğe uyduğu

sonuçlarına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Ozonlama reaksiyonu, Aromatik kirleticiler, Anilin, Fenol, Kinetik

ABSTRACT

Aromatic compounds are extensively used in various types of industry and can cause pollution in water sources. This work aims to examine the degradability by cleavage of aniline and phenol in water solutions using ozone, and to determine the kinetics of these cleavage reactions.

Aniline and phenol have been used in 4 different concentrations (25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L and 100 mg/L). The flow rate of ozone supplied for each solution has been selected as 2 g/h, 4g/h and 6 g/h O₃. The medium temperature ($T = 20 \pm 1^{\circ}\text{C}$) and pH (pH = 9.00) have been kept constant using control devices. The reactions were batch reactions with respect to the organic compounds. Samples from the reaction medium were taken at definite time intervals ($t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90$ and 120 min. for aniline and $t = 0, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75$ and 90 min. for phenol), and the aniline and phenol concentrations were determined by UV/VIS spectrophotometry. The aniline concentrations were based on 230 nm. values, and the phenol concentrations were based on the 260 nm. values. The samples were also subjected to TOC analysis to determine the Total Organic Carbon values.

To determine the kinetics of the reactions the concentration vs. time plots were used. The $\ln(\text{Co}/\text{C})$ vs. time graphs were obtained to determine the k values. For each reaction the R_{max} values were also calculated.

To determine the possible intermediate products, the samples were analyzed by GC/MS. The spectra have yielded nitrobenzene and azoxybenzene for the aniline reactions. In the phenol reaction samples no intermediate products have been found.

Based on the experiments and determinations it can be concluded that

- Aniline and phenol can be degraded by ring cleavage using ozone
- The reactions take place only at sufficient ozone concentrations
- The cleavage of both compounds proceed according to 1st order kinetics.

Key Words : Ozonization, Aromatic pollutants, Aniline, Phenol, Kinetics

1. GİRİŞ

Büyük kompleksite ve kararlılık taşıyan sentetik organik bileşiklerin son yıllarda atık sulara artan şekilde bulunmaları geleneksel arıtma metodlarına yeni yükler getirmiştir. Atık arıtımının alışlagelmiş, biyolojik yöntemleri genellikle bu bileşikleri parçalamak ya da yok etmek açısından yetersiz kalmaktadır. Bunun sonucu olarak bu bileşikler miktarlarında küçük bir azalmayla ya da hiç azalmadan alıcı sulara deşarj olurlar. Bu yolla yer altı sularına ve içme sularına karışarak insan sağlığını ve diğer canlıların yaşamlarını tehdit ederler. Bu bileşiklerin çoğu alışılmış yöntemlerle yok edilmedikleri için, bunlar için ileri arıtılma yöntemi düşünölmelidir.

Ozon bilinen en kuvvetli oksidasyon maddelerinden biridir. Avrupa'da ve daha az olarak Amerika'da içme suyu arıtımında dezenfektan olarak çok başarıyla kullanılmıştır. Ayrıca ozonun organik bileşiklerin çoğunu daha basit ve daha kolay olarak biodegradasyona uğrayan bileşiklere oksitleme özelliğine sahip olduğu bilinir (Gould ve Weber, 1976).

Bir maddenin oksitleme yeteneği onun "oksidasyon potansiyeli" ile ölçölür, genellikle elektriksel enerjinin volt birimiyle ifade edilir. Oksidasyon potansiyeli bir atom, iyon, molekül veya bileşimin elektron kaybetme yeteneğini veren bağıl serbestliğin bir ölçüsüdür, bu sebeple oksidasyonun en yüksek haline dönüşüm olur. Eğer A maddesinin oksidasyon potansiyeli, B maddesinin oksidasyon potansiyelinden daha yüksek ise B maddesinden A maddesinin varlığında oksidasyon oluşacaktır. İçme suyunun kimyasal işlemlerinde karşılaşılan karakteristik oksidasyon maddelerinin oksidasyon potansiyeli Çizelge 1.1'de listelenmiştir.

Bu çizelgede bir oksidasyon maddesinin bağıl pozisyonu onun diğer materyallere oksitlenme kabiliyetini göstermesine rağmen ne hızla oksitlediğini ya da bir spesifik organik bileşimin tamamen oksitlenip oksitlenmeyeceğini, ara ürünün hangi aşamada kalacağını göstermez.

Çizelge 1.1'den anlayabileceğimiz önemli bir özellik; atık su arıtma sistemlerinde normal olarak karşılaşılan şartlar altında ozon kadar güçlü bir oksitleyici ile organik bileşimin muamelesi sonucu CO₂ ve H₂O'a tamamen dönüşümün nadir olmasıdır.

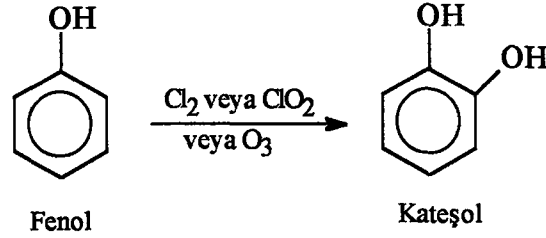
Dolayısıyla genellikle su arıtılmasında kullanılan ve ozondan daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip, sık olarak kullanılmayan ve daha az güçlü suyun arıtılmasında kullanılan oksidasyon maddeleri (klor, brom, klordioksit gibi) ortamdaki organik bir maddeyi eğer ozon tamamen dönüştüremiyorsa CO₂ ve H₂O'a yükseltgeyemeyecektir.

Çizelge 1.1. Su arıtılmasındaki oksidasyon maddelerinin oksidasyon-redüksiyon potansiyelleri (Handbook of Chemistry and Physics, 1975-76)

Reaksiyonlar	Potansiyel , 25°C'de (Volt)
$F_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-$	2.87
$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$ (asidik)	1.76
$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow MnO_2 + 2 H_2O$	1.68
$HClO_2 + 3 H^+ + 4 e^- \longrightarrow Cl^- + 2 H_2O$	1.57
$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1.49
$HOCl + H^+ + 2 e^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$	1.49
$Cl_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-$	1.36
$HOBr + H^+ + 2 e^- \longrightarrow Br^- + H_2O$	1.33
$O_3 + H_2O + 2 e^- \longrightarrow O_2 + 2 OH^-$	1.24
ClO_2 (gaz) + $e^- \longrightarrow ClO_2^-$	1.15
$Br_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-$	1.07
$HOI + H^+ + 2 e^- \longrightarrow I^- + H_2O$	0.99
ClO_2 (sıvı) + $e^- \longrightarrow ClO_2^-$	0.95
$ClO^- + H_2O + 2 e^- \longrightarrow Cl^- + 2 OH^-$	0.90
$H_2O_2 + H_3O^+ + 2 e^- \longrightarrow 4 H_2O$ (bazik)	0.87
$ClO_2^- + 2 H_2O + 4 e^- \longrightarrow Cl^- + 4 OH^-$	0.78
$OBr^- + H_2O + 2 e^- \longrightarrow Br^- + 4 OH^-$	0.70
$I_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-$	0.54
$I_3^- + 2 e^- \longrightarrow 3 I^-$	0.53
$OI^- + H_2O + 2 e^- \longrightarrow I^- + 2 OH^-$	0.49
$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-$	0.40

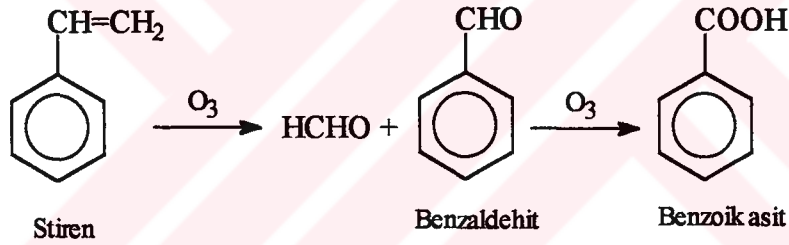
Ozondan daha zayıf bütün oksidasyon maddeleri, organik bileşiklerin CO_2 ve H_2O 'a dönüştürülmesinde ozondan daha az etkin olacaklardır ve atık su arıtma sistemi şartlarında daha yüksek miktarlarda kısmen oksitlenmiş organik maddeler üretilebilirler.

Oksidasyon, organik bir maddenin yapısı bozunarak ya da yapıda bir değişiklik olmadan molekülün içersine oksijenin girmesi olarak tanımlanabilir. Örneğin, fenolün klorür, klordioksit ya da ozonla oksidasyonunun ilk oksidasyon ürünü olarak kateşol oluşabilmektedir.

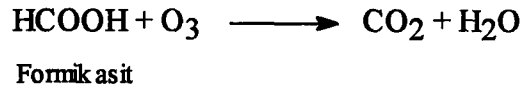


Bu spesifik reaksiyon bir yerleştirme reaksiyonu olarak da tanımlanabilir, böylelikle oksijen halkada hidroksil grubunun oluşumu için halka karbonu ve hidrojen arasına yerleştirilmiştir.

Oksidasyon parçalanmış organik bileşiklerin elde edilmesi için karbon-karbon bağlarının açılmasını da içermektedir. Örneğin stirenin ozonizasyon ürünleri formaldehit, benzaldehit ve benzoik asittir (Yocum, 1978).



Genellikle oksidasyon maddeleri ile organik bileşiklerin muamelesinde geçen aşamalarda, oksidasyon karbondioksit ve suyun oluşumuna kadar ilerlemektedir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ozon

Ozon molekülü, O_3 , bir zincirde üç oksijen atomundan meydana gelmiştir, trioksijen olarak ta isimlendirilebilir. Ozon, oksijenin bir allotropudur ve özellikleri bakımından oksijenden çok farklıdır. Genellikle hava veya oksijenle bir karışım halinde ve oldukça seyreltik halde bulunmaktadır.

Ozon basınca ve sıcaklığa bağlı olarak mavi bir gaz, likit veya katıdır. Mavi renk sadece yüksek konsantrasyonlarda ya da büyük bir derinlikle bakıldığı zaman seyreltik karışımlarda da görülebilir. Ozon, ismini Yunanca kokmak anlamına gelen "Ozein" den almaktadır. Ozon gazının karakteristik keskin bir kokusu vardır, bu koku havada 0.05 mg/L seviyesinde hissedilebilir. Düşük konsantrasyonlarda bu koku güzel gelebilir ancak konsantrasyon arttıkça rahatsız edici hale gelir. Ozon aşırı derecede toksiktir. Sürekli karşılaşmada tolere edilen maksimum konsantrasyonu 0.1 mg/L dir (Gould ve Weber, 1976).

Hem organik hem de anorganik reaksiyonlarda kuvvetli bir oksitleyici maddedir. Ozon, F_2 ve OF_2 hariç oksitleme yeteneği en iyi olan maddelerden bir tanesidir.

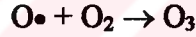
Ozon ilk defa 1781 yılında, Van Marum tarafından yüksek elektrik voltajıyla çalışan cihazların çevresindeki karakteristik kokudan fark edilmiştir. Daha sonra, aynı kokuyu Cruickshank 1801 yılında suyun elektrolizini yaparken, anotta çıkan bir gaz olarak fark etmiştir. Ozonu 1840 yılında Schönbein yeni bir madde olarak rapor etmiş ve birkaç yıl sonra da Marignac, Becquerel ve Premy inceleyerek üç atomlu oksijen olduğunu ifade etmişlerdir. 1857 yılında ise, Siemens ilk ozon jeneratörünü yapmıştır. Daha sonraki yıllarda Berthelot'un geliştirdiği bu cihaz laboratuvarlarda günümüzde de kullanılmaktadır. Sanayide çeşitli ozon jeneratörlerinden, özellikle Van der Made ozon jeneratörü (borulu elektrotlu) ile Otto jeneratöründen (düşey elektrotlu) yararlanılmaktadır (Kirk ve Othmer, 1967).

Hava kirliliği çok olan şehirlerde ve sanayi bölgelerinde ozon, azotdioksidin fotokimyasal ayrışmasıyla oluşur. Havadaki oranı belli bir eşiği aştıktan sonra zararlı etki gösteren ozon bitki yapraklarında nekrozlara yol açar ve fotosentez etkinliğini azaltır. Kükürt dioksit gibi hava kirliliğine yol açan diğer etmenlerle birleşerek etki gösterebildiği için çok az yoğunlukta bile, ekili alanlara verdiği zarar, tek başına verdiği zarardan fazla olur. İnsanda mukoza tahrişine ve akciğer alveollerindeki esnekliğin azalmasına yol açar.

Atmosferdeki sürekli ozon miktarı "indirgenmiş kalınlığa" göre, yani normal sıcaklık ve basınçta tüm gazın toplanacağı düşey bir sütunun kalınlığına göre belirtilir. Bu kalınlık

ortalama olarak 2.5 mm'dir. Ozon, yerküre yüzeyinin üstünde 15 km ile 40 km arasında bulunmaktadır ve 25 km'ye doğru en yüksek derişime ulaşır. Tüm ozon burada toplanmıştır ve bu katmana ozonosfer adı verilmektedir. Atmosferin alçak bölgelerinde yaklaşık olarak 0.04 mg/L gibi çok düşük bir derişimdedir. Bu değerin 0.12 mg/L düzeyini aşması, sağlığa zararlı kabul edilir. Yerküre yüzeyinin üstünde ortalama olarak, 12-50 km aralığı stratosfer adını almaktadır. Diğer gazlara oranla, stratosferdeki ozon oranı (8 mg/L) yeryüzündeki orandan (0.04 mg/L) çok daha fazladır. Bu nedenle, stratosfere "ozon tabakası" adı verilmiştir. Stratosferdeki ozon, hem güneşten gelen mor ötesi ışınları soğurur, hem de mor ötesi ışınları soğurmasından dolayı bozunan ozon ısı açığa çıkarır ve bu da atmosferdeki ısı dengesini sağlar (Uyar, 1994).

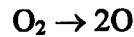
Oksijen molekülü, atmosferde morötesi ışığın (ki bunlar daha çok dalga boyu 240-280 nm olan yüksek enerjili ve frekanslı ışınlardır) etkisiyle iki adet oksijen radikaline parçalanır ve oluşan radikaller hemen bir oksijen molekülüyle birleşerek ozon molekülünün oluşmasını sağlar. Fakat, bu şekilde ozon oluşumu çok düşük miktarlardadır. Ayrıca, ozon kirlilik yapan dumanlarda bir bileşen olarak ta bulunabilmektedir.



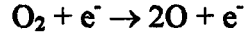
Ozon bazen şimşek çakması gibi durumlarda da oluşabilir. Yüksek elektrik akımı ile çalışan cihazların etrafındaki kokular ozondan ileri gelmektedir. Ozon çok kararsız bir maddedir ve hemen başlangıç maddesi olan oksijene ayrışır. Bu nedenle, ozon kullanılacağı yerlerde elde edilmelidir (Uyar, 1994).

2.1.1 Ozonun elde edilmesi

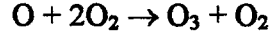
Oksijenin ozona dönüşmesi, çok kararlı olan oksijen molekülünün atomlarına parçalanmasıyla olabilir.



O-O bağının kırılması büyük miktarlarda enerji gerektirmektedir. Bu nedenle, oksijen molekülleri ancak bir elektrik deşarjından geçirilerek oksijen atomları elde edilebilmektedir. Bu elektrik deşarjında oluşan elektronlar (ki bunların enerjileri 6 veya 7 eV' tur ve oksijen molekülünü parçalamaya yeterlidir) oksijen molekülleriyle çarpışırlar ve onları iki oksijen atomuna parçalarlar.



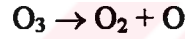
Parçalanmış atomlardan her biri yeni bir oksijen molekülüyle birleşirler ve ozon oluştururlar.



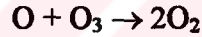
Oksijen molekülünü, elektronlardan başka parçacıklar da atomlarına parçalayabilir. Örnek olarak oksijen molekülü, radyoaktif işlemlerden gelen, yüksek hızlı ve enerjili olan α veya β parçacıkları ya da Coolidge tüpünün penceresinden geçen katot ışınlarıyla bombardıman edilerek de atomlarına ayrılabilir.

Oksijen molekülü ayrıca, UV (dalga boyu 1500-1900 Å olan) veya γ ışınlarını da soğurarak atomlarına ayrılabilir ve bunu takiben ozon oluşabilir.

Ozon molekülünü elde etmek için gerekli olan enerji, aynı zamanda ozonu parçalayabilecek güçtedir.

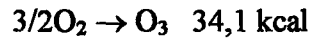
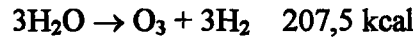


Ozonun oluşum ve bozunma reaksiyonlarının dengede olması normaldir, fakat bir yan reaksiyon da olabilir. Bu reaksiyon istenmeyen bir reaksiyondur.



Ozon konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, parçalanma hızı da o kadar yüksek olur. Bu nedenle, ozonu elde etmek için hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın, ozon derişimi belirli bir değerin üzerine çıkamaz. Bu değerde oluşma ve parçalanma hızları birbirine eşittir.

Ozon ayrıca sudan elektroliz yoluyla da elde edilebilir. Özel koşullar altında (yüksek akım yoğunluğu, düşük sıcaklık, yeterli miktarlarda H_2SO_4 ve HClO_4) anot gazlarının, oksijen ve ozon karışımı olduğu görülmüştür.



Dolayısıyla, ozonun yapılıma zorluğu ve düşük derişimlerde elde edilebilmesi şaşırtıcı olmamalıdır (Kirk ve Othmer, 1967).

Elektrik deşarjiyla ozonun elde edilmesi;

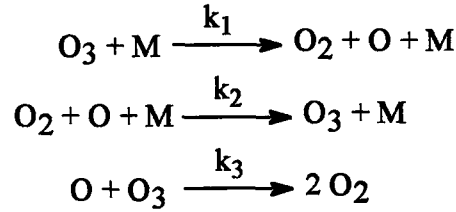
Ozon üretmek için kullanılan cihazlara ozon jeneratörü adı verilmektedir. Ozon jeneratöründe başlangıç maddesi olarak saf oksijen veya kurutulmuş hava kullanılmaktadır. Bu hava veya oksijen, iki paralel tabaka ya da eşmerkezli metal tüp elektrotlar arasındaki boşluktan geçirilir. Bunların arasına alternatif akım (3000-20000 V, 50-10000 Hertz) uygulanmaktadır. Elektrotların arasında bir dielektrik materyal bulunmaktadır ki bu genellikle camdır. Elektrotların birisi yüksek potansiyelli, diğeri ise topraklanmış olacak şekilde yapılır. Bu elektrotlar arasına yüksek gerilim uygulandığında yüksek enerjili elektronlar oluşmaktadır.

Elektronların gaz molekülleriyle çarpışması, bir çok iyon ile biraz ozon oluşmasına sebep olmaktadır. Ozonun elektrik deşarjı ve sıcaklık artışında kararlılığı azaldığı için elektrotlardan biri soğutma suyuyla veya bir gazla (örnek olarak baca gazı) soğutulmalıdır. Pratikte topraklanmış elektrodun soğutulması gerekir.

Besleme gazı olarak hava yerine oksijen kullanıldığında, elektrik enerjisinin kilovat saati başına iki misli daha fazla ozon üretilmektedir. Bundan dolayı, ozonun üretiminde problem olan elektrik pahalı olduğu için besleme gazının oksijen olarak seçilmesi daha çok tercih edilmektedir. Besleme gazı olarak oksijen seçildiğinde, çıkan gazların yeniden kullanılması gerekir. Çünkü; oksijenin ozon jeneratöründen geçtiğinde sadece % 1-3'ü ozona dönüşebilmektedir. Yeniden kullanılabilmesi için ise önce saflaştırılıp, sonra da kurutulması ve tekrar ozon jeneratörüne gönderilmesi gerekmektedir (Cook, 1982).

2.1.2 Ozonun parçalanması

Ozonun parçalanması 80-500 °C arasında incelenmiştir. Parçalanma mekanizması aşağıdaki gibidir;



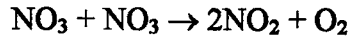
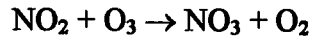
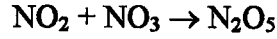
M üçüncü bir maddedir. O₂, O₃, N₂ veya He' dan herhangi biri olabilir. Burada hız ifadesi olarak;

$$\frac{-d(\text{O}_3)}{dt} = \frac{2k_1k_3(\text{O}_3)^2}{k_2 (\text{O}_2)}$$

kullanılır.

Ozonun termal parçalanması I. dereceden olmadığı için, yarı ömrü de başlangıç konsantrasyonuyla ters orantılıdır, oksijen konsantrasyonuyla ise doğrudan değişmektedir.

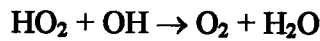
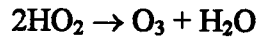
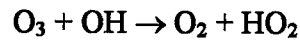
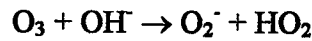
Ozonun parçalanması bir çok madde tarafından katalizlenir. Örnek olarak N_2O_5 ile olmanı alındığında;



Ozon kaldığı sürece N_2O_5 yeniden oluşmaktadır. Dolayısıyla net etki, ozonun parçalanması yönündedir. Bu işlem için 20 ve 40 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Ayrıca Cl_2 ile katalizlenen parçalanmaları da belirlenmiştir (Kirk ve Othmer, 1967).

Oda sıcaklığında ozonun parçalanması görünürde yüzey reaksiyonlarına bağlıdır. Temiz cam, paslanmaz çelik veya başka inert maddelerden oluşan temiz kaplarda 20-100 saatlik bir yarı ömre sahiptir. Bir çok katı madde ozonun parçalanmasını katalizlemektedir. Bu katalistlerin etkinliği başlıca; kristal yapısına, nemin olması yada olmaması gibi nedenlere bağlıdır.

Ozonu parçalama yoluyla yok etmek için As_2O_3 , NiO veya MnO_2 kullanılabilecek başlıca maddelerdir. Ozon sulu çözeltide gaz haline oranla daha çabuk bozunmaktadır ve bu bozulma reaksiyonlarını hidroksil iyonları katalizlemektedir. Bu zincirleme reaksiyonlar şöyledir:



Ayrıca ozonun parçalanması CCl_4 içinde de incelenmiştir. Reaksiyon unimolekülerdir. Bu reaksiyonun yarı ömrü 71°C'de 1.5 saat, 55°C'de ise 10.5 saattir (Kirk ve Othmer, 1967).

2.1.3 Fiziksel özellikleri

Ozon, molekülünde üç oksijen atomu bulunan, fosfor ve kükürtdioksida benzeyen karakteristik bir kokuya sahip mavi renkli kararsız bir gazdır. Stratosferde fotokimyasal olarak oluşan ozon, genellikle hava ya da oksijen ile seyreltik karışım halinde bulunur.

Ozon molekülü, geniş açılı bir yapıya sahiptir. Bu yapıya göre, merkezde bir oksijen atomu ve bu atoma eşit uzaklıkta iki tane oksijen atomu bağlıdır. Ozon molekülünün bağ açısı $116^{\circ}49'$ ve bağ uzunluğu 1.278 \AA 'dur. Ozon, -111.9°C de koyu mavi bir sıvıya yoğunlaşır. Sıvı ozon kolaylıkla patlayabilir. Ayrıca, sıvı veya buhar halindeki $\text{O}_2\text{-O}_3$ karışımları (% 20 den yüksek O_3) patlayıcıdır. Patlamaların sebebi; az miktarda katalist ya da organik maddeler, şoklar, elektrik kıvılcımları, sıcaklık ya da basınçtaki ani değişimlerdir.

Ozon IR, UV ve VIS bölgelerinde kuvvetli soğurma bantlarına sahiptir. Özellikle 2537 \AA 'daki soğurma maksimumu önemlidir.

Sıvı haldeki ozon CClF_3 , CCl_2F_2 , CH_4 , CO , F_2 , NF_3 ve OF_2 içerisinde çözünebilmektedir. CF_4 ve N_2 sıvılarıyla iki fazlı sistemler oluşturmaktadır. Sıvı ozon ve sıvı oksijenin birbirleri içinde çözünürlüğü sıcaklık azaldıkça azalır. Dolayısıyla sıvı ozon ve oksijen 93.2 K üzerinde tamamıyla karışabilir (bu sıcaklıkta toplam basınç 1.25 atm). Fakat 90.2 K de ise (atmosfer basıncında sıvı oksijenin kaynama noktası) iki tabakaya ayrılmaktadır. Bunlar sırasıyla % 17.6 ve % 67.2 mol ozon içermektedir. Daha düşük sıcaklıklarda fazların ayrılması daha belirgin olarak görülebilmektedir.

Ozon gazı suda az çözünür. Ozonun sıvılardaki çözünürlüğü sıcaklıkla azalır. Ozonun doymun çözeltilisini elde etmek zordur. Bunun nedeni, ozonun reaksiyon yapma ya da parçalanmaya olan eğilimidir.

Ozon, oksijene elektrik akımı verildiğinde, ultraviyole ışık etkisi altında ya da kimyasal reaksiyon sonucunda oluşur. Reaksiyonlar ve oluşum ısıları Çizelge 2.1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Ozonun oluşumu ve oluşum ısıları

$\text{O} + \text{O} \longrightarrow \text{O}_2$	$H_f^0 = -494.9 \text{ kJmol}^{-1}$
$\text{O}_2 + \text{O} \longrightarrow \text{O}_3$	$H_f^0 = -106.3 \text{ kJmol}^{-1}$
$\text{O} + \text{O} + \text{O} \longrightarrow \text{O}_3$	$H_f^0 = -601.2 \text{ kJmol}^{-1}$

Bu sonuçlar 1.013 bar basınç ve 273 K de kullanılır. Sıcaklığın artması ile oluşum entalpisi artar. 373 K de



Oluşum enerjisi, patlama enerjisi ile aynıdır.

Çizelge 2.2 Saf ozonun bazı fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 2.2 Saf ozonun bazı fiziksel özellikleri (Kirk-Othmer, 1970)

erime noktası, °C	-192.5±0.4	
kaynama noktası, °C	-111.9±0.3	
kritik sıcaklık, °C	-12.1	
kritik basınç, atm.	54.6	
kritik hacim, cm ³ /mol	111	
sıvının yoğunluğu ve buhar basıncı		
Sıcaklık, °C	Yoğunluk, g/cm ³	Buhar basıncı, torr
-183	1.574	0.11
-180	1.566	0.21
-170	1.535	1.41
-160	1.504	6.73
-150	1.473	24.8
-130	1.410	190
-120	1.378	427
-110	1.347	865
-100	1.316	1605
Katı ozonun yoğunluğu, g/cm ³ (77.4 K de)	1.728	
Sıvı ozonun viskozitesi, (77.6 K de)	4.17	
(90.2 K de)	1.56	
Yüzey gerilimi, dyn-cm (77.2 K de)	43.8	
(90.2 K de)	38.4	
Sıvının dielektrik sabiti, 90.2 K de	4.79	
Dipol moment, debye	0.55	
Magnetik duyarlık, cgs, gaz	0.002x10 ⁻⁶	
Sıvı	0.150	
Buharlaşma ısısı, kcal/mol (-111.9°C)	3410	

Moleküler Yapı : Ozon molekülü bir oksijen atomu ve bu oksijen atomuna eşit uzaklıktaki iki oksijen atomundan meydana gelir. Aradaki açı 116°49', bağ uzunluğu 1.278 Å⁰ dur. Ozondaki oksijen-oksijen bağ uzunluğunun sırasıyla 1.278; 1.278 ve 2.163 Å⁰ olduğu sıvı oksijen içerisindeki çözülmüş ozon ile yürütülen X-ışınları ölçümleriyle saptanmıştır (Durrant ve Durrant, 1970).

Oksijenin izotopları arasında bulunan ^{17}O % 4 olasılıkla ve ^{18}O % 20 olasılıkla oluşur. Bu iki oksijen izotopu köşe açısı (Çizelge 2.3) ve eşit kenar uzunları (Çizelge 2.4) giderek daralan 5 farklı ozon izotopu oluştururlar.

Çizelge 2.3 Oksijenin 5 farklı izotopu için köşe açıları

Özellik	1	2	3
$^{16}\text{O}_3$	$116^{\circ}58.6'$	$117^{\circ}2.1'$	$116^{\circ}27.8'$
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$116^{\circ}58'$	$117^{\circ}0'$	$116^{\circ}32.6'$
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	$116^{\circ}58.4'$	$117^{\circ}2.2'$	$116^{\circ}28.5'$
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	$116^{\circ}59.6'$	$117^{\circ}2.2'$	$116^{\circ}29.5'$
$^{18}\text{O}_3$	$116^{\circ}58.7'$	$117^{\circ}0.8'$	$116^{\circ}25'$

Çizelge 2.4 Oksijenin 5 farklı izotopu için kenar uzunlukları (nm)

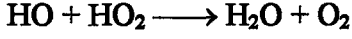
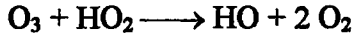
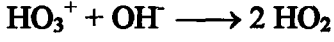
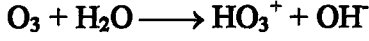
Özellik	1	2	3
$^{16}\text{O}_3$	0.12759	0.12771	0.12794
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	0.12761	0.12775	0.12991
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	0.12758	0.12770	0.12792
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	0.12759	0.12700	0.12791
$^{18}\text{O}_3$	0.12747	0.12760	0.12785

Sudaki Çözünürlüğü : Çizelge 2.5 de ozonun sudaki çözünürlüğü sıcaklığa karşı verilmiştir.

Çizelge 2.5 Ozonun sudaki çözünürlüğü

Sıcaklık		Bunsen katsayısı m^3/m^3 çözücü	Çözünürlük g/L
$^{\circ}\text{C}$	K		
0	273	0.526	1.130
10	283	0.408	0.875
20	293	0.321	0.688
30	303	0.258	0.563
40	313	0.210	0.450
50	323	0.172	0.369
60	333	0.143	0.307

Ozon sulu çözeltilde hidroksil iyonlarına parçalanır. Reaksiyonlar için olası bir sıra Adler ve Hill (1950) tarafından verilmiştir.



Bu işlem çözeltilinin pH'sına kuvvetli şekilde bağlıdır. Stumm (1958) 7.5 üzerindeki pH değerlerinde ozon yarı ömürlerini rapor etmiştir.

Çizelge 2.6 Sudaki ozonun yarı ömrü üzerine pH'ın etkisi (Stumm, 1958)

pH	Yarı ömrü (dak)
7.6	41
8.5	11
8.9	7
9.2	4
9.7	2
10.4	0.5

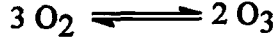
Ozonun Biyolojik Etkisi : Ozon iyi bir oksidasyon maddesi olmasının yanısıra, iyi bir dezenfeksiyon maddesidir. Ozon, önemli bir bakterisid ve virüsittir. Ozonla yapılan dezenfeksiyon çalışmalarında bakteri hücresi duvarının parçalandığı "*Lysis fenomeni*" denilen olay saptanmıştır (White, 1986).

Çok yüksek oksitleme etkisi nedeniyle, ozonun verdiği reaksiyonlar aşamalar halinde takip edilemez. Bu nedenle biyolojik etkisi üzerinde bugüne kadar pek fazla bilgi sahibi olunamamıştır. Ancak uygulanan suyun sıcaklığı arttıkça ozonun suya geçme oranı azaldığından, buna bağlı olarak biyolojik etkinin de azaldığı bilinmektedir.

Ozondan en çabuk etkilenen mikroorganizmalar bakterilerdir. Virüsler, bakterilere oranla, ozona karşı daha fazla dirençlidir. Sistler ve sporlar ise, seyreltik klorda olduğu gibi, virüslerden daha fazla dirençlidir.

2.1.4 Kimyasal özellikleri

Ozonun doğal sular içerisinde iki değişik şekilde reaksiyon oluşturması mümkündür. Bu reaksiyonlardan ilki, ozonun direkt olarak verdiği reaksiyonlar, diğeri ise parçalanarak OH radikalleri gibi sekonder oksidasyon maddeleri oluşturarak verdiği reaksiyonlardır.



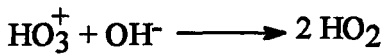
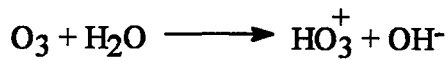
Ozonlama reaksiyonlarının iki tipi

İlk eşitliğe göre ozonun oluşumu endotermik bir prosestir. Bu nedenle ozon; ozon-oksijen arasındaki bu eşitlik artan sıcaklık ile çift taraflı bir reaksiyondur ve bu reaksiyon termaldir.

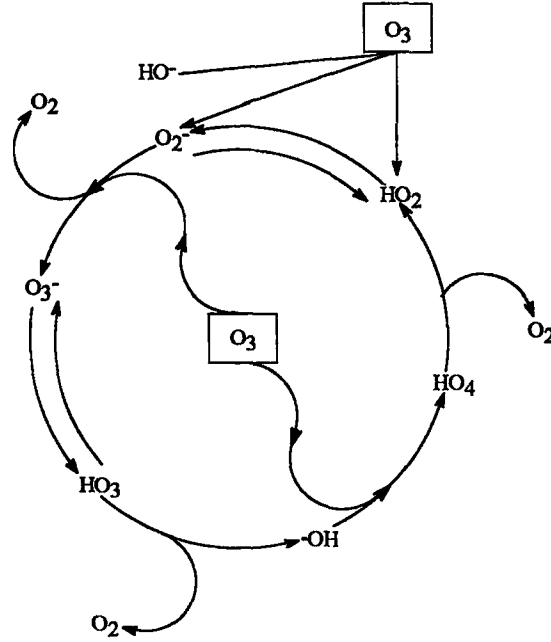
İkinci tip reaksiyonlar, çok hızlı gerçekleşmektedir. Ozonla direkt olarak kolay reaksiyon veremeyen organik kirleticiler, seçimsiz serbest radikal yolu üzerinden çok kolay reaksiyon verebilirler. Bu indirekt reaksiyonlar, bazik pH ve UV ışık ortamlarında daha kolay gerçekleşirler. Buna karşılık asidik pH değerleri, karbonat ve bikarbonat iyonları gibi etkenler, radikal oluşumunu durdurarak reaksiyonların direkt yoldan yürümesini sağlar.

Ozonun bozunması, OH⁻ ve HCO⁻ iyonları gibi birimler tarafından başlatıldığı için, ozon yüksek pH değerlerinde kararsızdır. Su içerisinde doğal organik maddeler bulunduğu anda dekompozisyon reaksiyonu hızlanır ve kimyası daha kompleks hale gelir.

Ozonun bozunma reaksiyonları aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



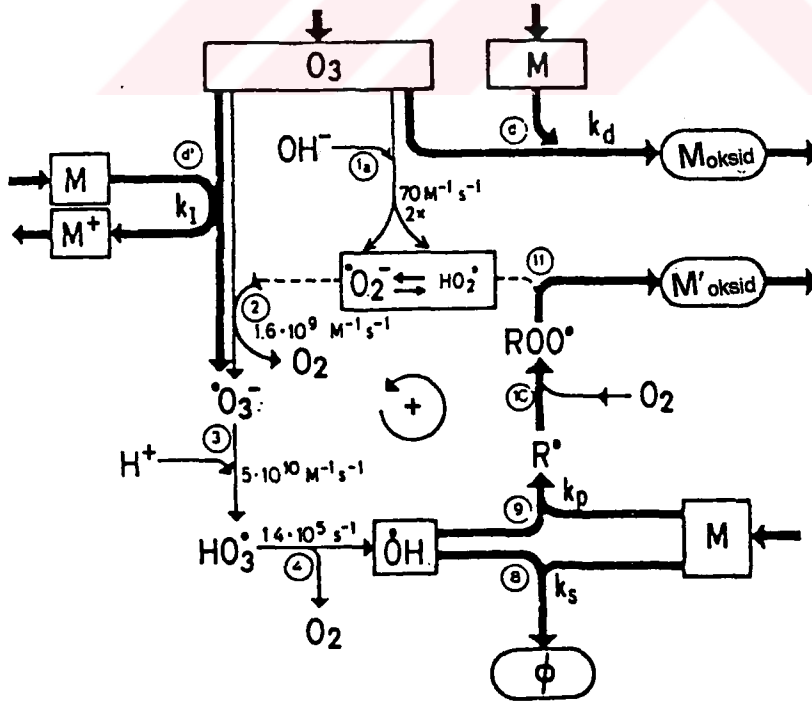
Ozonun saf su içindeki bozunması, dönüşümlü bir zincir halinde Şekil 2.1 de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Ozonun bozunma mekanizması

Su içerisinde, HCO_3^- iyonları gibi, doğal su kirleticilerinin bulunduğu hallerde, reaksiyon $\bullet\text{OH}$ radikali ile basit bir elektron transfer prosesi haline gelir.

Su içinde çözünen maddelerin bulunduğu durumlarda, ozonun bozunma reaksiyon dizisi Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



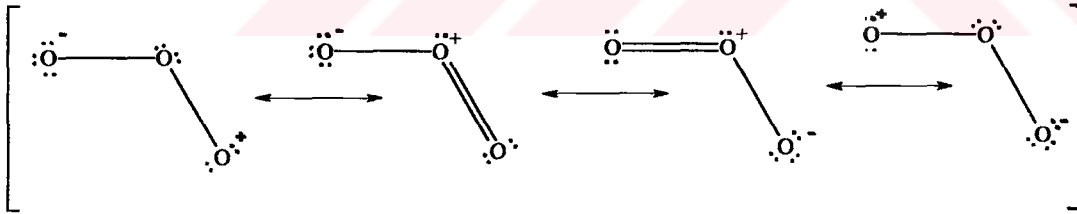
Şekil 2.2. Ozonun bozunma reaksiyon dizisi (Glaze, 1987)

Şekil 2.2’de verilen reaksiyon dizileri aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır.

1. Başlama aşaması : Ozonun OH⁻ iyonları ile reaksiyonu bir hidroperoksit radikali ve bir süperoksit anyonu oluşur (1). Bunlar bir asit-baz dengesi içindedirler. Bunlara ek olarak, su içinde çözülmüş halde bulunan maddeler (M), ozon ile direkt yoldan (d) ya da bir elektron transfer yolu (d’) ile ozonür radikali oluştururlar.
2. Hızlanma aşaması : •O₃⁻ radikali protonlandığında •OH radikallerine parçalanır (3-4). Bu radikaller organik moleküller (M) içinde bulunan bazı fonksiyonel grupları ile reaksiyona girerek, bazik ortamda katalizlenen bir reaksiyon sonucu, bir organik radikal oluştururlar. Oluşan bu organik radikal O₂ ile katılma yapar. Daha sonra HO₂• radikali •O₂⁻ radikallerini serbest bırakır.
3. Bitiş reaksiyonu : Bir çok organik ve anorganik maddeler •OH radikalleri ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlar sonucunda HO₂• ve •O₂ radikallerini öncelikle oluşturmayan birçok sekonder radikal oluşur.

Oluşan bu engelleyiciler genellikle zincir reaksiyonunu sona erdirirler. •OH radikali engelleyicisi olarak CO₃²⁻ veya CH₃COOH bulunduğu durumlarda, meydana gelen •OOCH₂COO⁻ ve •CO₃⁻ radikalleri ozon ile reaksiyona devam edemezler.

Ozonun rezonans yapıları vardır. Bu rezonans yapıları aşağıdaki gibidir;



Ozonun reaksiyonları organik ve anorganik maddelerle olmak üzere iki tiptir.

2.1.4.1 Organik maddelerle reaksiyonları

Ozonun organik maddeler ile yaptığı oksidasyon reaksiyonları, anorganik maddelere nazaran daha seçici ve daha az etkilidir. Bu reaksiyonlar, iki değişik yol üzerinden gerçekleşebilir.

I) Ozon, organik bileşiklerle direkt olarak, moleküler ozon halinde reaksiyon yapar. Bu reaksiyonlar seçicidir ve hız sabitleri 2. derecedendir.

İçme suyu arıtımı koşullarında, su içerisinde bulunabilen alkenler, basit aminler ve substitue benzenler, fenol, rezorsin vb. aromatik bileşikler, moleküler haldeki ozon ile kolaylıkla

reaksiyon verirler. Bu reaksiyon türünde, doğrudan katılma yolu ile önce ozonürler, daha sonra peroksitler oluşur.

II) Ozon, organik kirleticiler ile bir indirekt yol üzerinden de reaksiyona girebilir. Bu durumda ozonun dekompozisyonu sonucu oluşan serbest radikaller oksitleme görevi görürler. Bu reaksiyonlar çok hızlı ve seçimsizdir.

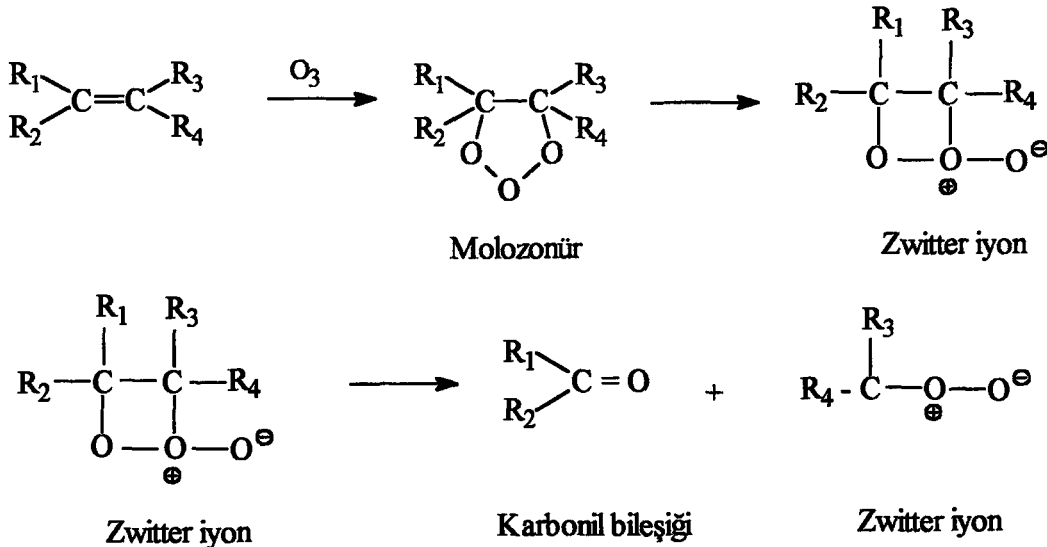
Alifatik asitler, aldehytler, ketonlar ve aktifliği az aromatikler moleküler O_3 ile kolay reaksiyon veremezler. Bu nedenle bunların oksidasyonu seçimsiz serbest radikal yolu üzerinden gerçekleşir.

Serbest radikaller -özellikle $\bullet OH$ - her türlü organik maddeye karşı çok reaktifler ve çok sayıda organik maddenin otooksidasyonuna yol açarlar. Sulu sistemler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, serbest radikal yolun direkt yoldan daha etkili olduğu sanılmaktadır. Gerçekten de konuyla ilgili yapılan çalışmalar ozonun bir organik kirletici ile yaptığı ilk oksidasyon reaksiyonu direkt yoldan gerçekleşse dahi, organik ve anorganik radikaller oluştuğunu göstermektedir. Daha sonraki reaksiyonlar, radikalik yol üzerinden ilerlemektedir (Yamamoto, 1979).

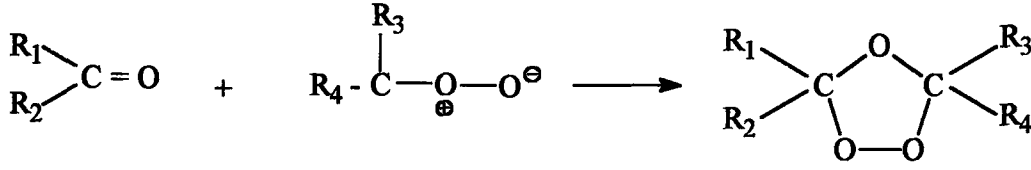
Ozon organik sistemlerde üç değişik oksidatif etki gösterebilir. Alkolleri aldehit yoluyla asitlere oksitleyebilir.



Ayrıca bir aromatik halkaya bir oksijen atomu substitue ederek bir fenol oluşturur. Ozonun en önemli organik reaksiyonları arasında etilenik bağları parçalama yeteneği gelir. Ozon $C=C$ bağına eklenecek molozonür (1,2,3-trioksalan) olarak bilinen bir katılma ürünü oluşturur. Aşağıdaki sıra Criegee (1957) tarafından önerilmiştir.



Molozonür daha sonra bir zwitter iyonu parçalanır. Bu da yeni bir zwitter iyon ve bir karbonil bileşiği oluşturarak kararlı hale gelir. Ozonürler aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi zwitter iyonun karbonil çift bağlarına katılması ile oluşurlar.



Karbonil bileşiği

Zwitter iyon

Ozonür

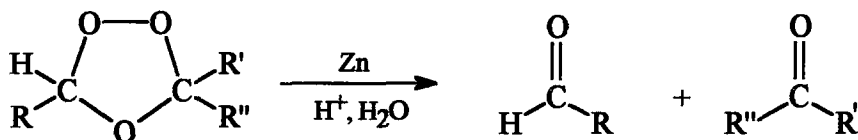
Daha sonra ozonür ara ürününün parçalanması sonucunda, karbonil bileşikler ve asitleri içeren oksitlenmiş ürünler karışımı ele geçmektedir. Ozonürlerin karbonil bileşiklerine veya karboksilli asitlere parçalanması yüksek verimlerle gerçekleşmektedir (Kirk ve Othmer, 1967).

Yukarıda açıklanan ozonun çifte bağlara katılması ve bunun sonucunda oluşan ozonürün karbonil bileşiklerine veya karboksilli asitlere parçalanması iki aşamalı bir reaksiyondur. Bu aşamalar;

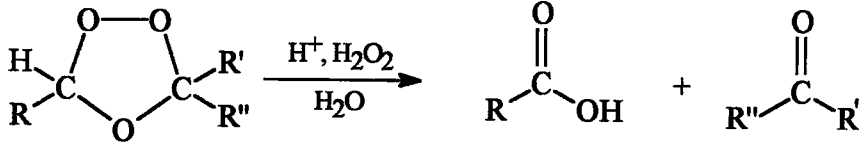
a) *Alkenlerin ozonüre yükseltgenmesi*: Reaksiyonun bu aşaması genellikle inert (örnek olarak CCl_4) bir çözücü içindeki alkenlerin ozonlanması ile gerçekleştirilir. Ozon, π bağına katılır ve sonuçta molozonür olarak bilinen dayanıksız bir ara ürün oluşmaktadır. Bu ara ürün de, C-C bağının parçalanmasını da içeren bir dizi değişime uğramakta ve bunu takiben ozonür oluşmaktadır. Ozonürler yağ kıvamında ve patlayıcı özellikte olan maddelerdir. Bu maddeler çok fazla önem taşımamaktadır ancak parçalanma ürünleri daha önemlidir (Uyar, 1992). Bu reaksiyon genellikle, parçalanmış ürünlerin karbon sayılarından yola çıkılarak ozonlanan maddedeki çifte bağın yerlerini tespit etmek için kullanılmaktadır (Özeriş, 1993). Fakat, artık bu amaçlar için modern aletli yöntemler kullanılmaktadır (Uyar, 1992).

b) *Ozonürlerin yükseltgenme yada indirgenme ile son ürüne parçalanması*: Bu aşamada ürünler elde edilir. Eğer ikinci basamakta indirgenme olursa, alkenin monosüstitue karbonu aldehit verir. İkinci basamakta yükseltgenme olursa alkenin monosüstitue karbonu karboksilli asit verir. Alkenin disüstitue karbonu her iki durumda da keton verir. En çok kullanılan indirgenler çinko metal, asit çözeltisi veya dimetil sülfürdür. Yükseltgemedede ise çoğunlukla hidrojen peroksit kullanılmaktadır.

Aldehit ve ketonlara indirgenme şu şekilde yapılmaktadır;

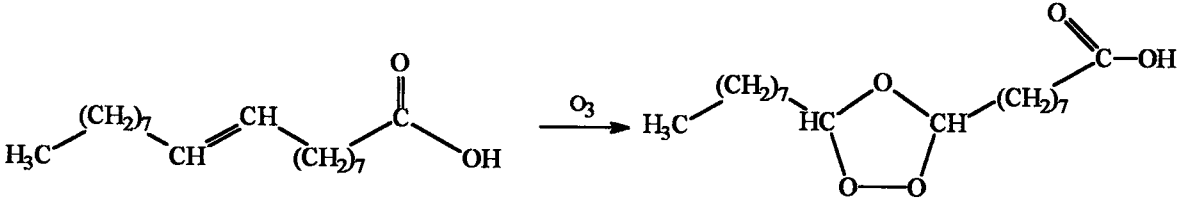


Karboksilli aside yükseltgemi ise şöyledir;

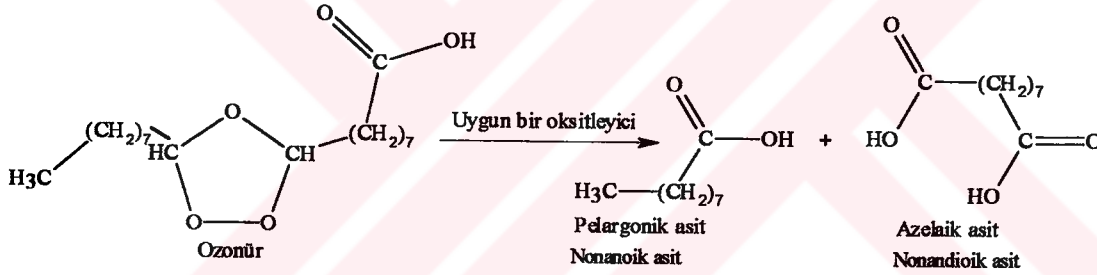


Bütün bu parçalanma ürünleri, çifte bağ karbon atomlarının bağladığı sübstitüentlere bağlı olarak değişmektedir.

Ozonun etilenik bağa katılması ve onu parçalaması oleik asit üzerinde incelenmiştir (Cook, 1982). Oleik asit bir tane etilenik bağ içerir. Yani doymamış bir karboksilli asittir.



Görüldüğü gibi çifte bağ başına bir mol ozon düşmüştür. Oluşan bu ozonür parçalanarak son ürünleri verecektir.

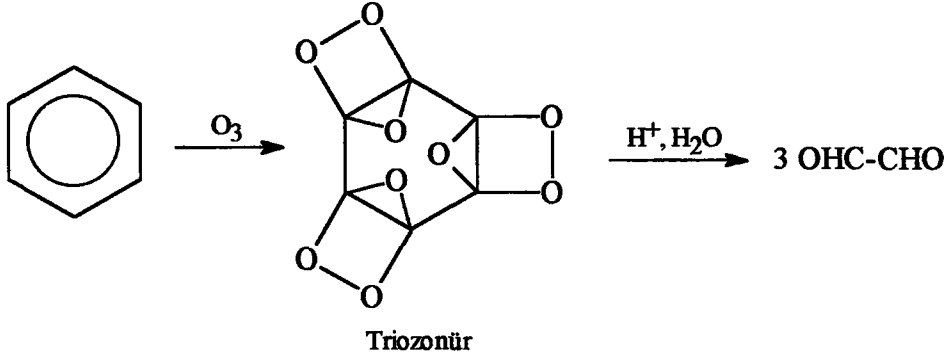


Cook (1982) parçalanma ürünlerinin incelenerek başlangıç maddesi hakkında bir fikir edinilebileceğini göstermiştir.

Bazı durumlarda ozon $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}$ bağına katılmaz, bunun yerine, yani ozonür oluşturmanın yerine onları parçalamadan direkt karbonil grubuna oksitlerler. Fakat, yine de çok halkalı aromatik bileşiklerde hem ozonür hem de karbonile yükseltgemi (ki bu genelde kinondur) olmaktadır. Bu sonuca göre, reaksiyon karışımı oksidasyon ve ozonoliz ürünlerini içermelidir (Kirk ve Othmer, 1967).

Ozon asetilenik $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bağa sahip olan bileşikleri de parçalayabilir. Bu parçalama ürünlerinden de izole edilen bileşikler diketonlar ve karboksilli asitlerdir.

Ozon aromatik yapıdaki bileşiklerle reaksiyon verebilir. Aromatik bileşiklerin en basiti olan benzen ozonla çok yavaş bir reaksiyon vermektedir. Benzenin her bir molüne karşılık üç mol ozon harcanmaktadır. Parçalanma sonucunda oluşan ürün glioksaldır.



Diğer organik hidrokarbonlar ozonla genellikle aşağıdaki azalan reaktivite sırasına göre reaksiyon verirler (Oehlschlaeger, 1978):

Olefinler > fenantren > antrasen > naftalen > benzen

Aromatik halkadan elektron çeken halojen, nitro, sülfonik asit, karbonil ve karboksil grupları gibi substituentler halkayı ozona karşı deaktive ederek ozonun saldırı hızını yavaşlatırlar. Diğer taraftan alkil, metoksil ve hidroksil grupları gibi elektron verici substituentler ozon oksidasyonunu aktive ederler. Substituent grupların bu davranışı sulu çözeltideki ozon oksidasyonunun serbest radikal mekanizmasıyla uyumludur.

Ozonun metil substitue benzenlere saldırı hızı metil substituentlerin sayısı ile artar. Örneğin toluen benzenden, ksilen toluenden çok daha hızlı oksitlenir. Bu durum, metil grubunun benzen halkasını aktifleştirmesinden ileri geldiği düşünülerek açıklanabilir (Bailey, 1978). Klorobenzen yavaş oksitlenirken klorofenol hızla oksitlenir. Dikloro-, trikloro-, tetraklorofenoller ozonla hızla oksitlenir, fakat pentaklorofenol çok yavaş oksitlenir. Elektron çekici grupların varlığı nedeniyle benzensülfonik asit, benzoik asit ve nitrobenzen gibi ozonla çok yavaş reaksiyon verir.

Polinükleer aromatik bileşikler (PNAs) genellikle ozonla oksidasyona benzenden daha reaktifler. Bundan dolayı ürünlerin bileşimini tahmin etmek güçtür.

Doymuş hidrokarbonlar oda sıcaklığında ozonla yavaş reaksiyon verirler. Fakat yüksek sıcaklıklarda reaksiyon oldukça hızlı yürür. Bir çok yazarın (Rice vd., 1977; Miller vd., 1978; Gilbert, 1979) sulu çözeltilerde organik maddelerin ozon oksidasyonu ile ilgili literatürleri incelemesiyle genel olarak, kolaylıkla oksitlenen fonksiyonel grubu bulunmayan doymuş alifatik bileşiklerin içme suyunun işlenmesi veya atıksuların dezenfeksiyonu için uygun

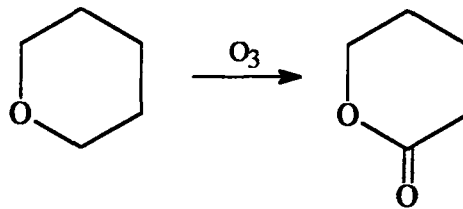
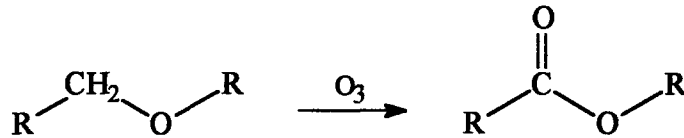
koşullarda ozona karşı reaktif olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu koşullar düşük ozon miktarları (1-10 mg/L) ve oldukça kısa temas süreleri (5-10 dakika) gerektirmektedir. Böyle nispeten reaktif olmayan organik materyaller; doymuş alifatik asitler, pek çok aldehitler, alkoller ve hidrokarbonlardır. Gerçekte oksalik asit organik materyallerin ozonlanmasında en kararlı son organik oksidasyon ürünü olarak düşünülür.

Diğer taraftan, içme suyu üretim tesislerinde kullanılan daha yüksek ozon miktarı ve daha uzun temas süresi kullanıldığında doymuş alifatik aldehitler ve alkoller Çizelge 2.7’de görüldüğü gibi oksitlenebilirler (muhtemel ürünler organik asitler ve CO₂) (EPA, 1980). Etanol ve bütanolün ozonizasyonu devam ettiğinde sulu çözeltinin pH’ının düştüğüne dikkat edilmesi gereken bir noktadır. Bu durum organik asitler ve/veya CO₂ oluşumu nedeniyle gözlenmektedir.

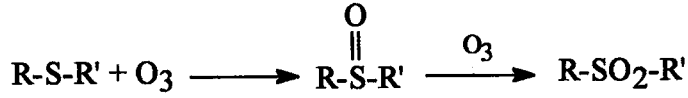
Çizelge 2.7. Alkollerin ozonizasyonu

Bileşik	Konsantrasyon	Ozon tüketimi	% Bozunma	pH
Metanol	140 mg/150 mL	90 mg	29	5.5-5.5
Etanol	210 mg/150 mL	360 mg	71	5.4-3.8
Etanol	92 mg/L	211 mg	90	6.3-3.8
Bütanol	330 mg/150 mL	380 mg	64	6.2-3.8
İzopropanol	192 mg/L	2.6 g	100	7

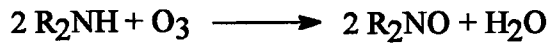
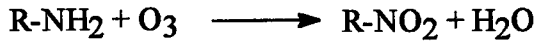
Ozon eterle reaksiyon yapabilir. Bu reaksiyonda, ozon eterdeki oksijen atomuna komşu olan karbonu karbonil grubuna oksitler ve sonuçta ester oluşur. Ozonun siklik eterlerle reaksiyonundan da laktonlar oluşmaktadır.



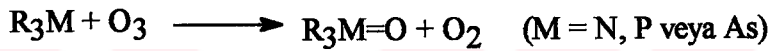
Ozonun siklik formallar ile reaksiyonu karbonatları oluşturur. Organik sülfürler ozon ile oksitlenerek sülfoksit (RSOR') yoluyla sülfonlara (RSO₂R') giderler. Burada ara ürün olan sülfoksit nadir olarak izole edilebilir.



Ozon primer ve sekonder aminler ile kolaylıkla reaksiyon vererek nitro ve nitroksid bileşikleri ile bunun yanında karbon zincirindeki reaksiyonlar sonucu oluşan diğer ürünleri oluştururlar.



Tersiyer aminler, fosfinler, arsinler başlangıçta N-oksitleri oluştururlar.



Ancak asidik ortamda amin azot atomları protonlanır ve molekülün bu noktasını ozon saldırısına karşı deaktive eder.

Ozonun stokiyometrik miktarlarda reaksiyona girdiği oksidasyon ve ozonoliz reaksiyonlarının yanında, katalitik reaksiyonları da vardır. Bu reaksiyonlarda ozon miktarını deney koşulları belirler. Aldehit ve peroksitlerin hazırlanması bu reaksiyonlardan birisidir. Burada ozon sadece katalist veya oksidasyonu başlatıcıdır. Örnek olarak, kümen hidroperoksit hazırlanmasında kümenin oksidasyonu ve ozonlanması kullanılır.

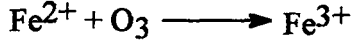
2.1.4.2 Anorganik maddelerle reaksiyonları

İçme suyu kaynağı olarak kullanılan yüzey suyu ve yeraltı sularında, doğal organik ve sentetik organik kirleticiler bulunduğu gibi Fe²⁺, Mn²⁺, S²⁻, I⁻, vb. anorganik kirleticiler de bulunabilir.

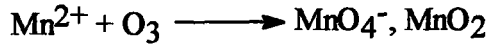
Ozon, bu anorganik kirletici iyonlarla çabuk reaksiyon vererek, çözünür olmayan yüksek değerli iyonlarına oksitler. Bu iyonlar, su içinde ya çöken bir flok oluştururlar, ya da suyun yüzeyine bağlanan bir küme meydana getirirler.

Çözeltide bulunan bir valens halinden daha fazla valensi olan metaller genellikle ozonla daha yüksek (ya da en yüksek) valens haline oksitlenebilirler. Bu prosesin klasik örnekleri işlenmemiş suların yüksek oranda demir ve manganez içerdiği içme suyu üretim tesislerinde

meydana gelir. Demir (II) kantitatif olarak demir (III)'e yükseltgenir daha sonra hidroliz olarak çözültiden kolaylıkla ayrılan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşturur (Rice vd., 1979).



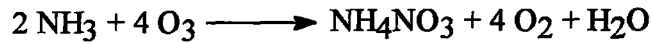
Mangan(II), ozonla çözünmeyen MnO_2 'ye hızlı bir şekilde hidrolizlenen Mangan(IV)'e kolaylıkla oksitlenir. Ancak, mangan içeren çözültülerin aşırı oksitlenmesi mor renkli çözünebilir permanganat iyonlarını oluşturabilir. Böyle durumlarda, ozonlanmış su bekletilir, bu sırada ortamda bulunan eser miktardaki çözünmeyen organik maddelerin oksidasyonu ile permanganat mangan(IV)'e geri döner (Rice vd., 1979).



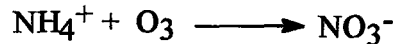
Ağır metaller çözültide çözünebilir organik çelatlar halinde de bulunabilirler ve bunlar oksidasyona karşı stabil ise, toksik ağır metallerin ozon ile oksidasyonunun ardından hidroliz ve çöktürme ile çözültiden uzaklaştırılamayabilir. Örneğin, humik materyallerle çelatlanan mangan klorlama ile işlenmemiş içme suyu kaynaklarından uzaklaştırılamaz. Ancak, daha kuvvetli oksidanlar, klordioksit ve ozon bu çözünebilir kompleksler ve mangan tuzlarını parçalar ve böylece çöktürebilirler (Miller vd., 1978).

Ozonun amonyakla reaksiyonu kuru gazlarla sıvı amonyak içinde, CCl_4 içinde ve sulu çözültide çalışılmıştır. Bu reaksiyon son derece hızlıdır ve oluşan son ürün daima amonyum nitrattır.

Buna karşın çok düşük sıcaklıklarda kırmızı renkli amonyum ozonürün oluştuğu görülmüştür. Bu madde hızla amonyum nitrat, oksijen ve suya parçalanmaktadır.



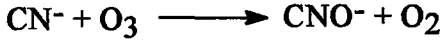
NH_4^+ iyonları, atık su arıtımındaki normal koşullarda ozondan etkilenmezler, fakat kullanılan ozonun NH_3 'a molar oranı 12:1 olduğu taktirde pH'nın bazik olması koşuluyla bu iyonlar tamamıyla NO_3^- lara yükseltgenirler.



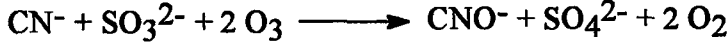
Ozon, azotun düşük oksitleriyle (NO , NO_2 , N_2O_3 ve N_2O_4) çok hızlı bir reaksiyon verir ve oluşan ürün azot pentaoksittir (N_2O_5).

Ozon, NO_2 ve ClO_2 gazlarıyla birlikte reaksiyona girerek nitronyum perklorat (NO_2ClO_4) oluşturmaktadır. Bu madde, düşük buhar basıncına ve kuvvetli oksitleme özelliğine sahip olan beyaz bir maddedir.

Serbest siyanür iyonları ozonla hızla siyanata yükseltgenir. Siyanat iyonları CO₂ ve azota çok daha yavaş oksitlenir. Tiyosiyanat iyonları ozonla hızla oksitlenerek siyanür iyonlarını oluştururlar.



Bu reaksiyon tekrar ozon katılması ile devam ederse siyanat oluşumuna kadar ilerler.



Demir ve manganın kompleks organik bileşikler içinde bulunduğu durumlarda, ozonlamaya yardımcı olarak, filtrasyon ve absorpsiyon işlemlerinin katalitik etkisinden de yararlanır.

Bazı ağır metallerin, özellikle demir, siyanür kompleksleri ozonlamaya karşı oldukça karardır. Gerçekte, demir(III) heksasiyanato kompleksi (fotoğrafçılıkta ağartıcı ajan olarak kullanılır) ozonla bozunmaya karşı çok dayanıklıdır ve bu nedenle ozona dayalı geri kazanma ve yeniden kullanma sistemi ticari olarak kullanılmaktadır. Kullanılmış demir(II) heksasiyanato ağartma çözeltisi ozonlanır ve basitçe demir(II) demir(III)'e dönüşür. Elde edilen demir(III) heksasiyanato kompleks çözeltisi fotografik ağartma işleminde yeniden kullanılır (Lorenzo ve Hendrickson, 1979).

Diğer taraftan, nikel ve bakırın siyanür kompleksleri ozonlama ile kolaylıkla bozunur (Garrison vd., 1975).

2.1.5 Katalitik ozonlama

Son yıllarda, UV radyasyonun ozonlama ile kombinasyonu sulu çözeltilerdeki pekçok ozon oksidasyonunun hızında artış göstermiştir (Prengle, 1977). Örneğin, kullanılmış demir(II) heksasiyanato fotografik beyazlatma çözeltisinden ozonlama ile rejenerasyonunda ozonlamaya karşı yeterince stabil olan demir(II) heksasiyanato kompleksi ozonlama reaksiyonu sırasında UV ışığı olduğunda oldukça hızlı parçalanır.

180-400 nm dalga boyu aralığında UV ışığın aynı anda ortama verilmesi 72-155 kcal/mol ek enerji sağlar ve Prengle (1977) bu durumun başlangıç bileşiğinden uyarılmış haldeki parçacıklar kadar serbest radikalleri de oluşturacak derecede çok olduğuna ve sonraki oksidasyon türlerinin ozonlama sırasında oluşmadığına inanmıştır. Bunlar, başlangıçta ve sonradan oluşan oksidasyon ürünlerinin olduğu kadar başlangıçta bulunan çözünenin uyarılmış haldeki parçacıkları ile hidroksil ve hidroperoksi radikallerini içerir. Prengle (1977),

tüm bu uyarılmış haldeki parçacıkların toplam oksidasyon hızına katkıda bulunduğunu düşünmüştür. Çizelge 2.8'de çeşitli oksitleyici maddeler ve serbest radikaller azalan bağlı oksitleyici güçlerine göre sıralanmıştır.

Çizelge 2.8. Oksitleyici maddelerin bağlı oksidasyon gücü (Prengle, 1977)

Oksitleyici Maddeler	Oksidasyon Potansiyeli, volt	Bağlı Oksidasyon Gücü*
Flor	3.06	2.25
Hidroksil radikali	2.80	2.05
Atomik oksijen	2.42	1.78
Ozon	2.07	1.52
Hidrojen peroksit	1.77	1.30
Perhidroksil radikalleri	1.70	1.25
Hipoklorik asit	1.49	1.10
Klor	1.36	1.00

* Referans olarak klor baz alınmıştır (= 1.00)

Leitis vd. (1979) benzenin ozon, ozon/UV ve serbest radikal oluşturduğu bilinen ikili oksitleyici sistemler (H_2O_2/UV , Fenton reaktifi- $NaOCl/H_2O_2$) ile benzenin oksidasyonundan sonra bifenili belirleyememiştir.

Ozon/UV proseslerinin serbest radikal mekanizmalarını içermediğine ilişkin daha iyi bir doğrulama, nitrobenzen, benzoik asit ve anisolün (metoksibenzen) ozon ve ozon/UV ile oksidasyon hızları ile ilgili bir çalışmada da görülmüştür (Leitis vd., 1979). Bu üç bileşiğin UV/ozonlamaları için hız sabitleri başlıca elektrofilik aromatik substitusyon mekanizması ile ilerleyen UV/ozon oksidasyonu ile uyumlu değildir. Bu bulgu, bu bileşiklerin yok olmasında serbest hidroksil radikallerinin büyük bir rol oynamadığını göstermiştir, çünkü hidroksil radikali aromatik substitusyonda kuvvetli elektrofilik parçacık olarak davranır. Ancak, aynı üç bileşik Fenton reaktifi veya UV/H_2O_2 ile oksitlendiğinde oksidasyon hızları aromatik halkanın elektrofilik serbest radikal substitusyonu için doğru sıradadır, örneğin, anisol benzoik asitten, benzoik asit ise nitrobenzen daha hızlı oksitlenir.

UV katalizli ozonlama reaksiyonlarının izlediği mekanizmalar gözardı edildiğinde, ozon/UV kombinasyonunun, özellikle yalnızca ozon kullanıldığında dayanıklı olan bileşikler için, oksidasyonun ozon kullanıldığından daha hızlı ilerlemesine neden olduğuna şüphe yoktur.

Sierka (1977), sodyum asetat çözeltilerinin (ozon oksidasyonuna karşı son derece dayanıklı) ozonlanması sırasında ultrases enerjisinin eklenmesinin asetat iyonu oksidasyonu hızını önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir.

Ancak ozonlama ve ozon/ultrases işlemi uygulanan asetat iyonu çözeltilerinin KOİ/TOK oranları, ses dalgaları varlığında ve yokluğunda farklı kimyasal oksidasyon yollarının etkin olduğunu göstermiştir.

Nakayama vd. (1979), yalnızca ozon kullanıldığında oksidasyona dayanıklı organik bileşiklerin ozonlanmasının H_2O_2 varlığında gerçekleştirildiğinde hızlı ilerlediğini bildirmişlerdir. Çizelge 2.9'da bu yükseltgen kombinasyonu ile oksitlenen pekçok saf organik bileşik listelenmiştir. Tüm bileşiklerde çözeltilerin TOK'u $30 \text{ mg/L } H_2O_2$ ve ozonlama ile süredikkate alınmaksızın 40 mg/L civarından önemli ölçüde düşürülmüştür. Ancak, TOK'u uzaklaştırmak için kullanılan ozon oranı 6.9/1 (propiyonik asit için) ile 12.9/1 (metanol için) arasındadır.

Çizelge 2.9. Hidrojen peroksit ile katalitik ozonizasyon

Bileşikler	TOK ^a , mg/L	TOK ^b , mg/L	$\Delta O_3/\Delta TOK$	$\Delta O_3/\Delta H_2O_2$
Metanol	37.5	2.3	12.9	15.2
Etanol	38.4	8.3	11.0	11.0
n-Bütanol	39.5	10.5	9.5	9.1
ters-Bütanol	39.0	10.5	9.8	9.1
sek-Bütanol	40.5	12.5	10.0	9.1
Sodyum asetat	43.5	13.5	9.1	9.1
Propanoik asit	43.0	7.5	6.9	8.3
Benzoik asit	44.2	11.1	11.1	12.3
Aseton	41.0	13.0	9.1	8.3
Metil izobütil keton	45.3	20.7	9.9	8.3
Fenol	42.5	9.5	9.6	10.5
Etanolamin	43.0	4.5	11.0	14.1
Dietanolamin	42.5	7.4	11.6	13.5
Etilenglikol monometil eter	41.4	4.0	8.9	11.1

a : reaksiyondan önce

b : reaksiyondan sonra

2.1.6 Ozon oksidasyonunun organik bileşiklerin biodegradasyon özellikleri üzerine etkisi

Bazı durumlarda organik bileşikler (örneğin formik asit) ozon ile tamamen CO₂ ve suya oksitlenebilir, fakat böyle durumlar nispeten kısa ozon temas süresi ve nispeten düşük ozon dozları kullanılan su ve atık su işleme tesislerinde yaygın değildir. Pekçok durumda, ozonlama sırasında organik bileşikler, çok fazla miktarda oksijen ortama girdiğinden, daha ileri ozonlamaya daha dayanıklı olan diğer bileşiklere oksitlenirler. Böyle oluşumlar ozonlama sırasında KOİ ve TOK seviyelerindeki değişiklikler izlenerek belirlenebilir. Ozonlama sırasında KOİ seviyelerinde önemli düşmeler gözlenir fakat TOK değerleri sabit kalır. Böyle durumlarda, ozon oksidasyonu, bir organik bileşiği basitçe diğerine dönüştürür.

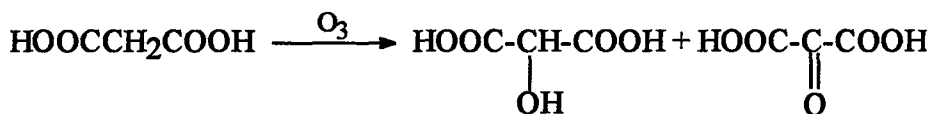
Sadece, ozonlama sırasında TOK değerleri de düştüğünde organik bileşiğin tamamen CO₂ ve suya dönüştüğü sonucuna varılır.

Ozon oksidasyonunun başlangıçtaki organik bileşiğe oksijen bağlaması gerçeği ozonlanan maddenin başlangıç maddesinden daha kolay biodegrade olması gerektiğini gösterir. Ozon oksidasyonundan sonra BOİ₅/KOİ oranlarındaki artışın büyüklüğü pekçok organik bileşiğin 5 günlük biyolojik bozunmasındaki bağıl artışı gösterir. Ancak Benedek (1979), ozon oksidasyonundan sonra mikroorganizmaların yeni organik substratlara adaptasyonu için 5 günün yeterli bir süre olmayabileceği konusunda uyarılmaktadır. Benedek (1979), ozonlanan spesifik organik bileşiklere bağlı olarak daha uzun adaptasyon periyodlarının kullanılmasını önermektedir.

Organik maddeler ozonla oksitlendiğinde genellikle biyolojik olarak bozunabilir hale gelmektedir. Bu nedenle bu tip organik maddeler için tek başına ozon oksidasyon maddesi olarak yeterli olmayıp, ozonlamanın ardından bir biyolojik bozundurma işlemi gerektirmektedir. Ozona karşı dayanıklı olan maddeleri UV, ultrason, H₂O₂ gibi çeşitli katalitik yardımcıları ve fazla miktarda ozon kullanarak tamamen yok etmeye çalışmak yerine maddeyi biyolojik olarak bozunabilir hale dönüştürmek için yeterli olabilecek katalizörlü veya katalizörsüz bir ozonlama daha etkili bir yöntem olacaktır. Bu şekilde yapılacak bir işlem ozonlamanın tek başına yeterli olmadığı durumlarda kirleticileri yok etmek amacıyla göz önüne alınmalıdır.

2.2 Ozon ile Yapılan Çalışmalar

Dobinson (1959) malonik asitin sulu çözeltilerini ozonlamış ve ürün olarak hidroksimalonik asit ve ketomalonik asiti tanımlamıştır :



2.1.6 Ozon oksidasyonunun organik bileşiklerin biodegradasyon özellikleri üzerine etkisi

Bazı durumlarda organik bileşikler (örneğin formik asit) ozon ile tamamen CO₂ ve suya oksitlenebilir, fakat böyle durumlar nispeten kısa ozon temas süresi ve nispeten düşük ozon dozları kullanılan su ve atık su işleme tesislerinde yaygın değildir. Pekçok durumda, ozonlama sırasında organik bileşikler, çok fazla miktarda oksijen ortama girdiğinden, daha ileri ozonlamaya daha dayanıklı olan diğer bileşiklere oksitlenirler. Böyle oluşumlar ozonlama sırasında KOİ ve TOK seviyelerindeki değişiklikler izlenerek belirlenebilir. Ozonlama sırasında KOİ seviyelerinde önemli düşmeler gözlenir fakat TOK değerleri sabit kalır. Böyle durumlarda, ozon oksidasyonu, bir organik bileşiği basitçe diğerine dönüştürür.

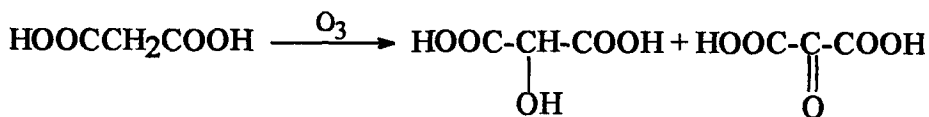
Sadece, ozonlama sırasında TOK değerleri de düştüğünde organik bileşiğin tamamen CO₂ ve suya dönüştüğü sonucuna varılır.

Ozon oksidasyonunun başlangıçtaki organik bileşiğe oksijen bağlaması gerçeği ozonlanan maddenin başlangıç maddesinden daha kolay biodegrade olması gerektiğini gösterir. Ozon oksidasyonundan sonra BOİ₅/KOİ oranlarındaki artışın büyüklüğü pekçok organik bileşiğin 5 günlük biyolojik bozunmasındaki bağıl artışı gösterir. Ancak Benedek (1979), ozon oksidasyonundan sonra mikroorganizmaların yeni organik substratlara adaptasyonu için 5 günün yeterli bir süre olmayabileceği konusunda uyarılmaktadır. Benedek (1979), ozonlanan spesifik organik bileşiklere bağlı olarak daha uzun adaptasyon periyodlarının kullanılmasını önermektedir.

Organik maddeler ozonla oksitlendiğinde genellikle biyolojik olarak bozunabilir hale gelmektedir. Bu nedenle bu tip organik maddeler için tek başına ozon oksidasyon maddesi olarak yeterli olmayıp, ozonlamanın ardından bir biyolojik bozundurma işlemini gerektirmektedir. Ozona karşı dayanıklı olan maddeleri UV, ultrason, H₂O₂ gibi çeşitli katalitik yardımcı ve fazla miktarda ozon kullanarak tamamen yok etmeye çalışmak yerine maddeyi biyolojik olarak bozunabilir hale dönüştürmek için yeterli olabilecek katalizörlü veya katalizörsüz bir ozonlama daha etkili bir yöntem olacaktır. Bu şekilde yapılacak bir işlem ozonlamanın tek başına yeterli olmadığı durumlarda kirleticileri yok etmek amacıyla göz önüne alınmalıdır.

2.2 Ozon ile Yapılan Çalışmalar

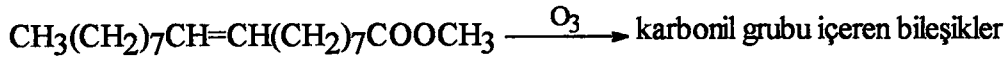
Dobinson (1959) malonik asitin sulu çözeltilerini ozonlamış ve ürün olarak hidrosimalonik asit ve ketomalonik asiti elde etmiştir :



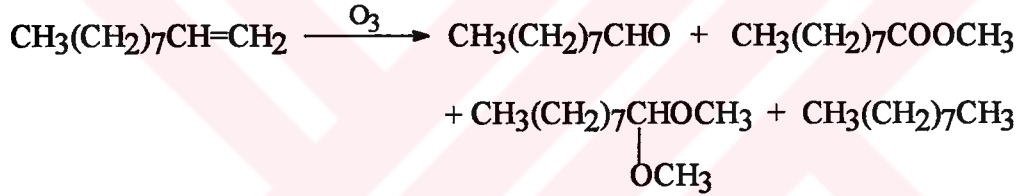
Jürs (1966), literatürleri incelediğinde susuz çözeltilerde, polar olmayan (karbon tetraklorür, hekzan vb.) çözücülerde alifatik çift bağların ozonlanmasının polimerik ozonürler üzerinden yürüdüğü sonucuna varmıştır. Susuz polar çözeltilerde (asetik asit gibi) reaksiyon monomerik ozonürler lehine yürümektedir.

Jürs su içersinde ozonürlerin hidrolizinden peroksiesterlerin, daha ileri hidrolizinden dialkoller ve aldehitlerin oluştuğu sonucuna varmıştır.

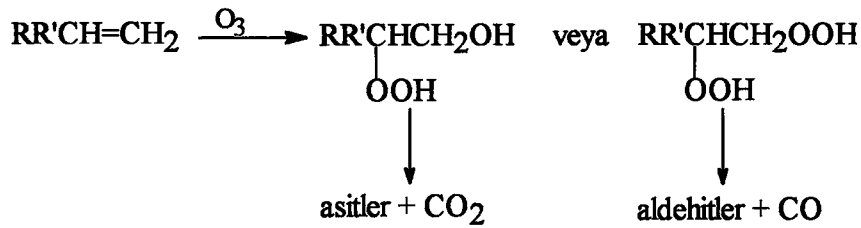
Pryde vd. (1968) sudaki alifatik doymamış maddelerin ozonolizini çalışmıştır. Metil oleat (5 g / 25 g distile su) oksijen içeren % 2-3 ozon ile 20-30 dakika ozonlamış, % 82 verimle yeni karbonil grupları içeren bileşikler meydana gelmiştir.



1-Deken ozonlandığında bir aldehit, bir dimetil asetal, bir metil ester ve bir hidrokarbon meydana gelmiştir. Tüm bu ürünlerin çift bağı açılmasından oluştuğu sonucuna varılmıştır.



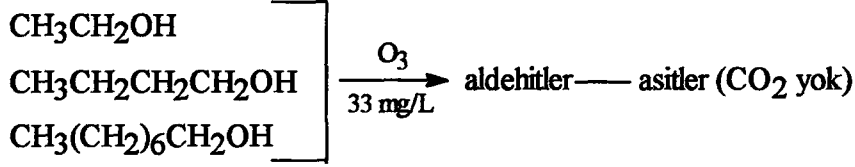
Pryde vd. (1968), az çözünen organik bileşiklerin ozonolizinin hidroperoksitler ve/veya dihidroperoksitler üzerinden ilerlediği, hem hidroperoksitin hem de dihidroperoksitin suda kolayca asitler ve CO₂'e veya aldehitler ve CO'e dönüşeceği sonucuna varmıştır.



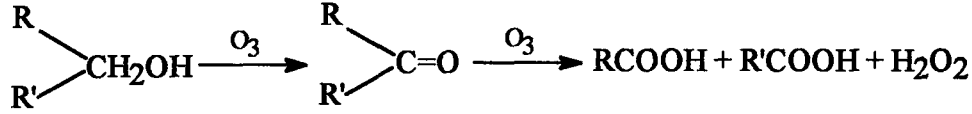
Dorfmann (1973), su içinde sisteini ozonlamış ve başlangıç oksidasyon ürünü olarak sistini izole etmiştir. Ozonlamaya devam edildiğinde sistinden sonra tanımlanamayan bozunma ürünleri oluşmuştur :



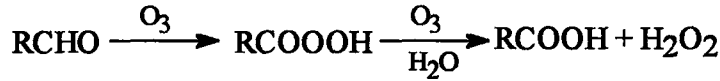
Kraznov vd. (1974), alifatik alkoller ve aldehitlerin sulu çözeltilerini ozonlamıştır. Seyreltik sulu çözeltide etanol, bütanol ve oktanol ile 33 mg/L ozon miktarında aldehitler sonra asitler oluşmuş, fakat hiç CO₂ oluşmamıştır. Artan pH ile oksidasyonun hızı artmıştır :



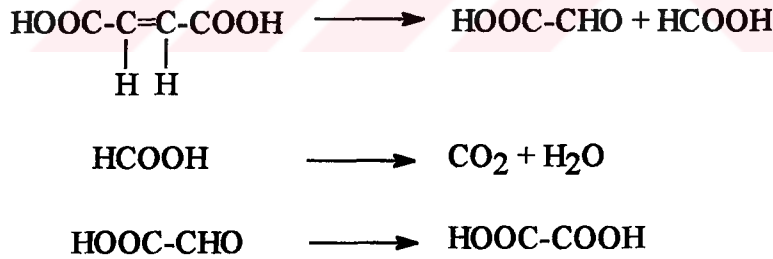
Sekonder alkoller ozonizasyonda kolaylıkla ketonları, daha ileri oksitlendiklerinde organik asitler ve suyu oluşturmuştur (Kraznov vd., 1974). Ketonik araürünler alkollerden daha düşük kaynama noktasına sahiptir ve gaz fazında çok kolay karışırlar.



Aldehitler peroksitleri, peroksitler de seyreltik sulu ortamda sürekli ozonizasyonda organik asitler + H₂O₂ ürünlerini oluşturur (Kraznov vd., 1974).



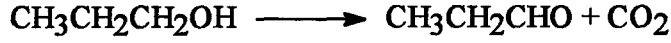
Gilbert (1977) pH 5'te başlayarak maleik asitin 1 litre çözeltisini (0.001 mol/L) ozonlamıştır. Ozonlamadan 50 dakika sonra maleik asitin oksidasyonu tamamlanmıştır, bu esnada ozonun 195 mg'ı (% 39) kullanılmıştır. Maleik asitin bozunması hızlıdır ve maleik asit ortamdaki yok olurken aynı anda gliksilik ve formik asitler oluşmuştur. Maleik asit tamamen yok olduktan sonra formik asit CO₂ ile suya ve gliksilik asit oksalik asite ozonlanmıştır.



Analiz edilen her bir örnekte belirlenen toplam maleik, gliksilik, oksalik ve formik asitler ile CO₂'in toplam miktarlarının bu mekanizmanın temeline dayanarak hesaplanan miktarlarına eşittir. Bu nedenle bu spesifik maddeler maleik asitin oksidasyon ürünleridir. Gilbert ayrıca kullandığı deneysel koşullarda ozonlama ile oksalik asit oksidasyonunun çok az meydana geldiği sonucuna varmıştır.

Prengle vd. (1977) su içinde 1,4-diklorobütanı 1 saat süreyle ozonlamış ve ozonizasyon sonunda bu maddenin % 50'si yok olmuştur, oysa UV/ozonizasyon 1 saat içinde maddenin % 100'ünü yok etmiştir. Klorür iyonunun stokiyometrik miktarı UV/ozonizasyonun 1 saat sonrasında bulunmuştur.

Chian ve Kuo (1976), sulu çözeltide ısıya dayanıklı birkaç alifatik bileşiğin ozon ve ozon/UV kombinasyonları ile oksidasyonunu, reaksiyon sırasında gerektiğinde NaOH ve HCl çözeltilerinin katılmasıyla pH kontrollü olarak çalışmışlardır. 1-Propanolün (408 mg/L) pH 9'da (1.980 mg toplam ozon miktarı) 1 saat süreyle ozonizasyonundan sonra, 0 mg/L ozon konsantrasyonuna sahip bir çözelti meydana gelmiştir. Ürün olarak propanal (85 mg/L) oluşmuştur ve karbon denge analizleri ortamda bulunan organik maddelerin sadece propanal ve 1-propanol olduğunu (geri kalan 145 mg/L) göstermiştir. TOK 225 mg/L'den 210 mg/L'ye azalmıştır, bu da CO₂'in oluştuğunu göstermektedir.

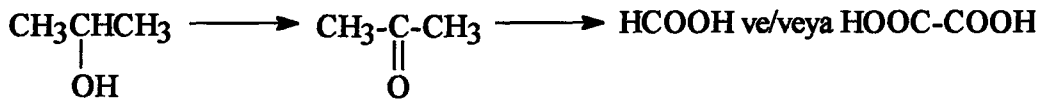


Benzer şartlar altında 1-propanolün (410 mg/L) UV/ozonizasyonunda 95 mg/L propanal oluşmuştur; geri kalan propanol 120 mg/L'dir ve TOK 205 mg/L'ye düşmüştür.

1-Propanolün ozonlanmasının her iki durumunda da TOK seviyeleri aldehit üretimi en yüksek seviyeye çıkana kadar belirgin miktarlarda düşmemiştir (yalnız ozon ile 45 dakika, ozon/UV ile 40 dakika).

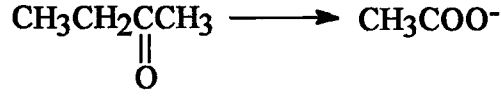
Propanoik asit (490 mg /L) pH 9'da 2 saat süreyle ozonlanmıştır (2.960 mg toplam ozon miktarı). Yine çözülmüş ozon konsantrasyonu 0 mg/L'dir ; bu sağlanan ozonun yeterli olmadığını göstermiştir. Reaksiyona girmemiş asit konsantrasyonu 235 mg/L'dir ve TOK 235 mg/L'den 200 mg/L'ye düşmüştür. Oksidasyon ürünleri tanımlanamamıştır (Chian ve Kuo ,1976).

2-Propanol UV/ozonizasyonu esasen TOK'un değişim hızını artırır. 110 mg/L başlangıç TOK'u UV/ozonizasyondan 135 dakika sonra 20 mg/L'ye azalmıştır. 2-Propanol bileşiği 30 dakika sonra yok olmuş ve aynı zamanda oluşan aseton konsantrasyonu maksimum değere ulaşmıştır. UV/ozonizasyona devam edildiğinde 75 dakika sonra aseton seviyesi 0 mg/L'ye düşmüştür. C₂ ve C₆ arasındaki monokarboksilik asitler ozonlanmış çözelti içinde bulunamamıştır, fakat pH'ı sabit tutmayı sağlamak için reaksiyon süresince NaOH ilavesi gerekmiştir. Bu asetonun ozonizasyonundan formik asit ve/veya oksalik asit meydana geldiğini göstermiştir.



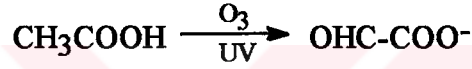
Metil etil ketonun (MEK) pH 7'de 2 saat süreyle ozonizasyonu asetat iyonunun küçük bir miktarını oluşturmuştur. Metil etil keton UV/ozonizasyondan 2 saat sonra tamamen yok

olmuştur. Asetat iyonu 35 dakika sonra maksimum konsantrasyona erişmiş, 105 dakika sonra 0 mg/L'ye düşmüştür. Ortamda aseton ve etanolün eser miktarları bulunmuştur.

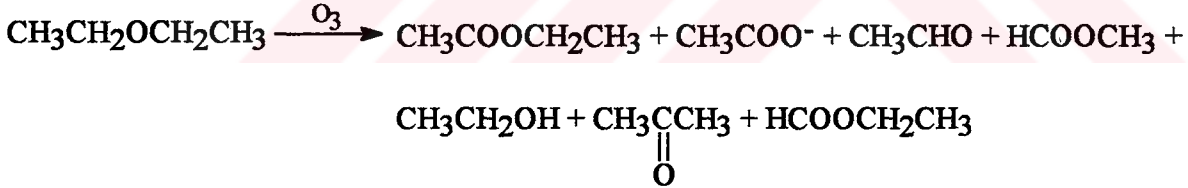


Asetik asitin pH 7'de (başlangıçta ayarlanmış, fakat işlem sırasında yükselmesine izin verilmiştir) 2 saat süreyle ozonizasyonu TOK'un % 14'ünün giderilmesi sonucunu vermiştir. Glioksalat anyonu konsantrasyonu zamanla artar, fakat daima daha düşüktür.

Asetik asitin UV/ozonizasyonu çok daha hızlıdır. 75 dakika sonra reaksiyon ortamında asetat kalmadığı bulunmuştur. Glioksalat iyonu (ozon ile olandan daha düşük konsantrasyonlarda) ilk bir saat esnasında konsantrasyon sabit kalmış, fakat sonra 0 mg/L'ye azalmıştır. Reaksiyon ortamında ne alkoller ne de formik asit bulunmuştur, fakat ozonlanan çözelti içinde oksalat iyonu bulunmuştur.

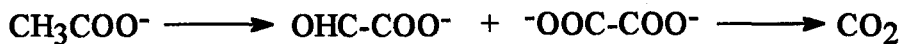


pH 9'da dietilelerin 2 saat ozonlanması sonucu temel oksidasyon ürünleri olarak etil asetat ve asetat iyonu elde edilmiştir, fakat asetaldehit, metil format, etanol, aseton ve etil format ta az miktarlarda izole edilmiştir. Ozonlamanın son kısmında etil asetat ve asetat iyonu temel bileşenler olduğunda TOK azalma oranı daha yavaşlamıştır.



Etil asetat ve asetat iyonunun CO₂'e daha ileri oksidasyonundan dolayı, aynı şartlar altında dietilelerin UV/ozonizasyonu TOK'un % 94'ünün değişimiyle sonuçlanmıştır. Asetat iyonunun oluşumunda iki izlenecek yol vardır ; eterden ve etil asetattan. Sadece ozon ile elde edilen aynı diğer organiklerin küçük miktarları UV/ozonizasyonundan sonra da izole edilmiştir.

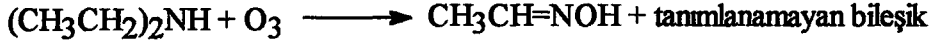
Oksalat konsantrasyonu maksimuma erişirken asetat konsantrasyonunun 0 mg/L'ye ulaştığını oksalat ve glioksalatın kantitatif saptaması göstermiştir. Bu, asetatın UV/ozonizasyon ile bozunma yolunun glioksalat ve oksalat üzerinden CO₂'in oluşmasıyla sonuçlandığını göstermiştir.



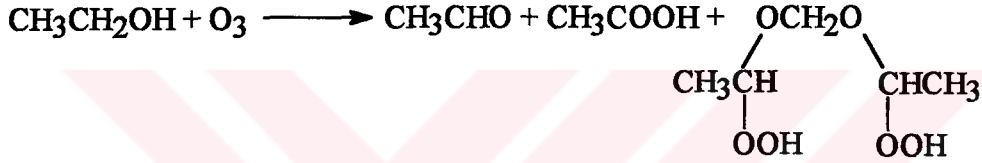
Spanggord ve Mc Clurg (1978) oleik asitin sulu çözeltisini ozonlamış ve 3 organik asit izole etmiştir. Ozonlama sırasında, pH 3.8'e düşmüştür :



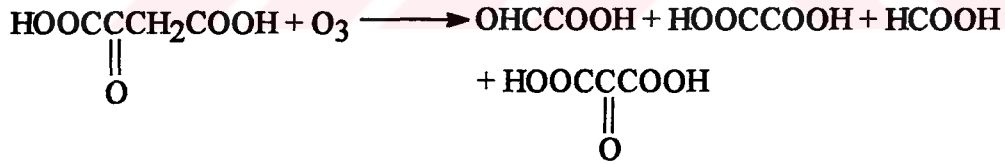
Dietilaminin ozonlanmasıyla asetaldoksim ve tanımlanamayan bir azot içeren bileşik (nitrozamin değil) oluşmuştur (Spanggord ve Mc Clurg, 1978).



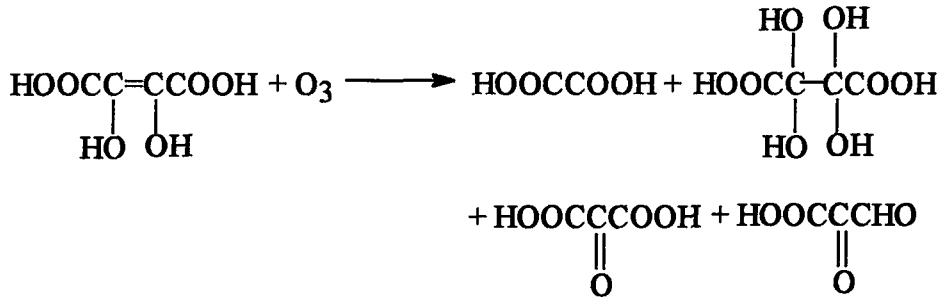
Spanggord ve Mc Clurg (1978) su içindeki etanolün konsantre çözeltilerini çok fazla miktarlarda ozon ile (birkaç bin mg/L) 1-2 saat süreyle ozonlamışlardır. Asetaldehit ve asetik asit ile beraber bir dihidroperoksit tanımlanmıştır :



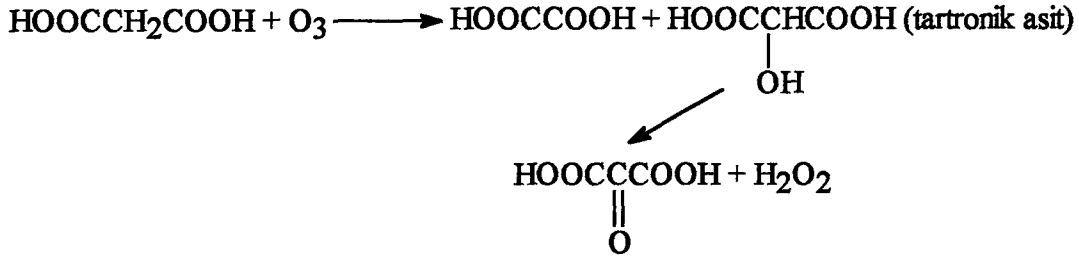
Gilbert (1978) alifatik bileşiklerin sulu çözeltilerini başlangıç bileşikleri görülmeyene kadar ozonlamıştır. Oksalasetik asit ozonlandığında mezoksalik asit (glioksilik asit araürün oksidasyonu ile oluşan) ve formik asit ile birlikte % 60 verimle oksalik asit oluşmuştur.



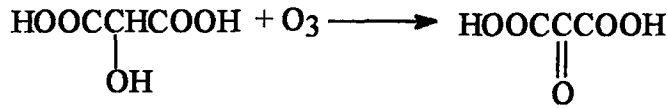
Dihidroksifumarik asit ozonlandığında hızlı bir şekilde büyük bir miktarda oksalik asit + dihidroksitartarik asit, mezoksalik asit ve bu asidin semialdehidini eser miktarlarda meydana getirir (Gilbert, 1978).



Malonik asit ozonlandığında oksalik asit ve mezoksalik asit başlıca oksidasyon ürünleri olarak izole edilmiştir. Tartronik asitin konsantrasyonu ozonlamanın başında artmıştır, sonra azalarak mezoksalik asit ve H₂O₂ oluşmuştur.



Tartronik asit tamamen mezoksalik asite dönüşmüş ve ozonizasyonda 40 dakika içinde 1 mmol ozon/mmol asit kullanılmıştır. Bu zaman zarfında ne TOK'da azalma ne de H₂O₂ oluşumu olmamıştır.

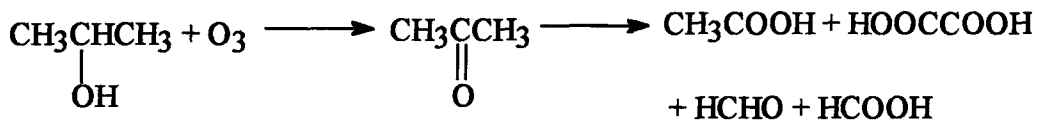


Glioksal ozonizasyondan 50 dakika sonra ortamda görünmemiştir, ürün olarak glioksilik asit daha ileri oksitlendiğinde oksalik asit oluşmuştur, sonra toplam ozonizasyondan 60 dakika sonra ortamda gözükmemiştir. H₂O₂ oluşmamıştır :

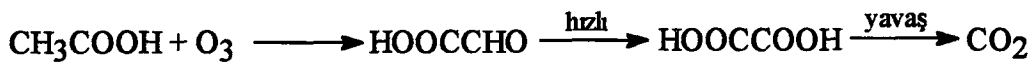


6 Karbon içeren mukonik asitin ozonlanması, 2 karbon içeren bileşikleri ve eser miktarda 3 karbon içeren bileşikleri oluşturmuştur. 4 Karbon içeren fumarik asit ozonlandığında benzer şekilde davranmıştır.

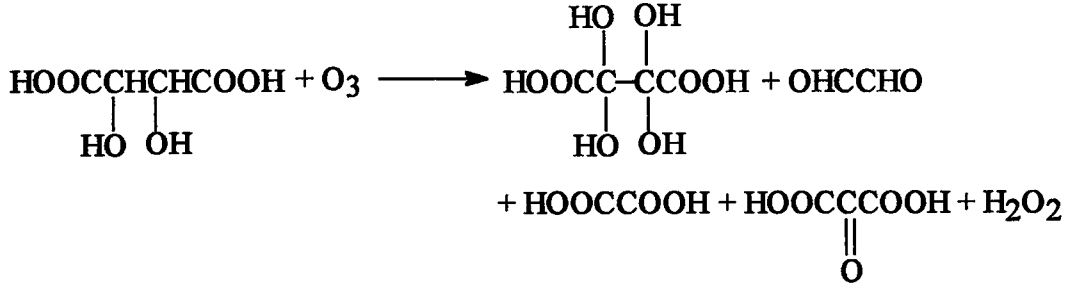
Kuo vd. (1978) 2-propanol ve asetik asiti ozon ve UV/ozon ile reaksiyona sokmuştur. 2-Propanol bileşiği aseton oluşturmuş, ozonlamaya devam edildiğinde asetik asit ve oksalik asit ile eser miktarda formaldehit ve formik asit oluşmuştur.



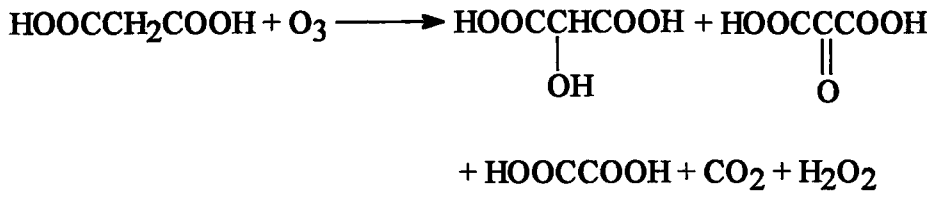
Asetik asit ozonizasyon ya da UV/ozonizasyon ile başlangıçta glioksilik asit, sonra hızlı bir şekilde oksalik asit ve devamında da yavaş bir şekilde CO₂'i oluşturur.



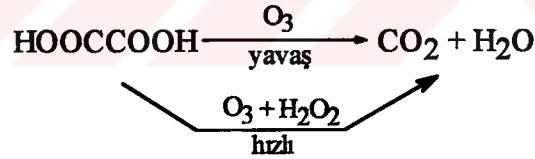
Tartarik asit pH 3 ve pH 7'de 80 dakika süreyle ozonlandığında dihidroksitartarik asit, glioksal, oksalik asit, mezoksalik asit ve H₂O₂ oluşturur :



Malonik asit pH 4'te 90 dakika süreyle ozonlandığında tartronik asit, mezoksalik asit, oksalik asit, CO₂ ve H₂O oluşturur :



Gilbert (1977) oksalik asitin ozonizasyonunun H₂O₂ varlığında oksitlenerek bozunması üzerine katalitik etkisinin dikkate değer olduğunu göstermiştir. Ortamda peroksit yokken, oksalik asitin ozonizasyonu çok yavaş olarak CO₂'i oluşturur, fakat az miktarda H₂O₂ katıldığında oksalik asit hızla CO₂ oluşturur.



Çizelge 2.10 ve 2.11'de, EPA'nın bir veya daha fazla tehlikeli kimyasallar listesinden alınan ve sulu ortamda ozonla reaksiyon verdiği bilinen tehlikeli organik kimyasallar verilmiştir. Ozon oksidasyonunun bağıl hızları hızlı, orta veya yavaş olarak listelenmiştir. Bu hız sınıflandırmaları göreceli olmasına rağmen, bu tehlikeli kimyasallar için ozonlamanın mı veya katalitik ozonlamanın mı değerli bir işlem yaklaşımı olabileceğini göstermektedir. Ozonlama reaksiyonlarının genellikle pH'a bağlı olduğu hatırlanmalıdır. Hoigne ve Bader'in (1979a ve 1979b) direkt ozon reaksiyonları düşük pH'da gerçekleşmekte oysa radikal reaksiyonlar yaklaşık pH 9'da meydana gelmektedir. Düşük pH'da protonlanmanın aminleri ozon oksidasyonuna karşı stabilize ettiği de hatırlanmalıdır.

2.2.1 Tehlikeli alifatik kimyasallar (Çizelge 2.10)

Sulu çözeltilerde ozonlandığında formaldehit hızla su ve CO₂'ye oksitlenir. Diğer taraftan, asetaldehit hızla daha ileri oksidasyona karşı stabil olan asetik asite oksitlenir. Benzer şekilde, kloroasetaldehit daha düşük bir oksidasyon hızında kloroasetik asit oluşturur.

Kloroform ozonla hiç oksitlenmez. Ozonlama sırasında çözeltilerden kaybolmasının nedeni muhtemelen çözeltilerden hızla geçirilen veya oksijen gazı ile maddenin uzaklaşmasıdır. Ancak, ozonun UV radyasyonu ile birlikte kullanılması kloroformun bozunmasına neden olmaktadır. 2 Saatlik ozon/UV muamelesinden sonra teorik olarak beklenen klorür miktarının yaklaşık % 25'i çözeltilerde ölçülmüştür (Prengle vd., 1977).

Dikloroetilenler ozonla hızla reaksiyon verirler, fakat dikloroetilen yavaşça oksitlenirken tetrakloroetilen ozona karşı reaktif değildir (Hoigne ve Bader, 1979a). Vinil klorür çözeltilerden kolaylıkla yok olur ve ozonlamaya karşı nispeten reaktiftir.

Dimetil civa ozonla hızla oksitlenir, ürünler muhtemelen formik asit daha sonra CO₂ ve Hg(II) iyonlarıdır (Weber ve Waters, 1972). Tetraetil kurşun pH 8-9.5'de daha yavaş reaksiyon verir. Ozonlanmış çözeltilere karbonat katılarak çözünmeyen kurşun karbonat çöktürülür ve daha sonra süzülerek ayrılır (Collier, 1967).

Hidrazin pH 9.1'de ozon/UV işlemi sırasında hızla reaksiyon verir; fakat pH 3.0'da yavaşça reaksiyon vererek nitrat iyonlarını oluşturur (Sierka ve Cowen, 1978). Simetrik olmayan dimetilhidrazin (UDMH) ozonlandığında çözeltilerden hızla uzaklaştırılır, fakat ayrıca orta derecede bir hızla oksitlenir. pH 9.1'de UV/ozonlama dimetilhidrazini hızla metanol ve en az 13 ek bileşiğe dönüştürür. Bunlar arasında dimetiltitrozamin (kanserojen, tehlikeli kimyasallar listesinde yer alır), formaldehit monometil hidrazon, formaldehit dimetil hidrazon, dimetil formamid ve tetrametil tetrazen bulunmaktadır (Fochtman vd., 1979). Dimetil nitrozamin sadece ozonla daha ileri oksidasyona stabildir (Ishizaki vd., 1978).

Metil etil keton ozonla yavaşça reaksiyon verir, fakat UV/ozonla hızla aseton, etanol ve asetat anyonuna dönüşür (Chian ve Kuo, 1976).

Çizelge 2.10. Tehlikeli alifatik bileşiklerin ozon ile reaksiyonu (Rice, 1980)

Bileşik	Adı	Ozon ile bağıl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
HCHO	Formaldehit	Hızlı	Formik asit, daha sonra CO ₂	4
CHCl ₃	Kloroform	Ozon ile reaktif değil; ozon/UV ile reaktif	Cl-, muhtemelen COCl ₂ (fosgen) + CO ₂ ; UV/ozonizasyondan 2 saat sonra teorik Cl ⁻ 'nin % 25'i	2,3,4
(CH ₃) ₂ Hg	Dimetilciva	Hızlı	Muhtemelen HCHO, CO ₂ + Hg ²⁺	3,4
(CH ₃ CH ₂) ₄ Hg	Tetraetilkurşun	Orta	Muhtemelen HOAc + Pb ²⁺	3,4
H ₂ NNH ₂	Hidrazin	pH 9.1'de hızlı, UV/ozonizasyon ile pH 3'de yavaş	NO ₃ ⁻	4
(CH ₃) ₂ NNH ₂	Dimetilhidrazin	Orta	(CH ₃) ₂ NNO-daha ileri ozonlamada kararlı	4
(CH ₃) ₂ NNO	Dimetilnitrozamin	Ozon ile reaktif değil	---	3,4
ClHC=CHCl	1,2-Dikloroetilen	Hızlı	---	2
Cl ₂ C=CH ₂	1,1-Dikloroetilen	Hızlı	---	2
Cl ₂ C=CHCl	Trikloroetilen	Çok yavaş	---	2
Cl ₂ C=CCl ₂	Tetrakloroetilen	Ozon ile reaktif değil	---	2
CH ₃ CHO	Asetaldehit	Hızlı	CH ₃ COOH	4
ClCH ₂ CHO	Kloroasetaldehit	Orta	ClCH ₂ COOH	4

Çizelge 2.10.'un devamı

Bileşik	Adı	Ozon ile bağıl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	Metil etil keton	Ozon ile çok yavaş; UV/ozon ile hızlı	Aseton, etanol + asetat	4
NCCH_2CN	Malononitril	Hızlı	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	4
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	1,2-Propandiol	Muhtemelen çok yavaş	Muhtemelen $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH} \rightarrow$ CO_2 + asetik sit	4
$\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$	Tiyüire	Muhtemelen çok yavaş	---	4
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	Vinil klorür	Muhtemelen hızlı	Muhtemelen $\text{HCOOH} + \text{Cl}^- + \text{CO}_2$	4
CH_3CN	Asetonitril	Muhtemelen hızlı	Muhtemelen $\text{HOAc} + \text{NO}_3^-$	4
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	Alil alkol	Muhtemelen hızlı	Muhtemelen $\text{HCHO} + \text{HOCH}_2\text{COOH}$	1,2,3,4

2.2.2 Tehlikeli aromatik kimyasallar (Çizelge 2.11)

Benzen ozonla yavaşça oksitlenir, klorobenzen ise biraz daha hızlıdır. Klorobenzenin oksidasyon ürünleri o-, m- ve p- klorofenoller (çoğunlukla p- izomeri), klorotartarik asit, CO₂, oksalik asit (H₂O₂ olmadığında daha ileri oksidasyona karşı kararlıdır) (Gilbert, 1978a) ve klorür iyonudur (Shuval ve Peleg, 1975; Gilbert 1978a). o-Diklorobenzen UV/ozonlama ile 15 dakikada % 95, 30 dakika sonra % 100 bozunur. Toluen orta derecede bir hızla oksitlenir ve benzoik asit, oksalik asit ve CO₂ oluşturur. Ksilenler toluenden daha hızlı oksitlenir (Oehlschlaeger, 1978). Stiren benzaldehit ardından benzoik asit ve sonunda CO₂ oluşturur (Yocum, 1978).

Nitrobenzen ozonla orta derecede, ozon ve UV radyasyon ile hızla reaksiyon verir. Başlangıçtaki reaksiyon ürünleri o-, m- ve p-nitrofenoller (çoğunluğu p- izomeri) dir, fakat 50 dakikalık UV/ozonlamadan sonra sadece CO₂ belirlenebilmiştir (Leitis vd., 1979).

Benzidinin ozonlanmasıyla araürünler oluşmuştur. Devam eden ozonlama bu ara ürünleri aktif olmayan maddelere dönüştürmüştür (Caulfield, 1978). Benzidinin aşırı ozon kullanılarak ozonizasyonu hızla ilerlemiş ve molekülde bulunan azotun % 50'si nitrat olarak izole edilmiştir (Ishizaki vd., 1978).

1,1-Difenilhidrazin ozonlama sırasında çözüldüğü kolaylıkla uzaklaştırılır, fakat ayrıca 1,1-difenilnitrozamin olarak belirlenen bir bileşik oluşturmak üzere de reaksiyona girer (Fochtman vd., 1979). Ancak, daha önceki araştırmacılar (Spanggord ve McClurg, 1978) 1,1-difenilhidrazinin ozonlanmasıyla sadece difenilamin bulmuşlar, 1,1-difenilnitrozamin belirleyememişlerdir.

1,1-Difenilnitrozamin ozonlamayla hızla bozunmuştur (Ishizaki vd., 1978).

Azotlu bir heterohalkalı bileşik olan piridin ozona karşı reaktif değildir (Bauch ve Burchard, 1970) fakat kinolin düşük pH'da hızla oksitlenerek nikotinik asit (3-karboksipiridin) oluşturmuştur (Oehlschlaeger, 1978).

Naftalen hızla oksitlenerek 3,6-dihidroksi-4,5-benzo-1,2-dioksan, o-ftalaldehit (yaklaşık % 90 verimle) ve H₂O₂ oluşturmuştur (Kruithof, 1979). Diğer araştırmacılar, naftalenin çözüldüğü ozonla hızla uzaklaştığını, fakat ayrıca hızla oksitlenerek ozona karşı hızla reaksiyon vererek sonuçta salisilik asit oluşturan primer oksidasyon ürünlerini oluşturduğunu bulmuşlardır (Fochtman vd., 1979).

β -Naftilamin ozonla hızla reaksiyon verir ve 5 dakikadan daha az bir sürede belirlenemez hale gelir (Fochtman vd., 1979). Fenantrenin merkez halkası hızla oksitlenerek kısmen oksitlenen birkaç araürünü ve daha sonra difenik asit, oksalik asit ve CO₂ oluşturur (Kruithof, 1979). Antrasen, antrakinon ve az miktarda ftalik asit oluşturmak üzere hızla ozonlanır (asetik asit/su içinde) (Oehlschlaeger, 1978).

Dimetil o-ftalat (ve muhtemelen diğer basit ftalat alkil esterleri) ozonlandığında orta derecede bir hızla oksitlenir (Ishizaki, 1978). Bu durum, daha kompleks halka substitue veya polinükleer aromatik bileşiklerin ftalik türevlerine hızla oksidasyonu ile uyumludur. Bu ftalik türevlerin halka açılmasıyla alifatik bileşiklere daha ileri oksidasyonu daha yavaştır.

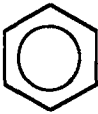
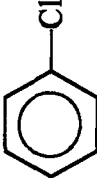
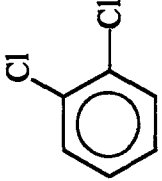

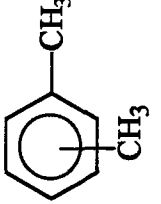
Fluoren hızla oksitlenerek izole edilen fakat tanımlanamayan diğer bileşiklerin yanında fluoeren oksit, mono- ve dihidroksifluoren, 7-hidroksifluoren ve 7-hidroksifluoren oksit oluşturmuştur. Oksidasyon araürünü olarak aldehit izole edilmemiştir. (Helleur vd., 1979).

Asenaften ve asenaftalen oksijen içinde % 4 ozon kullanılarak hekzan (H), metanol (M) ve su (W) içinde hızla ozonlanmış ve oksidasyon ürünlerinin çoğu belirlenmiştir (Chen vd., 1979). Asenaften 7-formil-1-indanon (H,M,W), 1-indanon (M,W), 7-hidroksi-1-indanon (M,W), 1-indanon-7-karboksilik asit (W) ve indan-1,7-dikarboksilik asit (W) oluşturmuştur. Asenaftalen ise 1,8-naftalen dialdehit (M,H,W), metil 8-formil-1-naftoat (M), dimetoksiasetal-1,8-naftalen dialdehit (M), 1,2-epoksiasenaftalen (W), 1-naftoik asit (W) ve 1,8-naftaldehidik asit (W) oluşturmuştur. Reaksiyon çözücüsüne bağlı olarak her iki bileşiğin pekçok oksidasyon ürününün elde edildiğine dikkat edilmelidir. Bu durum, ozon/organik madde oksidasyonlarının bilinen susuz çözücü kimyalarının, belirli reaksiyonlarda sulu solventlerin katılmasına imkan sağlayacak şekilde sulu çözücülere genişletilebileceğini doğrulamaktadır.

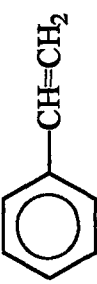
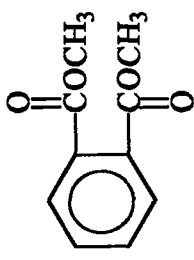
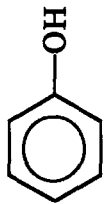
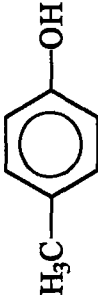
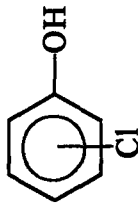
Ayrıca asenaftalenin sudaki ozonizasyonundan bir epoksi bileşiği izole edilmiştir.

Piren ozonla yavaşça oksitlenir (Kinney ve Friedman, 1952), fakat 3,4-benzopiren oldukça hızlı oksitlenir (Gabovich vd., 1969; Il'nitskii, 1969; Reichert, 1969). İçme suyu ve nehir suyunda piren, 1,2-benzantrasen, 3,4-benzpiren, 3,4-benzfluoranten ve 11,12-benzfluorantenin çözeltileri, 30 dakika ozonlanmıştır. Bu işlemle PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarında meydana gelen azalmalar Çizelge 2.12'de verilmiştir (Sforzolini vd., 1974).

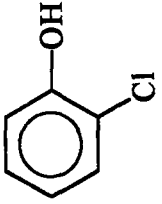
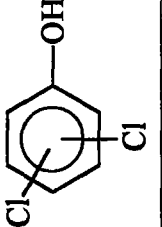
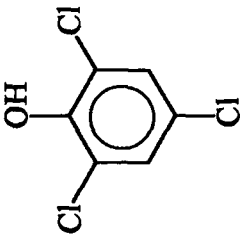
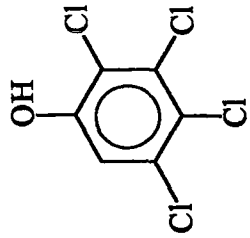
Çizelge 2.11. Tehlikeli aromatik bileşiklerin ozon ile reaksiyonu (Rice, 1980)

Bileşik	Adı	Ozon ile bağıl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
	Benzen	Yavaş	CO ₂ , HOOCOOH	1,2,3,4
	Klorobenzen	Orta	CO ₂ , HOOCOOH, Cl ⁻ , o-, m- ve p-klorofenoller + klorotartarik asit	2,3,4
	o-Diklorobenzen	100 mg/L → 15 dak. içinde % 95'i ; UV/O ₃ ile 30 dakika içinde % 100'ü yok edilir.	---	4
	Toluen	Orta	CO ₂ , PhCOOH, HOOCOOH	2,3,4
	Ksilenler (o-, m- ve p-)	Hızlı	CO ₂ , PhCOOH, HOOCOOH	2,3,4

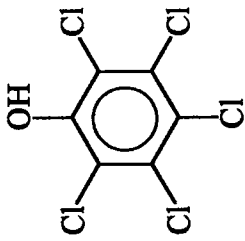
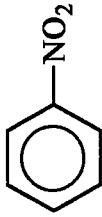
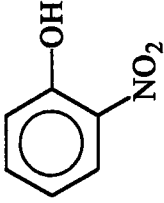
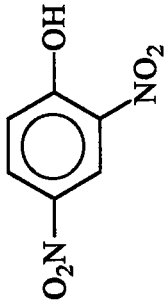
Çizelge 2.11.'in devamı

Bileşik	Adı	Ozon ile bağıl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
	Stiren	Hızlı	PhCHO → PhCOOH + CO ₂	1
	Dimetil o-ftalat	Orta	---	2,3,4
	Fenol	Hızlı; 14 mg/L → ozonlamadan 23 dak. sonra aromatik yapı yok	Şekil 2.3'e bakınız	3,4
	p-Krezol	Hızlı; 21.67 mg/L → ozonlamadan 17 dak. sonra aromatik yapı yok	---	2,3,4
	monoklorofenoller	Hızlı; 25.71 mg/L p-klorofenol → ozonlamadan 23 dak. sonra aromatik yapı yok	Cl ⁻	3

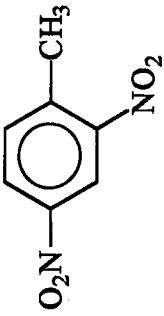
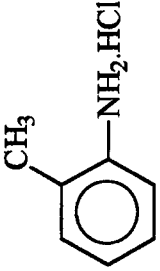
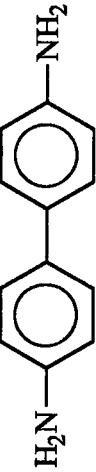
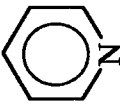
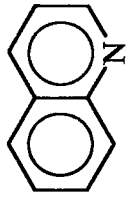
Çizelge 2.1.1.'in devamı

Bileşik	Adı	Ozon ile bağıl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
	2-Klorofenol	Hızlı; 14.4 mg/L→ozonlamadan 25 dak. sonra aromatik yapı yok	---	2,3,4
	Diklorofenoller	Hızlı; kullanılan $O_3/\Delta KOİ = 1.5$	Cl^- , $HCOOH$, $HOOCOOH$	3
	2,4,6-Triklorofenol	Hızlı; kullanılan $O_3/\Delta KOİ = 1.1$	Cl^-	3
	2,3,4,5-tetrakloro- fenol	Hızlı; kullanılan $O_3/\Delta KOİ = 1.5$	Cl^-	2

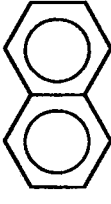
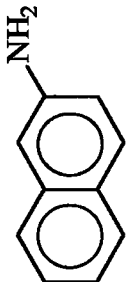
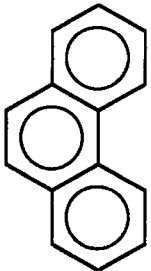
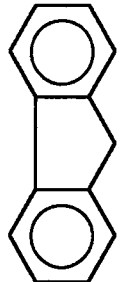
Çizelge 2.11.'in devamı

Bileşik	Adı	Ozon ile bağıl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
	Pentaklorofenol	O ₃ ile çok yavaş; UV/O ₃ ile orta; UV/O ₃ ile 70 mg/L 45 dakikada % 100 yok edilir, fakat yalnız O ₃ ile 2 saatte sadece % 65'i yok edilir.	Cl ⁻	2,3,4
	Nitrobenzen	UV/O ₃ ile hızlı; yalnız O ₃ ile orta	o-, m, ve p-nitrofenoller (çoğunlukla p-); UV/O ₃ ile 50 dak. sonra tamamı CO ₂ ; yalnız O ₃ ile sadece HOOC ⁻	2,3,4
	o-Nitrofenol	Hızlı; 27.82 mg/L → ozonlamadan 30 dak. sonra aromatik yapı yok	---	3
	2,4-Dinitrofenol	Hızlı	---	3,4


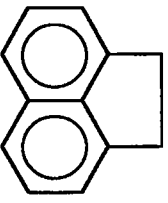
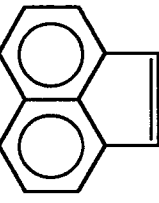
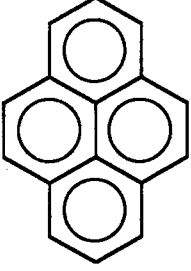
Çizelge 2.11.'in devamı

Bileşik	Adı	Ozon ile bağıl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
	2,4-Dinitrotoluen	Orta	---	4
	o-Toluidin hidroklorür	Hızlı	CH ₃ COOH + HOOC ₂ COOH	4
	Benzidın	Hızlı	ileri ozonlama ile inaktif ürünler	3,4
	Piridin	Düşük pH'da reaktif değil	---	4
	Kinolin	Düşük pH'da hızlı	Kinolinik asit, daha sonra nikotinik asit	kinolin yok, nikotinik asit 4

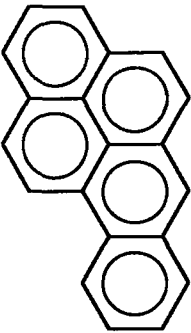
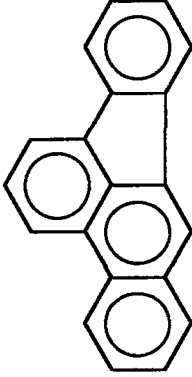
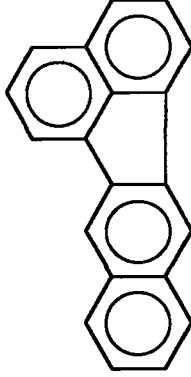
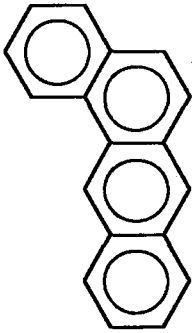
Çizelge 2.11.'in devamı

Bileşik	Adı	Ozon ile bağl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
	Naftalen	Hızlı	3,6-Dihidroksi-4,5-benzo-1,2-dioksan; % 90 o-ftalaldehit + H ₂ O ₂ Primer oksidasyon ürünleri ozon ile hızlı bir şekilde → salisilik asit	3,4
	β-Naftilamin	Çok hızlı; yalnız ozon ile <5 dak.'da belirtenemiyor	---	4
	Fenantren	Merkez halkaya hızlı oksidasyon, sonra çok yavaş	Merkez halkanın oksidasyonundan difenik asit, sonra CO ₂ ve HOCCCCOOH	3
	Fluoren	Hızlı; 14 mol O ₃ → Fluorenin tamamı yok edilir	HOCCCCOOH, fluoren oksit, mono-, dihidroksifluoren, 7-hidroksifluoren ve 7-hidroksifluoren oksit, aldehitler yok	3,4

Çizelge 2.11.'in devamı

Bileşik	Adı	Ozon ile bağıl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
	Antrasen	Hızlı	HOAc/H ₂ O içinde antrakinon + düşük verimle ftalik asit	3
	Asenaften	H ₂ O(W), hekzan(H) veya CH ₃ OH(M) ile O ₂ içindeki %4'lük O ₃ 'la hızlı	7-Formil-1-indanon (H ₁ M, W); 1-indanon (M, W); 7-hidroksi-1-indanon (M, W); 1-indanon-7-karboksilik asit (W); indan-1,7-dikarboksilik asit (W)	3
	Asenaftilen	H ₂ O(W), hekzan(H) veya CH ₃ OH(M) ile O ₂ içindeki %4'lük O ₃ 'la hızlı	1,8-Naftalendialdehit (H ₁ M, W); Metil-8-formil-1-naftoat (M); dimetoksiasetal-1,8-naftalen dialdehit (M); 1,2-epoksiasenaftalen (W); 1-naftoik asit (W); 1,8-naftal-dehidik asit (W)	3
	Piren	Çok yavaş	TOK'un % 25'i izole edilmiştir	3

Çizelge 2.11.'in devamı

Bileşik	Adı	Ozon ile bağıl reaktivitesi	Oksidasyon ürünleri	EPA tehlikeli atık listesi
	Benzo(a)piren	Hızlı	---	2,3,4
	3,4-Benzofluoranten	Orta	---	2,3,4
	11,12-Benzofluoranten	Orta	---	2,3,4
	1,2-Benzantracen	Hızlı	---	3,4

3,4-Benzpirenin hem içme hem de nehir suyunda tamamen bozunduğu görülmektedir. Diğer bileşiklerin tümü içme suyunda nehir suyundan daha fazla bozunmuştur. Bu durum PAH maddelerini absorplayarak en azından kısmen çözüldükten uzaklaşmasını sağlayan asılı katıların varlığı kadar nehir suyundaki ozonla reaksiyona giren maddelerin daha yüksek konsantrasyonları olarak da düşünülebilir. Çizelge 2.12'deki verilerden, benzfluorantenlerin hiçbirinin sulu ortamda bile tamamen bozunmadığı da görülmektedir (Rosen, 1976).

Çizelge 2.12. Sudaki PAH bileşiklerinin ozonlanması (Sporzolini vd., 1974)

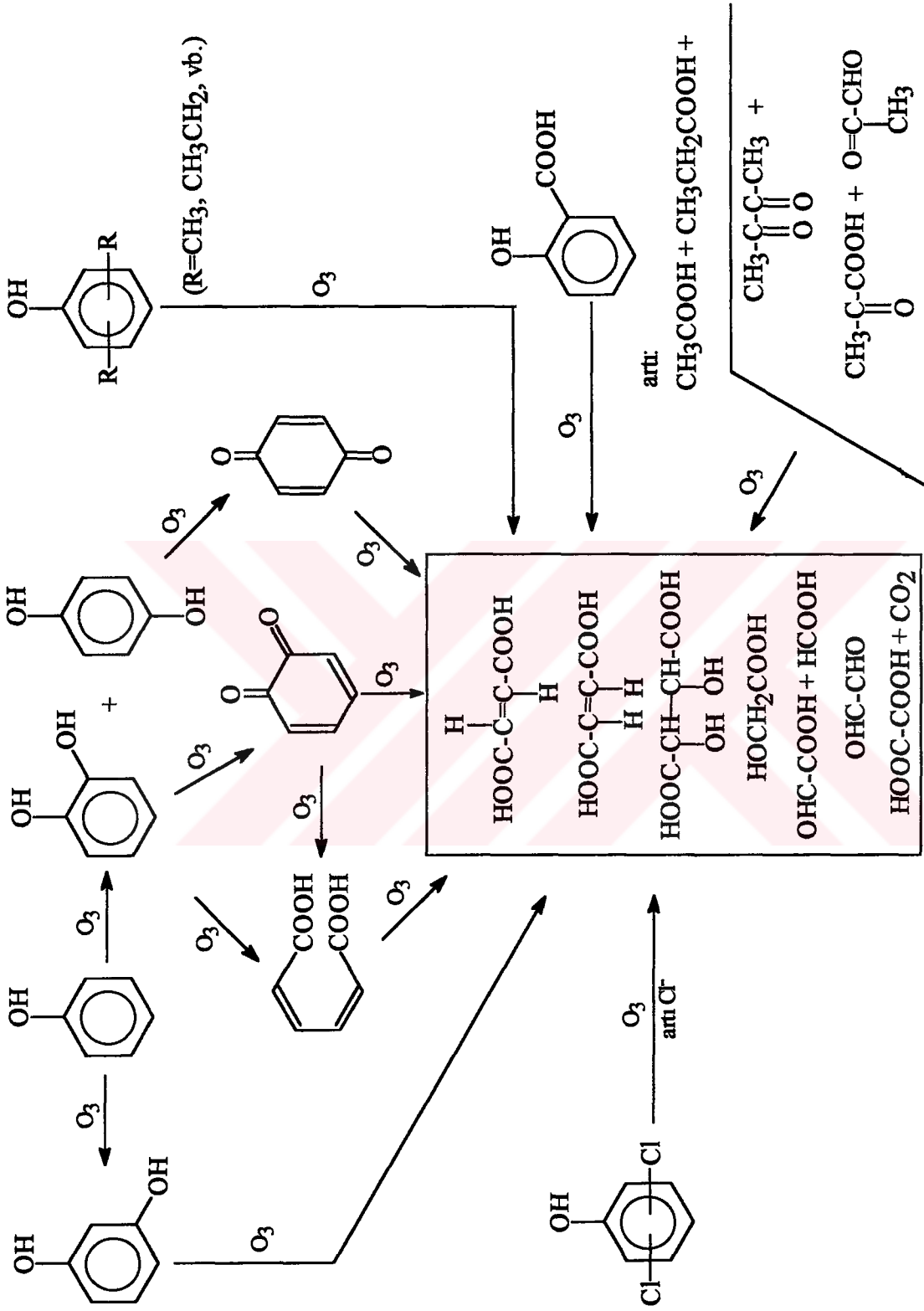
Bileşik	% Ortalama Azalma	
	İçme Suyu	Nehir Suyu
Piren	100	84
1,2-Benzantrasen	100	84
3,4-Benzpiren	100	100
3,4-Benzfluoranten	61	43
11,12-Benzfluoranten	62	28

Poliklorlanmış bifeniller (PCBs), (Arachlor 1254 iyi bir örnektir) ozonlamaya karşı oldukça dayanıklıdır, fakat UV/ozon ile yavaşça bozunur. 0.5 mg/L'lik Arachlor 1254 çözeltisi 100 dakikalık UV/ozonlanmasından sonra % 80, 200 dakika sonra % 95 oranında bozunmuştur (Prengle vd, 1977). 7-42 µg/L PCBs içeren endüstriyel atık sular 35-375 dakika UV/ozon ile muamele edilmiş ve PCB konsantrasyonu 1µg/L'den daha aza düşmüştür (Arisman vd., 1980).

2.3 Fenollerin Ozonlanması

Fenolik artıklar su kirlenmesinde önemli bir problemdir. Su içerisindeki en düşük fenol konsantrasyonunun bile ppb seviyelerinde olduğu bilinir. Fenol suya bir ilaç tadı ve kokusu vermektedir ve toksik etkisi vardır. Dolayısıyla atığı deşarj etmeden önce fenolün tümüyle giderilmesi gerekmektedir.

İçme suyu arıtımında, ozonun en önemli etkilerden biri de, tat ve koku verici fenolik bileşikleri parçalamasıdır. Sulardaki zararlı organik maddelerin ozonlanması ile ilgili olarak, günümüze kadar yapılan çalışmalarda, fenol en fazla çalışılan bileşik olmuştur. Şekil 2.3'de fenolün sulu çözeltisinin ozonlanması sırasında izole edilen ve tanımlanan çok çeşitli oksidasyon ürünleri görülmektedir (Miller vd., 1978).

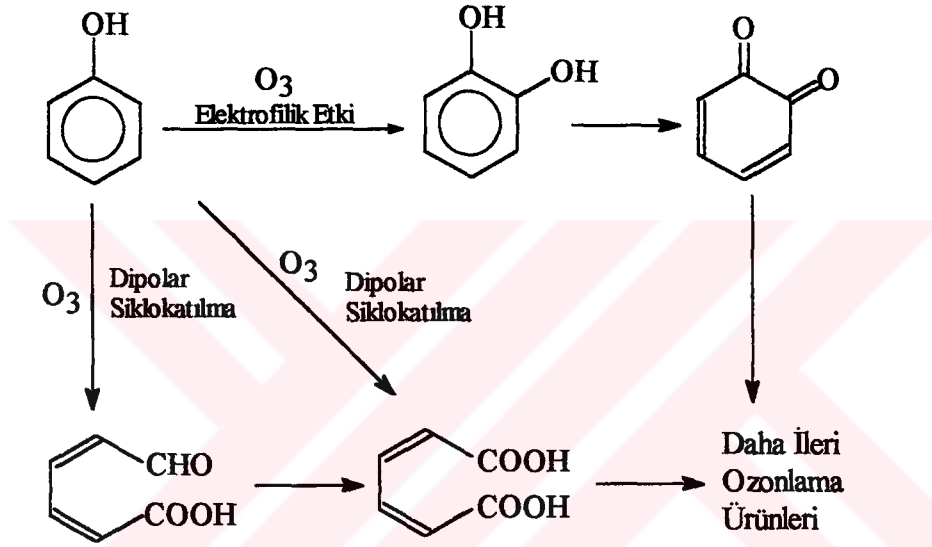


Şekil 2.3. Fenolun sulu çözeltisinin ozonlanması sırasında izole edilen çeşitli oksidasyon ürünleri

Fenol içeren bileşiklerin endüstriyel arıtımı ile ve fenolün ozonla oksidasyonunu etkileyen fizikokimyasal faktörler ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır.

Gould ve Weber (1976) ile Eisenhauer (1971) gaz baloncuk aparatı kullanarak çözeltinin pH'sını 2'den 11'e çıkararak değişik koşullar altında fenolün ozonla oksidasyonunun hızının arttığını göstermiştir. Bu sonucu açıklamak için Eisenhauer ozon tarafından hücum edilen maddenin fenat iyonu olduğunu önermiştir. Çalışmalarda sulu fenol çözeltilerinde absorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

Fenol, ozonla kolaylıkla oksitlenir. Fenolün ozonla oksidasyon mekanizması Şekil 2.4'de verilmiştir.



Fenol ve fenol türevlerini ozonlama çalışmaları Çizelge 2.13'de özetlenmiştir. Çizelge 2.13'de verilen fenolik bileşiklerin sulu çözeltilerde aromatikliklerini gidermek için gerekli ozon miktarı fenolik bileşiğin bir molü için 2-6 mol dür (Gould ve Weber, 1976). Mono-, di-, tri- ve tetraklorofenoller ozonla hızla reaksiyon verir, en azından aromatik halkaları parçalanır. Ancak pentaklorofenol ozonla yavaş oksitlenir (2 saatlik ozonlamanın ardından ancak % 65'i bozunur). Diğer taraftan UV/O₃ ile 70 mg/L'lik bir çözeltilde 45 dakikada pentaklorofenolün % 100'ünü parçalamıştır (TOK seviyelerindeki kayıplar ölçülerek) (Prengle vd., 1977).

Gliksilik asit ve oksalik asitin konsantrasyonlarında reaksiyon süresinin artmasıyla beraber bir artış görülür. Buna karşılık formik asit ve malain aldehit (cis,cis-2,4-hekzadiendioik asit) konsantrasyonları sabit kalır.

Hidrojen peroksit sudaki fenolün önemli bir ozonlama ürünüdür. Bu madde diğer ürünlerden gliksal ve gliksilik asit ile Baeyer Villiger reaksiyonu verir (Stahelin ve Hoigne, 1985).

Ozonlama sonucunda oluşan karbonil bileşiklerinin başında formaldehit gelir. Formaldehitin mutajenik ve karsinojen etkileri bulunmaktadır. Ancak içme suyu arıtımında ozon kullanılmasıyla oluşan formaldehit oldukça düşüktür.

Çizelge 2.13. Fenollerin ozonlanması için gereken ozon dozu ve ozonlama süresi (Brower, 1986)

Fenolik Bileşikler	Belli konsantrasyonlardaki Fenollerin giderilmesi için Gereken O ₃ dozu	Fenollerin, aromatik yapılarının parçalanması için gereken ozonlama süresi
Salisilik asit	3 mol ozon/mol asit	
Fenosülfonik asit Klorofenoller Aminofenoller Nitrofenoller 2-Nitrofenol Krezol Ksilenoller Naftol	4.9 mol ozon/mol fenol	27.80 mg/L + 30 dakika 21.67 mg/L + 17 dakika
Amino-, nitro- ve halofenoller Krezol, klorofenoller ve Ksilenoller Klorofenoller Triklorofenol Tetraklorofenol Pentaklorofenol	5 mol ozon/mol fenol 5.5 mol ozon/mol fenol 3-4.5 mol ozon/mol fenol $\Delta(\text{kullanılan ozon})/\Delta\text{KOİ}=1.1$ $\Delta(\text{kullanılan ozon})/\Delta\text{KOİ}=1.5$	25.71 mg/L + 17 dakika 70 mg/L 2 saat içinde ozon ile % 65 parçalanır. UV/ozon ile % 100 Parçalanır.
Fenol	4 mol ozon/mol fenol (pH=7) 2 mol ozon/mol fenol (pH=12) 6 mol ozon/mol fenol 4-6 mol ozon/mol fenol	14.00 mg/L + 23 dakika

Fenolün, ozonla bozunma hızının artırılması şu faktörlerle sağlanabilir (Eisenhauer, 1971).

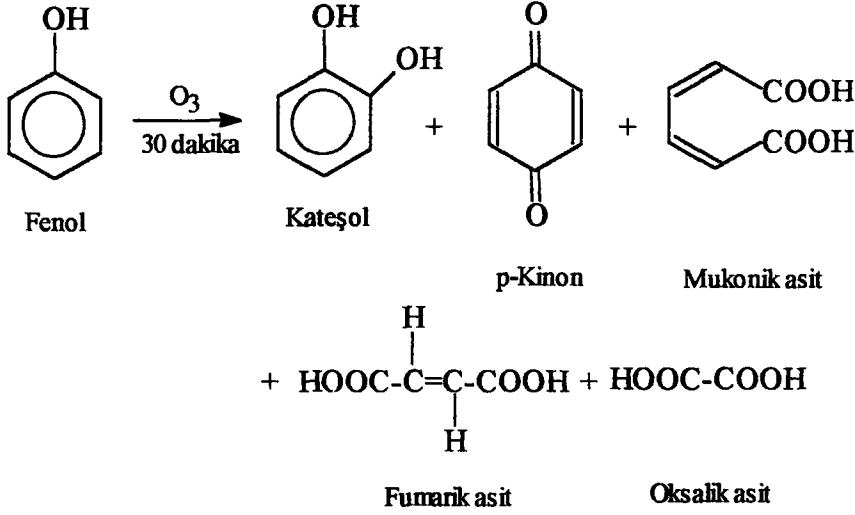
- 1) Ozonun dozunun artırılması
- 2) Gaz ile sıvının etkileşim sürelerinin artırılması
- 3) Gaz kabarcıklarının boylarını küçültmek
- 4) pH 11'de çalışmak (Ancak bu verim fenolün II. oksidasyon ürünlerine yükseltgenmesiyle düşer.)

Eisenhauer'a göre (1971), oksidasyon hızının etkilenmediği koşullar ise;

- 1) pH 3-9 aralığında çalışmak
- 2) 20-50°C'lik reaksiyon ortamında çalışmak
- 3) Gazdaki O₂ konsantrasyonunun değişmesi

Bunlara karşılık, ortama Fe_2SO_4 ve $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bileşikleri girdiği takdirde fenolün bozunmasının hızı azalmaktadır.

Eisenhauer (1968) fenolün sulu çözeltisini 30 dakika ozonlamış (fenol tamamen tükenene kadar) ve kateşol, p-kinon, cis-mukonik asit, oksalik asit ve fumarik asit izole etmiştir.

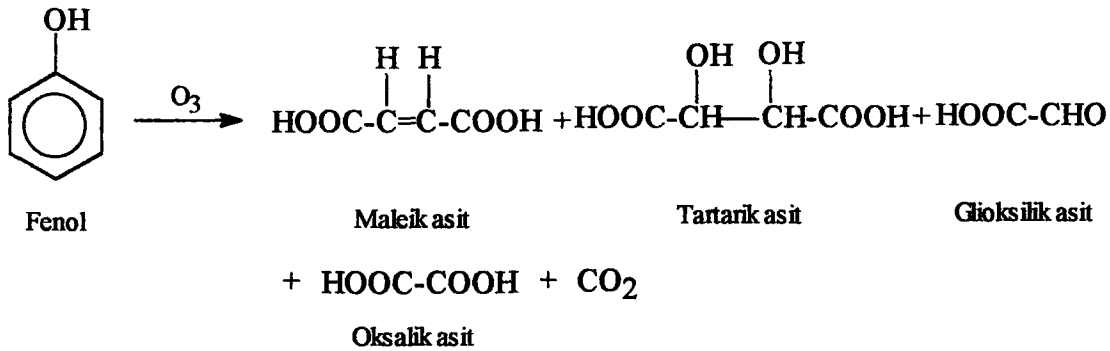


Ozonlama sadece 10 dakika uygulandığında, Eisenhauer (1978) % 20 verimle kateşol izole etmiştir, ama bu esnada fenolün sadece % 70'i yok edilmiştir. Bu, fenolün oksitlenmesi üzerine kateşol ile birlikte diğer organik bileşikler (% 10) ya da karbondioksit üretildiğini gösterir.

Gabovich vd. (1969), 0.7-2.3 mg/L konsantrasyonlarındaki ozon ile 10 mg/L sulu fenol çözeltisini reaksiyona sokmuştur. Fenolün % 90'ının tükenmesi için 1.85 mg ozon/mg fenol gerektiğini; tamamen tükenmesi için 2.3 mg ozon/mg fenol gerektiğini bulmuştur.

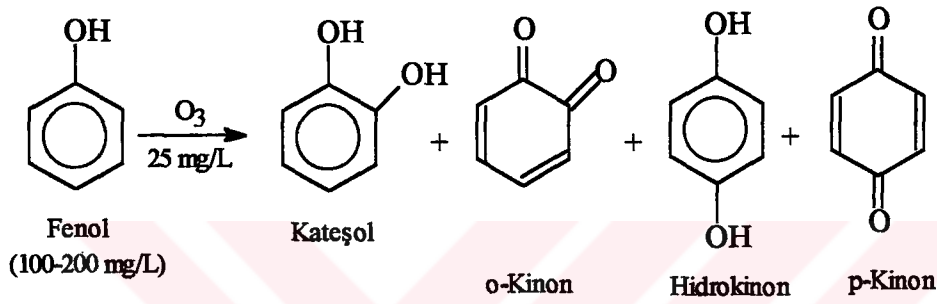
Bauch vd. (1969), fenolün sulu çözeltisinin ozonlanması üzerine monobazik ve polibazik (alifatik) asitleri bulmuştur. Fenolün ozonla oksidasyonunun ozonür üzerinden yürüdüğü ve hidrojen peroksit oluştuğu sonucuna varmışlardır. Başlangıç fenolik oksidasyon ürünleri ilave edilmiş ozonu kendi kendilerine tüketmişlerdir.

Bauch ve Burchard (1970), sulu fenol çözeltisini ozonlamış ve oluşan ürünleri izole etmişlerdir. Ozonlama ürünü olarak maleik asit, tartarik asit, glioksilik asit, oksalik asit ve karbondioksit belirlemişlerdir.

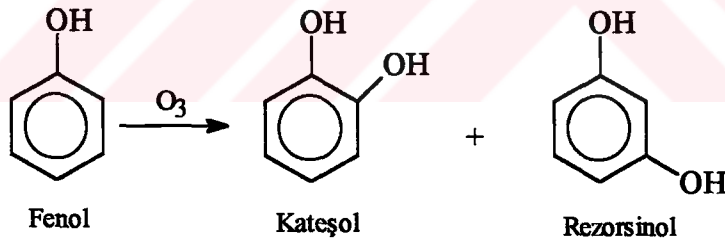


Smith vd. (1972), ozonizasyonla beraber ultrasonik ve Raney-Nikel kombinasyonunun kullanılması ile su içersinde ozonlanan fenolün tüketilen miktarında bir artış olduğunu bulmuşlardır. Ozonizasyondan 2.5 saat sonra, başlangıçtaki 500 mg/L fenol çözeltisinin tamamen bittiğini gözlemlemişlerdir. Diğer taraftan başlangıçtaki çözeltinin kimyasal oksijen ihtiyacı yavaşca azalmış ve belirlenen oksidasyon araürünlerinin varlığı gene de oldukça yüksek fenol tüketiminin olduğunu göstermiştir. Karbondioksitin oluşumu önemli derecede karbon kaybına sebep olmuştur.

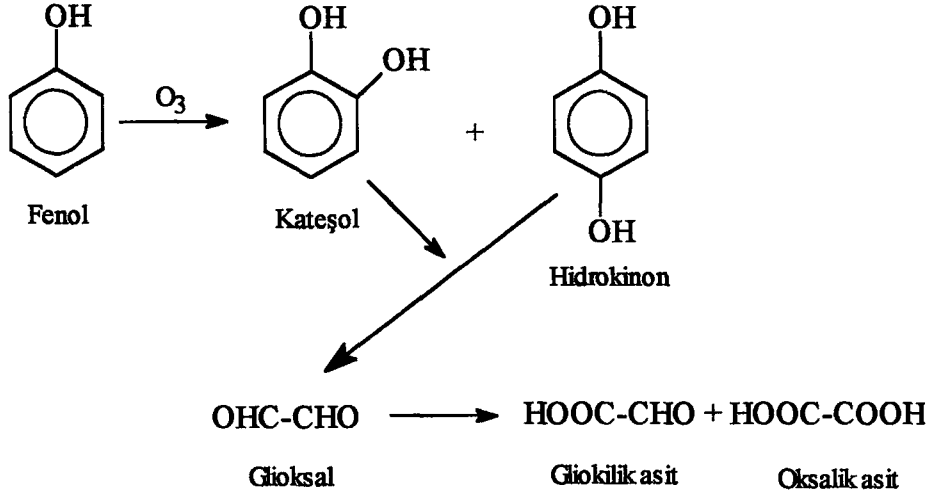
Mallevalle (1975), 25 mg/L ozon ile 100-200 mg/L fenolün sulu çözeltisini ozonlamış ve oksidasyon ürünleri olarak kateşol, o-kinon, hidrokinon ve p-kinon elde etmiştir.



Spangford ve Mc Clurg (1978) suda fenolün ozonlanmasıyla kateşol ile birlikte başlangıç oksidasyon ürünü olarak rezorsinolu tanımlayan ilk araştırmacılarıdır.



Gould ve Weber (1976) fenolün ozonlanması üzerine bir çok çalışma yapmışlardır. Onlar başlangıçtaki oksidasyon ürünlerinin (kateşol ve hidrokinon) sürekli ozonlama olduğunda, daha ileri oksitleme olduğunda ise daha ileri oksitlendiğini ve reaksiyonlar ilerlediği sırada bu maddelerin nispeten önemsiz konsantrasyonlarda olduğunu bulmuşlardır. Halka kırılması ile glioksal oluşmuş, fakat reaksiyon ilerlerken düşük bir konsantrasyon seviyesine inmiştir. Glioksilik asit oksalik asitin çok küçük miktarları ile beraber, ozon ile arıtmanın 30 dakika sonrasında ana oksidasyon ürünü olarak izole edilmiştir.



Throop (1977), sudaki 110 ppb fenolün başlangıç konsantrasyonu ile 5.32 mg/L ozon dozunda fenolün belirlenemeyen miktarlarının oluştuğunu göstermiştir.

2.3.1 Fenolün ozonizasyon dinamiği

Birkaç araştırmacı (Niegowski, 1953; Eisenhauer, 1971; Razumovskii vd., 1971; Gould ve Weber, 1976; Anderson, 1976; Rizzuti vd., 1976; Dore vd., 1978; Yamamoto vd., 1979; Li vd., 1979; Roth vd., 1982) atıksulardan fenolün uzaklaştırılması için ozonlamanın etkili bir metot olduğunu göstermiştir. Çok sayıda çalışmalar ozon ile fenolün oksidasyonunun kinetik ve dinamiklerini yönelik olmuştur. Bu çalışmalar çeşitli araürün ve son ürünlerin oluşmasıyla yürüyen fenolün oksidasyonu esnasında birkaç ardışık ve paralel reaksiyonların meydana gelebileceğini göstermiştir. Ancak bu reaksiyonların mekanizma ve kinetiklerinin geniş ölçüde neye bağlı olduğu bilinmemektedir (Singer ve Gurol, 1983).

Bu araştırmacıların birkaçı yarı kesikli veya sürekli akışkan reaktörlerde fenolün ozonizasyonunu araştırmış ve kinetik analizlerinde reaksiyon kinetikleri ve kütle transfer önemleri arasında seçimi başaramamışlardır. Örneğin Eisenhauer (1968), Gould ve Weber (1976) ve Yamamoto ve arkadaşları (1979) bir ozon temasında uzaklaştırılan fenolün oranını aşağıdaki gibi tanımlamıştır.

$$\frac{d[P]}{dt} = -k[P]D$$

k : Oran sabiti

[P] : Her t zamanında kalan fenol konsantrasyonu

D : Uygulanan ozon miktarı (başlangıçta varolan fenolün herbir molü için reaktöre uygulanan ozonun molü)

Oran sabiti k 'nın sistemin hem reaksiyon kinetiğini ve hem de kütle transfer karakteristiklerini birleştiren bir parametre olduğunu anlaşılır. Bu nedenle etkin kütle transferi, gaz akış oranı, uygulanan ozonun kısmi basıncı, karıştırma derecesi, balon büyüklüğü ve reaktör geometrisi gibi çeşitli sistem parametreleri doğal olarak k ve D parametrelerinin içinde yer alır. Bu nedenle Eisenhauer, Gould ve Weber'in kinetik sonuçları özel sistemdir ve diğer sistemlere uygulanabilirliği sınırlıdır. Şekil 2.4'de verilen örnekte açıklandığı gibi, ozon ile fenolün oksidasyonuna yardım eden çeşitli reaksiyon yolları olabilir. Artan pH ile ozonun bozunma hızı arttığı tahmin edilir. Fenolün ozonlanmasını çalışan daha önceki birkaç araştırmacı çeşitli reaksiyon yolları arasındaki farklılığı pH-kontrollü şartlar altında araştırmamıştır.

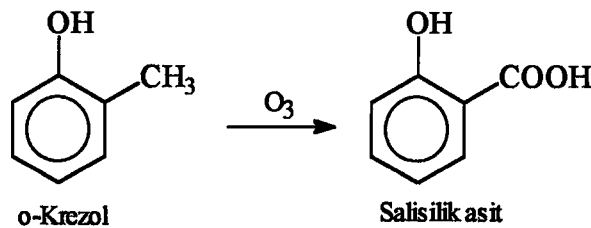
2.3.2 Diğer fenoller ile reaksiyonlar

Hillis (1977), pH 4-10 aralığında ozon ile 14 fenolün oksidasyonunu çalışmış fakat oksidasyon ürünlerini aydınlatamamıştır. 30 mg/L fenol konsantrasyonları ile 4-12 dakika ozonizasyon yapmıştır (Pentaklorofenol (PCP) hariç, bunun için 35 dakika gerekir) ve sonuçta 0.10 mg/L'den daha az kalan fenol konsantrasyonları elde edilmiştir. Ancak KOİ değerlerinin yaklaşık % 50'ye inmesi hala organik karbon içeren oksidasyon ürünlerinin olduğunu göstermiştir.

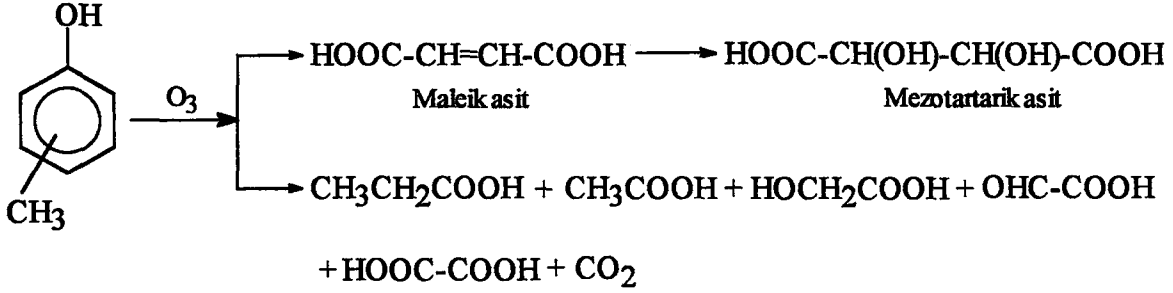
Bauch vd. (1970), fenolün ozonizasyon hızını krezoller ve ksilenollerle karşılaştırmışlardır ve halka kırılması oksidasyon ürünlerini izole edip tanımlamışlardır. Krezoller fenolden daha hızlı bozunmaktadır, m-krezol ise o- ve p- izomerlerinden daha hızlı bozunmaktadır. Krezoller ozon ile asidik çözeltilerinde bazik çözeltilerinden daha hızlı reaksiyon verirler. 2 mol ozon/mol krezol (85 g ozon/100 g krezol) kullanılarak krezolün % 80 oranında bozunması sağlanmıştır.

Krezoldeki metil grubu ozonizasyonun başlangıcı sırasında karboksilik aside yükseltgenir.

Örneğin o-krezol bileşiği salisilik asidi oluşturur.

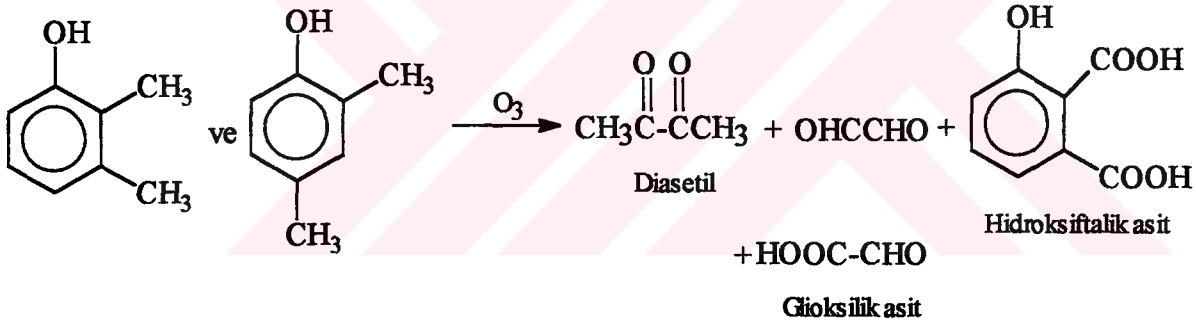


Krezollerin sürekli ozonizasyonunda aromatik halka kırılır ve maleik asit (daha ileri oksitlendiğinde mezotartarik asit), asetik asit, propiyonik asit, glikolik asit, glioksilik asit, oksalik asit ve karbondioksit oluşur :



3 krezolün hepsi de (o-, m-, ve p-) ozonlama sırasında benzer oksidasyon ürünleri oluşturur. Sadece oksidasyon hızları değişiktir.

Ksilenoller ile orto ve para hidroksi grupları ozon ile çok hızlı reaksiyona girer ve krezoller gibi benzer oksidasyon ürünleri oluştururlar (Bauch vd., 1970). Katılmada 1,2,3- ve 1,2,4-ksilenoller diasetil, glioksal (ki disproporsiyonlaşma ile glioksilik asit), hidroksifalilik asit ve ketoaldehitleri verirler.



Klorlanmış Fenol ile Reaksiyonlar

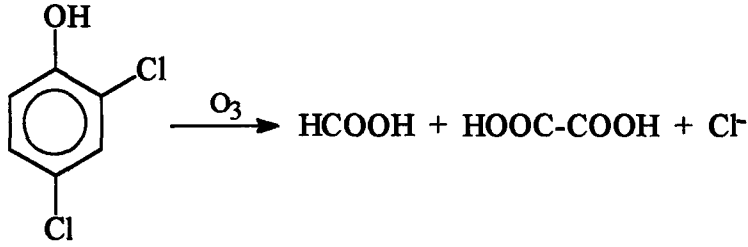
Shuval ve Peleg (1975), o-klorofenol ile fenolün ozonlanmasını kıyaslamışlardır. Aynı başlangıç pH'ında ozon ile oksidasyon hızları her iki bileşik için aynıdır, fakat daha yüksek pH'larda hız en yüksektir. pH 10'da başlayan reaksiyonlar ozonizasyon ilerlediği sırada pH'ın düşmesinden ziyade pH 10'da devam ettirildiğinde daha hızlıdır.

Ayrıca, klorofenolün ozonlanması sırasında klorürün oluşum hızı takip edilmiştir. Bütün denemelerde ozonizasyon sırasında ozon ile C-Cl kovalent bağlarının kırıldığını tanımlayarak aromatik klorürlerin yaklaşık % 80'ini klorür iyonuna dönüştürmüştür. o-Klorofenolün ozonlanması işleminde konsantrasyonu azalır, fakat klorür iyonu oluşmaz. Diğer taraftan klorofenol ortamdaki tamamen yok olmasına rağmen ozonizasyona devam edildiğinde hala klorür iyonları oluşmaktadır. Bu durum aktif oksidasyon bileşiklerinin aromatik halkaya bir

bölgesinden ya da klorlu olan bölgenin dışındaki bir bölgeden saldırarak araürün olarak klorlu alifatik bileşikler olduğunu göstermektedir.

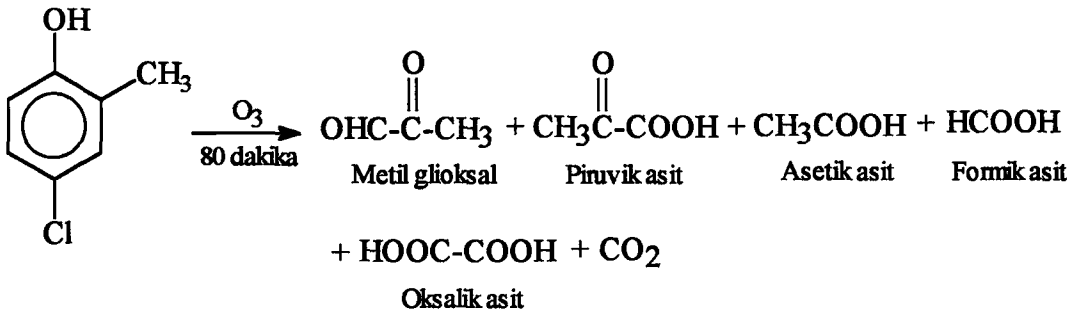
Gilbert (1978) 2-kloro-, 4-kloro-, 2,3-dikloro-, 3,5-dikloro- ve 2,4,6-triklorofenollerin sulu çözeltilerini ozon ile ortamda fenoller gaz kromatografisi ile belirlenemeyene kadar azaltmıştır ve 4-aminoantipirin ile fenol konsantrasyonu belirlenememiştir. Oksidasyon hızı mono- dan triklorofenole artar.

2,4-Diklorofenolün ozonizasyonu formik asit, oksalik asit ve klorür iyonu verir (Gilbert, 1978).



Ozonlanmış ürünlerin biodegradasyonu azalan klorofenol konsantrasyonu ile ve artan oksidasyon derecesi ile daha yükselir. Fenolün tamamen oksidasyonundan sonra KOİ düzeyi 200 mg/L den 100 mg/L ye, TOK düzeyi 72 mg/L den 59 mg/L ye indirgenir.

Gilbert (1978), 4-kloro-o-krezolü ozonlamış ve oksidasyon ürünlerinin % 67'sini tanımlamıştır. Başlangıçtaki krezolün ozon ile işleminden 80 dakika sonra ortamda mevcut olmadığını ve klorun % 100'ünün klorür iyonu olarak bulunduğunu kanıtlamıştır. Ozonlanmış çözelti içerisinde metil glioksal, piruvik asit, asetik asit, formik asit, oksalik asit, karbondioksit ile birlikte izole edilmiş ve tanımlanmıştır.



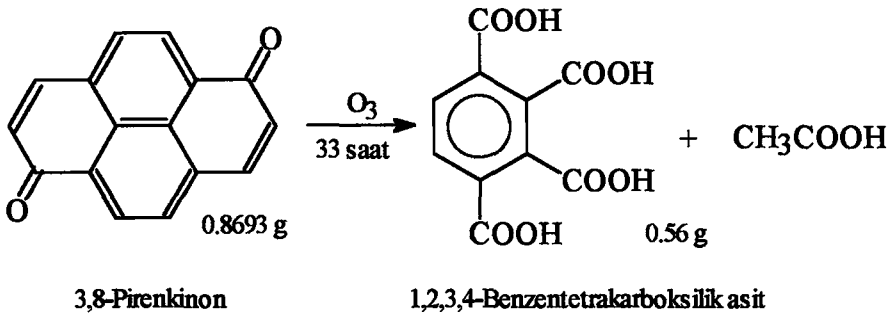
Metilglioksal reaksiyonun başlangıcında meydana gelir ve reaksiyonun 60. dakikasından sonra maksimum konsantrasyona erişir, sonra yavaşça azalır. Bunun anlamı metilglioksalın krezolden oluşum hızının oksidasyonunun hızından daha yüksek oluşudur.

Piruvik asit ve asetik asit konsantrasyonları ozonlama sırasında sabit olarak artmıştır, krezolün eliminasyonunun tamamlanmasından sonra bile krezolün başlangıç oksidasyon ürünlerinden elde edilen iki asidin varlığı belirlenmiştir.

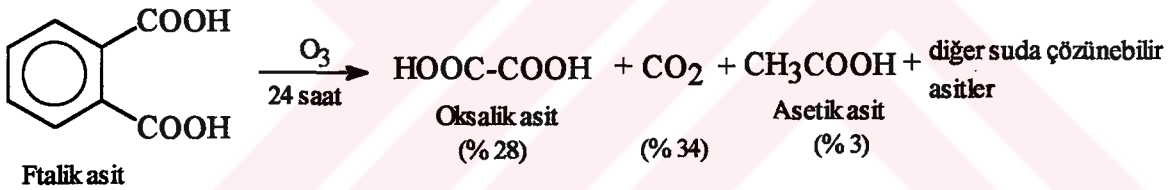
Tüm TOK değerleri ozonlama sırasında değişik zamanlarda organik bileşiklerin varlığını açıklamaktadır. Bu yüzden yukarıdaki bileşikler; aşırı karbondioksit, su ve klorür iyonu sadece bu krezolün oksidasyon ürünleridir.

2.4 Diğer Aromatikler ile Reaksiyonlar

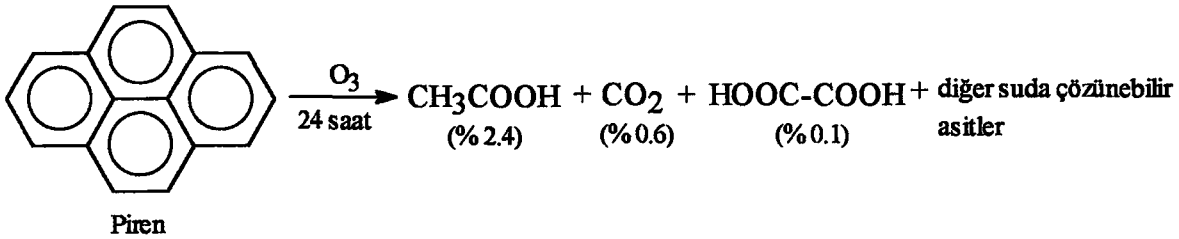
Ahmed ve Kinney (1950), 3,8-pirenkinonu su içerisinde ozonlamış ve 1,2,3,4-benzen-tetrakarboksilik asit ile asetik asit izole etmiştir.



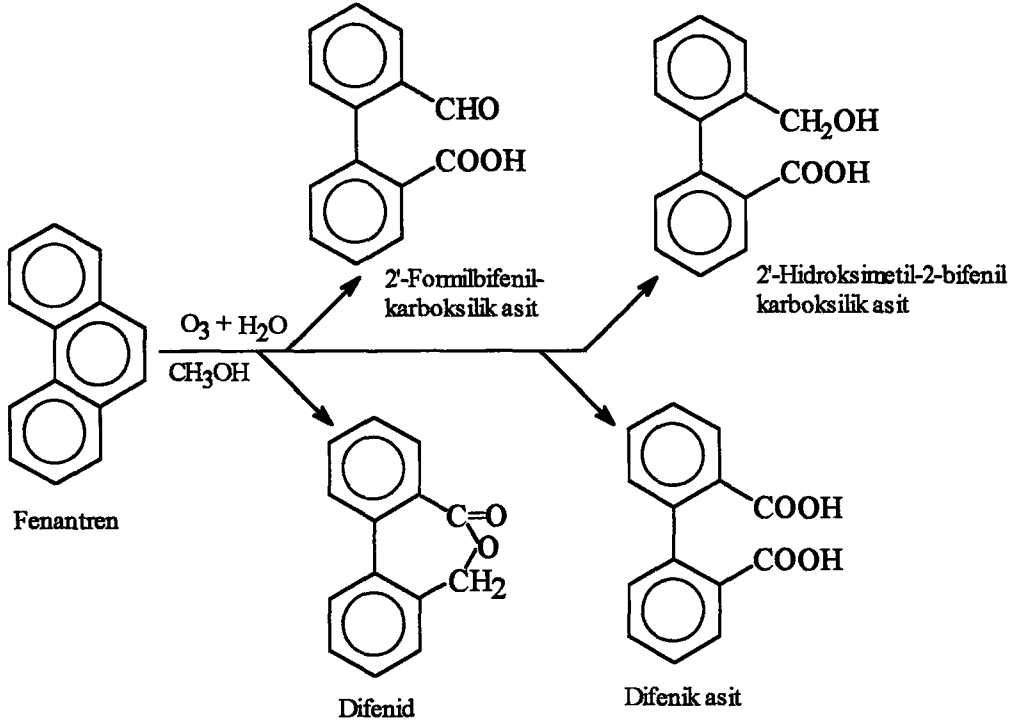
Kinney ve Friedman (1952), ftalik asidin alkali çözeltisini 24 saat ozonlamış ve % 28 oksalik asit, % 34 karbondioksit, % 3 asetik asit ve % 35 sulu çözeltideki diğer asitleri izole etmiştir :



Kinney ve Friedman (1952), piren çözeltisini 24 saat süreyle ozonlamış ve % 2.4 asetik asit, % 0.6 karbondioksit, % 0.1 oksalik asit ve % 19.9 suda çözünebilir asitleri izole etmişlerdir.



Sturrock vd. (1963), 1:1 su/metanol çözeltisinde (metanol ozonizasyona dirençlidir) fenantreni ozonlamıştır. Su patlayıcı ozonürlerin veya peroksitlerin oluşumunu önlemek için kullanılmıştır. Bu işlem su içermeyen çözücü şartlarında dikkatli bir şekilde yapılmıştır. Burada 2'-formilbifenil karboksilik asit, 2'-hidroksimetil-2-bifenil karboksilik asit, difenid ve difenik asit tanımlanmıştır.



Fenantrenin ozon ile reaksiyonunda, fenantrende sadece bir halkanın açılması önemlidir. Bu maddenin temelde ozona direncini göstermektedir.

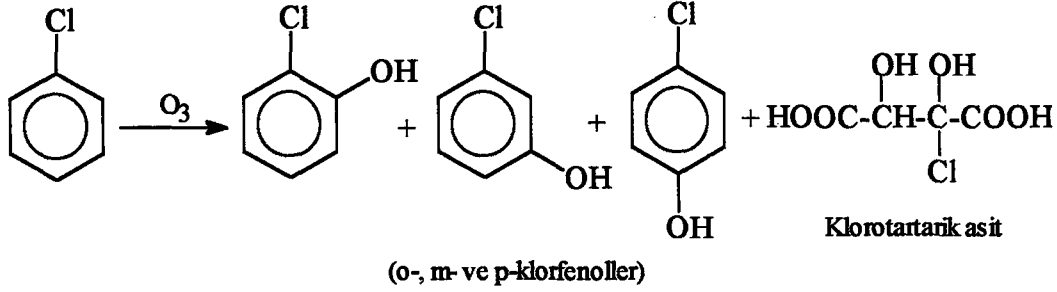
Il'nitskii vd. (1968), 3,4-benzopirenin destillenmiş suda, piren katı partiküller içeren ham suya katıldığı zamankinden çok daha hızlı yok olduğunu bulmuşlardır. Bir dakika içinde, ozon destillenmiş su içerisindeki pirenin % 61'ini yok etmiştir, fakat doğal olarak bulunan işlenmemiş suda sadece % 33'tür. Ozonlamanın 2.5 dakikasında, destile su içerisinde pirenin % 100'ü yok olmuştur, ama katı partiküller içeren işlenmemiş suda bu kez de (aynı konsantrasyon) sadece % 60'ı giderilmiştir.

Gabovich vd. (1969), 3,4-benzopirenin klor ile ve ozon ile muamelesinde oksidasyon hızlarını karşılaştırmışlardır. Klor ile 0.5-2 saat içinde piren konsantrasyonu 5-10 kat azalmıştır. Ozonlama ile 3-5 dakika içinde konsantrasyon 10-50 kat azalmıştır.

Reichert (1969), 1 mL aseton içerisinde 3,4-benzopireni çözmüştür, sonra bu çözeltiyi 1000 mL su ile seyreltmıştır. 1 ile 100 $\mu g/L$ piren içeren örnekleri 0.5-1.5 mg/L miktarları ile ozonlamıştır. Ozonlamanın ilk 30 dakikası içinde pirenin % 99'unun bozunduğunu gözlemlemiştir.

Gabovich vd. (1969), ozonla sudaki diğer aromatik bileşiklerle de çalışmalar yapmışlar ve konsantrasyonlarını azaltmışlardır. İçme sularında 10 ila 100 mg/L konsantrasyonundaki dietilbenzen 7 ila 10 dakika süreyle kantitatif ozon ile reaksiyona sokulmuş ve konsantrasyonu 0.5 ila 0.8 mg/L 'ye düşürmüşlerdir.

Klorobenzenin ozon ile reaksiyonları fenolden daha yavaştır, bunun klorobenzenin sudaki çözünürlüğünün daha düşük olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir, fakat fenolünkine benzer oksidasyon ürünleri verir. Ayrıca HCl, klorotartarik asit ve o-, m, ve p-klorofenoller oluşur (Bauch vd., 1970) :

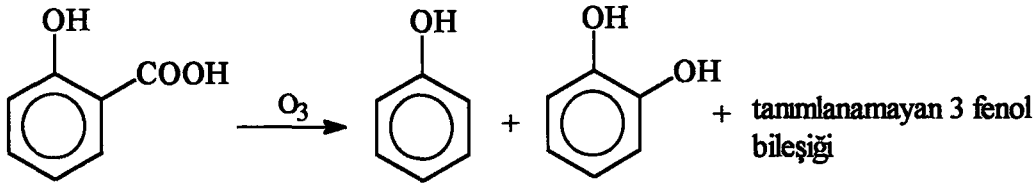


+ HCl + fenolün ozonizasyonundaki gibi aynı halka kırılması, alifatik oksidasyon ürünleri

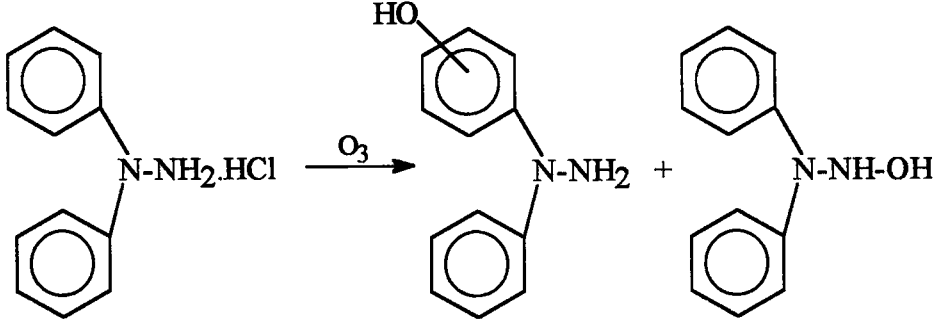
Klorokrezoller, klorofenoller, naftoller, tiyofenoller ve polihidroksifenoller ozonlandırıldığında fenollerin verdiği benzer oksidasyon ürünleri vermiştir (Bauch vd., 1970).

Hoigne (1975) benzoik asidin ozonlanmasıyla % 10 dekarboksilasyona yol açtığını ve CO₂ ürününü verdiğini göstermiştir.

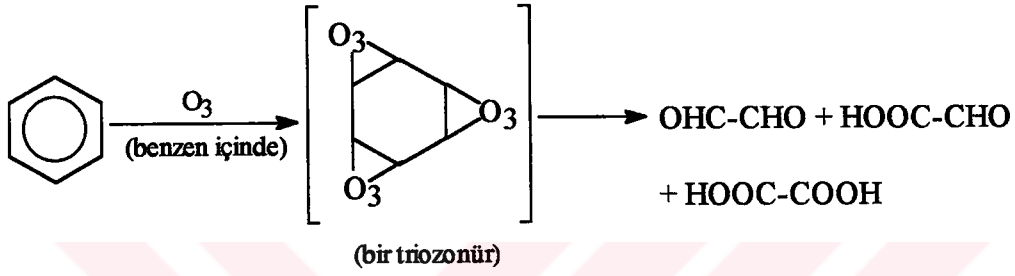
Mallevalle (1975), 100-200 mg/L salisilik asitin sulu çözeltisini ozonlamıştır. TOK ozonlamanın (25 mg/L toplam miktar) ilk 10 dakikasında değişmeden sabit kalmıştır, fakat sonra gittikçe düşmüştür. Fenol, kateşol ve belirlenemeyen 3 fenol ozonlanmış çözeltilerden elde edilmiştir. Mallevalle belirlenemeyen 3 fenolün 2,3-dihidroksibenzoik asit olmadığını göstermiştir. Başlangıç asidinin tümünün yok edilebilmesi için 3 mol ozon/mol salisilik asit gerekir. Infrared analizi şiddetli -OH ve -COOH absorpsiyonlara sahip ürünler olduğunu göstermiştir ki bunlar karboksilik asitlerin bir karışımını meydana getirmiştir.



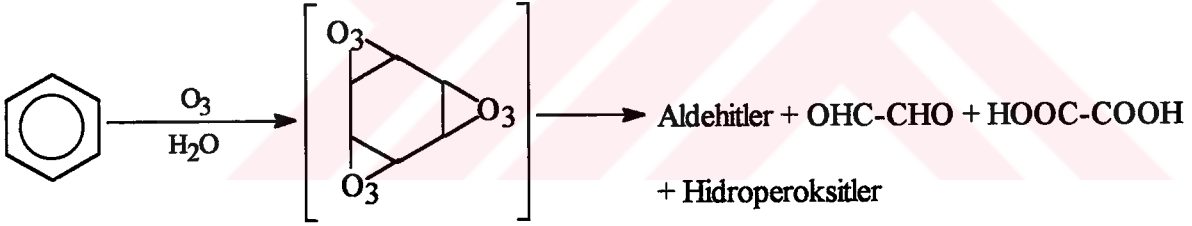
Spanggord ve Mc Clurg (1978) pH 7'de N,N-difenilhidrazin hidroklorürün sulu çözeltilerini ozonlamış, halka ve N-hidroksillenmiş türevleri, aşırı serbest uns-difenilhidrazini teşhis etmiştir :



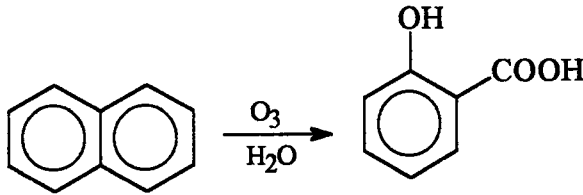
Jürs (1966), benzeni (benzen içinde) ozonlayarak bir triozonür oluştuğu ve triozonüründe suyla muamele edildiğinde glioksal, glioksilik asit ve oksalik asit oluşumuyla hızla bozunduğu sonucuna varmıştır.



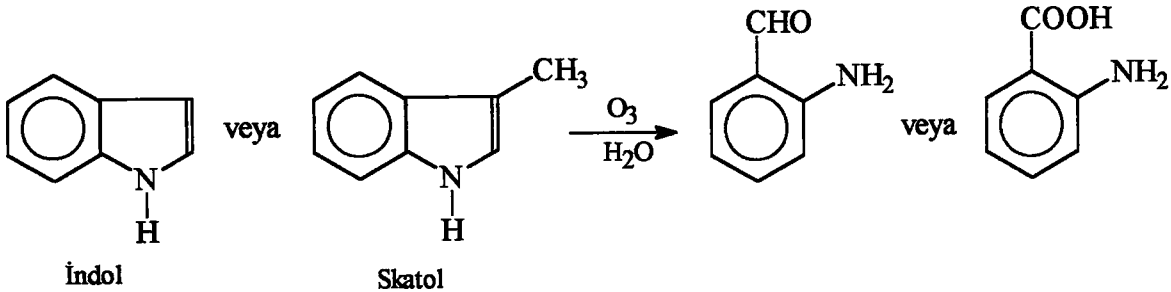
Jürs (1966), su içerisinde de fenolün ozonlanmasında triozonür araürünü üzerinden ilerleyerek aldehitler, oksalik asit, glioksal ve hidroperoksitlere bozunduğu sonucuna varmıştır :



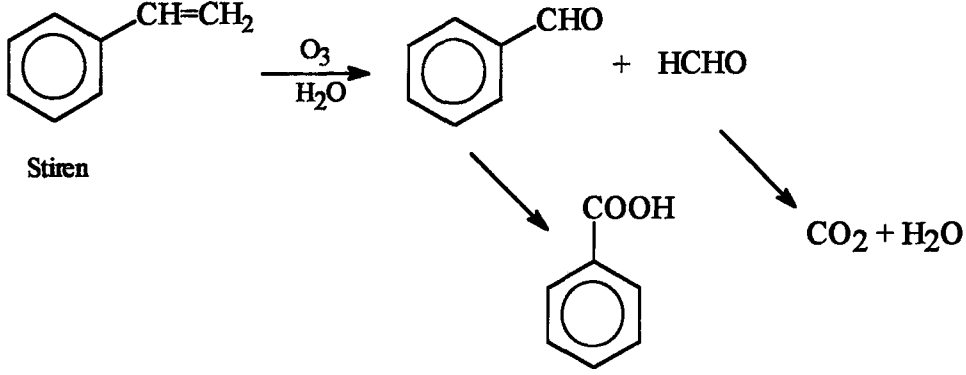
Jürs (1966), sulu ortamda naftalenin ozonlanmasından salisilik asit elde etmiştir :



İndol ve skatolun ozonizasyonu, su ile muamele edildiğinde ozonür üzerinden ilerleyerek o-aminobenzaldehit ve/veya o-aminobenzoik asit oluşturmuştur (Jürs, 1966) :



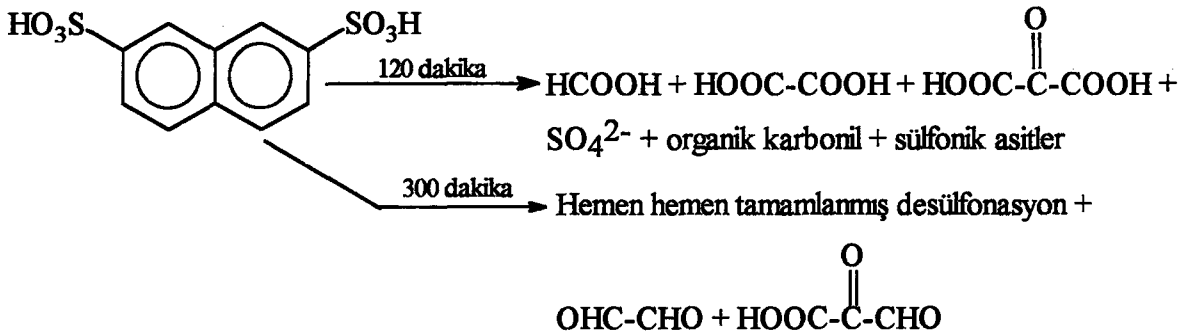
Yocum (1978), sulu ortamda stireni ozonlamış, fakat oksidasyonu benzoik asit aşamasına kadar çalışmıştır. Başlangıçta hızla ekzosiklik çift bağın açılması meydana gelerek benzaldehit ve formaldehitin oluştuğunu bulmuştur. Formaldehitin daha ileri oksidasyonunda benzaldehitin benzoik asite oksidasyonunda olduğu gibi hızla karbondioksit ve su meydana gelmiştir.



Benzoik asit çözeltilerinin daha ileri ozonizasyonu aromatik halka üzerinde o-, m-, ve p-pozisyonlarında saldırıya neden olur.



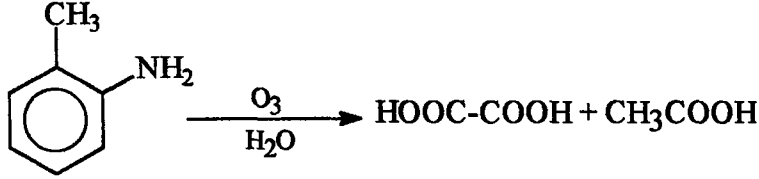
Naftalen-2,7-disülfonik asitin (Gilbert, 1978) 120 dakika süresince ozonizasyonunda formik asit, oksalik asit, mezoksalik asit, (TOK'un % 25'inden sorumlu olan) sülfat iyonu, organik karbonil bileşikleri ve organik sülfonik asitler oluşmuştur. Ozonizasyondan 300 dakika sonra hemen hemen desülfonasyonun tamamlanması meydana gelmiştir (sülfat iyonunun hemen hemen kantitatif ürünleri). Glioksal ve mezoksalik asit semialdehit de tanımlanmıştır.



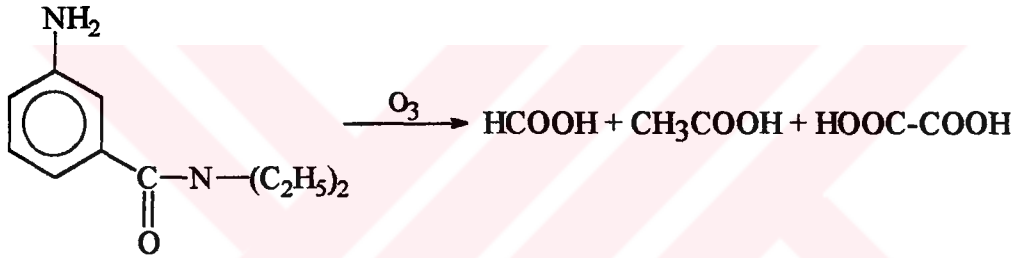
4-Aminobenzoik asitin (Gilbert, 1978) ozonizasyonu formik asit ve oksalik asiti, amonyak ve nitratı vermiştir. Ozonizasyondan 80 dakika sonra organik bağlı azotun sadece % 70'i amonyak ve nitrat olarak ölçülmüştür. Bu hala nitro veya amino grupları içeren organik bileşiklerin varlığını göstermiştir.



Chian ve Kuo (1976) o-toluidinin sulu çözeltisini ozonlamış, asetik asit ve oksalik asitleri bulmuştur.



N,N-Dietil-m-toluamidin sulu çözeltisinin ozonizasyonundan formik asit, asetik asit ve oksalik asit elde edilmiştir (Chian ve Kuo, 1976).



Gilbert (1977) sulu çözeltilerden 1 kg aromatik sülfonik asidin uzaklaştırılmasında 3-8 kg ozonun gerektiğini bulmuştur. Suda p-toluen sülfonik asidin ozonizasyonundan organik peroksitler oluşmuştur, 120 dakika içinde konsantrasyonu 0 mg/L'ye azalmıştır.

Sato vd. (1974), azobenzenin sulu çözeltilerini ozonlamıştır. Ozonlamanın başlarında başlangıç oksidasyon ürünleri olarak nitrosoazobenzen ve nitroazobenzeni tanımlamışlardır. Bununla birlikte, ozonizasyonun daha ilerlemesiyle, bu ürünler oksalik asit, glioksilik asit ve nitrat iyonuna dönüşmüştür. Bu sulu çözeltilerden nitrozo bileşiklerinin oluşabileceğini, yeterli miktarda oksidasyon maddeleri kullanıldığında nitrozo bileşikleri araürününden zararsız organik maddelere dönüşebileceğini belirlemişlerdir.

2.5 Ozonizasyon Reaksiyonlarının Özeti

Aromatik Bileşikler ile

- Fenol sulu çözeltide ozon ile çabuk reaksiyona girerek dihidroksibenzenler, kateşol, hidrosikinon ve rezorsinolu oluşturur. İlk iki bileşik daha da oksitlenerek sırasıyla o- ve p-benzokinon oluştururlar.

- Yukarıdaki oksitlenmiş aromatik bileşiklerin hepsi ozonla daha da oksitlendiği zaman halka açılmasına uğrayarak alifatik doymamış diasitleri (mukonik, maleik ve fumarik), ve hidroksillenmiş doymuş diasitleri (tartarik ve mezotartarik) oluştururlar. Ek olarak CO₂ ile birlikte glioksal, glioksilik asit, glikolik asit ve oksalik asit oluşturur.
- Oksalik asit ve asetik asit UV ışığı veya H₂O₂ gibi bir katalistin bulunmaması durumunda ozonlamaya karşı oldukça karardır ve dolayısıyla su içinde fenolün ozonlanmasının oldukça karardır ürünleri olarak kabul edilebilirler.
- Fenolün parçalanma noktasına kadar olan ozonlama mg fenol için 2 ila 3 mg ozon gerektirir, fakat KOİ seviyeleri sadece % 50 düşer. Fenolü yok etmek ve KOİ seviyelerini 0'a indirmek için 1 mg fenol için 8 ila 12 mg ozon gerekir.
- Klor substitue fenollerin ozonlanması aromatik C-Cl bağlarını parçalar ve klor iyonu ile beraber fenolde olduğu gibi halka parçalanmasıyla oluşmuş alifatik bileşikleri oluşturur.
- Krezoller ve ksilenoller fenole oranla daha yüksek hızlarla ozonla oksitlenirler. Halka parçalanması oluşmadan önce o-krezol salisilik asit oluşturur.
- Halka parçalanması ile ozonlanmış krezoller fenol ile oluşan aynı tip alifatik bileşikleri, buna ilave olarak mezotartarik, propanoik ve asetik asitleri oluştururlar.
- Ksilenoller bütün bu alifatik ürünler ile hidroksifalilik asiti (halka parçalanmasından önce) ve diasetil ile glioksalı (halka parçalanmasından sonra) oluştururlar.
- Aromatik halkalar üzerindeki nitro, amino, sülfonik asit grupları ozonlama ile koparlar, fakat bu klora oranla çok daha düşük hızlarda gerçekleşir. Amino grupları amonyak ve nitrat iyonlarına dönüşür, sülfonik asit grupları sülfata dönüşür.
- Su içinde azobenzen ilk oksidasyon ürünleri olarak nitrozoazobenzen ve nitrobenzen verir, fakat devam eden ozonlama bu ara ürünleri oksalik asit, glioksilik asit ve nitrat iyonlarına dönüştürür. Dolayısıyla ozonlamanın başlangıç aşamalarında nitrozo bileşikleri oluşabilir. Bunlar yeterli miktarda ozon ve/veya oksidasyon süreleri sağlanırsa zararsız organik maddelere oksitlenirler.
- Piren, fenantren ve naftalen gibi aromatik hidrokarbonlar halka açılması yoluyla oksitlenirler, fakat fenantrende sadece bir halka kolaylıkla açılır. Aromatik halkalar üzerinde alifatik hidrokarbon grupları bulunuyorsa bunlar halka açılmasından önce oksitlenirler.
- Klorobenzen ozonla fenole oranla daha yavaş reaksiyona girer, fakat fenol ile aynı halka parçalanması sonucu alifatik oksidasyon ürünlerini verir. Ara oksidasyon ürünleri o-, m- ve p-klorofenoller ve klorotartarik asiti içerir.
- Kloropirazoller, klorofenoller ve tiyofenoller fenolünkine benzer ozonlama ürünleri verir.

Alifatik Bileşikler ile

- Su veya atıksu arıtımı koşullarında ozonun doymuş alifatik hidrokarbonlar ile reaksiyon yaptığına dair bir kanıt yoktur.
- Ozonun trihalometanları oksitlediğine dair de kanıt yoktur. THM'lerin ozonlama sonucu konsantrasyonunun azalması sulu çözeltilerdeki havayla giderilmesine bağlı olduğu düşünülmektedir.
- Ozon UV ışınlamayla birlikte kloroformu oksitleyerek klorür iyonu oluşturur, fakat tanınan bir oksidasyon ürünü oluşturmaz.
- Doymamış alifatik veya alisiklik bileşikler ozonla reaksiyona girerler. Genellikle doymamış bağlar molekülü iki oksitlenmiş parçaya (alifatikler) veya diasitler ya da karbonil asitlere (alisiklik asitler) parçalarlar. İki alisiklik parça normalde bir aldehit ya da ketondur.
- Primer alifatik alkoller fenolün ozonla oksidasyonundan daha düşük hızlarda genellikle aldehitlere daha sonra asitlere oksitlenir.
- Sekonder alifatik alkoller ozonlama sonucu ketonlar, daha sonra asitler ve H_2O_2 oluştururlar.
- Formik asit ozonlama sonucu kolaylıkla CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenir, fakat oksalik asit UV ışınları veya H_2O_2 olmaması halinde ozonlamaya karşı oldukça karardır. Asetik asit ve propanoik asit de ozonlamaya karşı oldukça karardır.
- Oksalik asit, formik asit oluşturmadan direkt olarak CO_2 oluşturur. Sadece ozonla reaksiyonu çok yavaştır, fakat UV ışınları veya H_2O_2 olduğu zaman reaksiyon çabuk ilerler.
- Maleik asit başlangıçta glioksilik ve formik asitleri oluşturur. Daha sonra glioksilik asit, oksalik asit, CO_2 ve H_2O oluşturur. Bunlar maleik asitin ozonlanmasının tek ürünleridir.
- Propanoik asit ve 2-propanol ozonlama sonucu aseton oluşturur. Aseton ozonlanmış suyun sonraki klorlanmasında ortamda mevcut olur ise haloform reaksiyonunu yapıp kloroform oluşturur.
- Asetat iyonunun ve asitin ozonlanması önce glioksalat iyonu ya da glioksilik asit oluşturur. Bu iki bileşik sonra oksalik asit oluştururlar.
- Dietilamin ozonlama sonucu asetal oksim ve nitrozamin olmayan ve tanınamayan azot içeren bir bileşik oluşturur.
- Su içindeki derişik etil alkol çözeltilisinin uzun süreli ozonlanması mutajenik aktivite gösteren bir kararlı dihidroperoksit oluşturur.

- Parçalanmaya dirençli organik materyallerin UV/ozonlanması ozonla oksitlenme hızlarını artırır, fakat ürünlerin tipini değiştirmez.

2.6 Literatürlerden Çıkarılan Sonuçlar

- 1) Sulu ortamdaki ozon oksidasyonları genellikle pH'a bağlıdır. Yüksek pH aralıklarında (8-9) ozon, kendisinden daha kuvvetli oksidan olan serbest hidroksil radikalleri oluşturmak üzere bozunur. Düşük pH'da, genellikle yüksek pH'dan daha yavaş hızlarda ozon, serbest ozon molekülü olarak reaksiyon verir.
- 2) Düşük pH'da, aminin azot atomları protonlanır ve spesifik bileşiklerin moleküler yapısındaki bu noktada oksidasyona dayanıklı hale gelir.
- 3) Doymamış alifatik bileşikler genellikle, yüksek oranlarda halojenlenmedikçe, ozona karşı çok reaktiftir.
- 4) Doymuş alifatik hidrokarbonlar ozona karşı reaktif değildir. Alkoller, daha sonra yavaşça asitlere oksitlenen aldehit ve ketonlara oksitlenirler. Oksalik asit ve CO₂ organik oksidasyon ürünlerinin en kararlılarıdır.
- 5) Benzen ozonla yavaş oksitlenir. Diğer aromatik bileşikler halkada elektron çekici substituentlerin olması dışında genellikle kolay oksitlenirler. Elektron verici gruplar ozonla oksitlenmeyi kolaylaştırırlar.
- 6) Birden fazla oksidasyon halinde bulunabilen ağır metaller en yüksek hallerine oksitlenirler. Oksitlenen metal katyonları çözünmeyen hidroksitler oluşturuyorsa, çözeltiden basit bir süzmeyle uzaklaştırılabilirler.
- 7) Kolaylıkla oksitlenen tehlikeli anorganik anyonlar (siyanür, sülfür, tiyosiyanat vs.) ozonlama ile CO₂, azot ve sülfat gibi zararsız maddelere dönüştürülerek yok edilebilir.
- 8) UV radyasyonu, ultrason ve/veya H₂O₂ varlığında ozonlama organik oksidasyonların önemli ölçüde artan hızlarda yürütmesine neden olur.
- 9) Organik bileşiklerin ozonizasyonu nadiren tamamen CO₂ ve su oluşturur. Bunun yerine ara oksidasyon ürünleri oluşur. Bunlar başlangıçtaki organik maddelerden daha fazla oksijen içerecektir. Bu nedenle oksitlenmiş maddeler daha polardır, daha kolay biyolojik olarak bozunurlar ve genellikle GAC ile daha az adsorplanırlar. Organik materyallerin tamamen bozunması gerekli ozon miktarını en aza indirmek için ozonlamanın biyolojik olarak aktive edilmiş karbon prosesinin de dahil olduğu bir biyolojik işlem basamağı ile birleştirilmesi dikkate alınmalıdır.
- 10) Bazı pestisidlerin ozonlanması diğer tehlikeli oksidasyon ürünlerini oluşturur, bunlardan bazıları ozonlamaya karşı stabildir.

11) EPA tarafından tehlikeli olarak listelenen organik bileşiklerin çoğu ozon oksidasyonuna karşı reaktif değildir. Bunlar anyon ve katyonun her ikisi de en yüksek oksidasyon basamağında olan anorganik bileşikler veya oldukça fazla klorlanmış organik bileşiklerdir. Böyle bileşikler diğer işlemlerle yok edilmelidir.

12) Tehlikeli organik bileşiklerin ozonlanması ile ilgili olarak yayınlanan literatürler dikkatle yorumlanmalıdır. Yayınlanan çalışmaların çoğu kısa ozon temas süreleri (1-10 dakika) ve nispeten düşük ozon miktarlarının (1-10 mg/L) kullanıldığı içme suyu işleme koşullarında yapılan ozonlama çalışmaları ile ilgilidir. İncelenen içme suyu ve atık su işleme tesislerindeki daha yüksek konsantrasyonlarda bulunan tehlikeli organik maddelerin oksidasyonları için daha uzun temas süreleri ve daha yüksek ozon miktarları gerekecektir.

2.7 Sudaki Ozonun Saptanması

Ozon suda çok düşük konsantrasyonlarda bulunur. Suda ozon kaybı (bozunması) çok çabuk olduğundan ozon içeren su örneği doğrudan reaksiyon kabına verilmelidir. Sudaki ozonun saptanması için değişik yöntemler kullanılmaktadır.

2.7.1 İyodometrik yöntem ile sudaki ozonun saptanması

Ozonun direkt olarak UV'de ölçülemediği durumlarda, sudaki ozonun saptanmasında indigotrisülfonat'ın renginin giderilmesi (600 nm, pH<4) yöntemi ile en iyi şekilde saptanabilir. Metot stokiyometriktir ve çok hızlıdır.

Yakın geçmişte indigo yönteminin bir çok değişik su tipinde sulu ozonun analizine uygulanması konusundaki deneyimler bir araya getirilmiştir (Hoigne ve Bader, 1979a, 1979b, 1980). Bu çalışmalarda yöntemin bir çok avantajı olduğu ortaya çıkmıştır. Çok hassas, kesin, hızlı, spesifik ve yapılması kolaydır. Diğer analitik yöntemler zorluklar oluşturduğu için birçok araştırma ve proses kimyacıları bu yönteme ilgi duymaktadır.

Düşük pH değerlerinde amino grupları protonlanır ve dolayısıyla reaktif olmayan hale gelir (Hoigne ve Bader, 1978, 1979a). Bu nedenle çok iyi karıştırmayı da içeren uygun reaksiyon koşulları altında 1 molekül sülfolanmış indigonun 1 molekül ozonla reaksiyona girdiği varsayılabilir. Reaktif C=C çift bağının ozonlanması, sülfolanmış izatin ve benzer ürünler oluşturur.

2.7.2 OTM (o-Toluidin-mangan sülfat) yöntemi ile sudaki ozonun saptanması

İlk önce ozonlanmış su, asitlendirilmiş mangan sülfat çözeltisinin aşırıyla reaksiyona sokulur ve mangan(II) iyonları oluşur. Bu çözeltiye o-Toluidin dihidroklorür çözeltisi eklenir ve oluşan yeşil renk fotometrik olarak gözlenir. Buradan ozon değeri bulunur. Fotometrik yöntemin diğer yöntemlere göre avantajı, ozon haricindeki maddelerden gelebilecek etkileşimlerin olmamasıdır.

2.8 Kullanım Alanları

Ozonun başlıca üç ana kullanım alanı vardır. Bu kullanım alanlarını şöyle sıralayabiliriz;

2.8.1 Suların işlenmesi

Ozonun suyun dezenfeksiyonu için kullanılması ilk endüstriyel uygulaması olmuştur. Suların temizlenmesinde ozonun iki önemli işlevi vardır. Bunlardan birisi dezenfeksiyon, diğeri ise suda az çözülmüş eser miktarlardaki zararlı organik maddelerin oksitlenmesidir (Cook, 1982). Ozon, suyu koku ve tat bırakmadan dezenfekte etmektedir. Özellikle su kaynaklarında bulunan, koku ve tat problemlerine sebep olan fenollü bileşikler ozonla giderilir (Kirk ve Othmer, 1967).

Gıda endüstrisinde veya içecek yapımında aynı amaçla (dezenfeksiyon) ozon kullanılmaktadır.

Ayrıca ozon, doğal olarak bulunabilen renkli maddeleri oksitleyerek, rengini açmaktadır. Bu amaçla, bazı tesisler ozonu yüzey sularının rengini açmak için kullanmaktadır (Kirk ve Othmer, 1967).

2.8.2 Kimyasal maddelerin hazırlanması

Ozonun kimyasal madde üretimindeki en geniş kullanımı oleik asidin ozonlanmasıdır. Bu işlemde, oleik asit bir yağ asidi çözücüsü içinde çözülür ve ozonlanır. Daha sonra oksitlenerek pelargonik asit ($C_8H_{17}COOH$), azelaik asit ($HOCC_7H_{14}COOH$) ve diğer yan ürünleri oluşturur. Oluşan bu asit daha sonra esterleştirilir ve PVC veya diğer plastikler için plastikleştirici madde olarak hazırlanabilir.

Karbon siyahının ozonlanması ozonun bir diğer kullanım alanıdır. Bir gaz akımı içindeki süspansiyon halinde olan karbon siyahı 158.4-482.4 °C'de birkaç aşamada ozonlanmış hava

ile işleme sokulur. Bu işlem sonucunda çok dispersif özelliklere sahip, uzun akışlı ve güzel renkli mürekkep siyahı elde edilir.

Ozon ayrıca peroksiasetik asidin hazırlanması için de kullanılır. Bunun için, 15°C'nin altındaki bir sıcaklıkta, katalizör olarak ozon varlığında asetaldehit oksijen ile reaksiyona sokulur ve bir katılma ürünü olan asetaldehit perasetat oluşur. Bu madde ısıtıldığı zaman parçalanarak peroksiasetik asit oluşur.

2.8.3 Önemli farmasötik maddelerin hazırlanması

Bu işlemde kullanılan başlangıç maddesi steroidlerdir. Bu maddeler bitkilerden ve hayvanlardan elde edilir. Bütün steroidlerde birbirine kaynaşmış olarak bulunan 17 karbonlu siklik hidrokarbon zinciri vardır. Bu steroidlerin yan zincirlerindeki çifte bağ ozonla parçalanmak suretiyle oluşan ürünler, uygun şekilde farmasötik endüstrisinde kullanılır.

2.9 Su Kaynaklarına Ozonun Uygulanması

İçme suyunun temizlenmesinde ozon, hem oksidasyon maddesi, hem de dezenfektan madde olarak kullanılmaktadır. İlk uygulama 1906 yılında Fransa'da Nice'de yapılmıştır. Bugün Avrupa'da özellikle Fransa, Almanya ve İsviçre'de 1000'den fazla içme suyu tesisi ozonlamayla dezenfeksiyon uygulamaları yapmaktadır. ABD'de ise klorlama ozonlamaya oranla daha fazla tercih edilmektedir.

ABD'de ozonun sınırlı kullanımının birkaç nedeni vardır (White, 1986).

- 1) ABD'de içme suyu kaynaklarındaki suyun Avrupa'ya oranla daha yüksek kalitede olması,
- 2) Ozon uygulamalarında Mn ve Fe'in etkileşmesi,
- 3) Klorlamanın ozonlamaya oranla daha ucuz olması.

Ozon düşük kalitedeki içme suyu kaynakları için, daha uygun bir dezenfektan ve oksitleyicidir. Batı Avrupa'da kullanılan içme suyu kaynaklarındaki, renk, tat ve kokunun belirgin olduğu düşük kalitede suların temizlenmesinde, O₃, özellikle bir son arıtım maddesi olarak tercih edilmektedir.

2.9.1 Dezenfeksiyon yöntemleri

Su arıtımında, ozonlu uygulamaların artmasının en önemli nedeni, serbest Cl₂ kullanımının azalmasıdır. Uzun yıllar serbest klor en fazla kullanılan dezenfektan olmuştur. Klor sadece bir dezenfektan değil, aynı zamanda çok kuvvetli bir oksitleyicidir. Buna karşılık klor, insan

sağlığına son derece zararlı etkileri bulunan trihalometanları (THM) oluşturması bakımından tehlike yaratmaktadır. Alternatif bir dezenfeksiyon prosesi suyun kloraminasyonu, yani serbest klor ile birlikte NH_3 kullanılmasıdır. Kloraminler, THM oluşturmazlar. Ancak bunların oksitleme yetenekleri oldukça zayıftır. Bu yöntem fazla tercih edilmemektedir.

İçme suyunun klorla arıtılma işlemleri sonucunda oluşan yan ürünlerden biri de kloropikrin (Trikloronitrometan=TCNM) maddesidir. TCNM, gözlere rahatsızlık veren ve gözlerin yaşarmasına neden olan bir bileşiktir. Pestisid olarak ve küçük memeli hayvan türlerinin öldürülmesi amacıyla zehir olarak kullanılır.

Kloropikrin insan sağlığı üzerindeki etkisi $1\mu\text{g/L}$ den yüksek konsantrasyonlarda başlar. TCNM, suda kararlı bir bileşik değildir. Aktif karbon ya da diğer bazı maddelerle arıtıldığında büyük ölçüde giderilir. Fakat, bu maddenin su içinde görülmesi, düşük konsantrasyonlarda da olsa toksik etkisi olan başka kloro nitro bileşiklerinin olabileceğini gösterir.

2.9.2 Ozonlama uygulamalarının avantajları ve dezavantajları

Su arıtmasında ozonun en önemli avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- a) Organik ve inorganik kirleticilerin oksidasyon ve ayrışma reaksiyonları sterilizasyon ve dezenfeksiyon işleminde olduğu gibi ozon kullanılarak daha yüksek hızlarda gerçekleşir. Su arıtmasında kullanılan diğer belirteçlerden daha güçlü reaktifliğe sahip olduğu için ve geniş redoks potansiyelinden dolayı ozon kullanılır. Klor ile karşılaştırıldığında, reaksiyon hızı, örneğin Lawrence ve Cappelli (1977), Furgason ve Day (1975), Peleg (1976), Stopka (1975), Kurzmann (1974) hatta Fabjan'ın (1975) verileri ispatladığı yayınlarda görüldüğü gibi duruma bağlı olarak daha yüksek büyüklüklere sahip olabilir.
- b) Bu tür diğer dezenfektanlara göre dezenfeksiyon ve sterilizasyon etkisi daha yüksek olan amonyağın varlığından bağımsız ve klor için (Nebel vd., 1976) sorun olmayan suyun pH'ı protoplazmanın oksidasyon maddesi olarak davrandığından ozona dayanıklı bakteri veya virüs yoktur. Yüksek O_3 konsantrasyonu tam bir sterilizasyon etkisi gösterir (Lawrence ve Cappelli, 1977). Örneğin, gastroentestinal bir hastalık oluşturan Giardia organizması, virüslere ve değişik alg tiplerine karşı klor oranla daha etkili olabilmektedir.
- c) Mikroorganizmaların yanısıra sudaki birçok organik ve inorganik maddeler ozon ile oksitlenme yoluyla, uygulanan basit işlemlerle çöktürülerek, filtrelenerek, biyolojik işlemler gibi yöntemler ile ayrılabilen zararsız madde ve bileşiklere ayrıştırılır. Ozon, klorun reaksiyona girmediği veya iyi reaksiyon vermediği maddelerle kolay reaksiyon verir. Bu grup metalleri, birçok durumda su arıtma metotlarına belirgin bir şekilde direnç

gösteren, sanayi ve zirai alanlardan kaynaklanan; siyanür, fenol vs. gibi çoğu bileşiği zehirli ve zararlı etkileri olan demir, mangan içerikli, suya renk, koku ve tat veren çeşitli maddeleri içerir.

- d) Ozon suya yabancı maddeler sokmadığı ve zehirli kloraminler, klorofenoller veya klorlama ile klorlandırılmış hidrokarbonlar gibi zarar verici reaksiyon ürünleri vermediği için en “saf” ve “doğaya en dost” oksitleyicidir. Ozon klorlanmış bileşikler dahi kısmen ayrıştırır. Bu yüzden su arıtılmasında kullanıldığında optimum çevre koruması sağlanabilir. Bilinen metotlarla karşılaştırıldığında ozon ile yapılan su arıtmasında kimyasal bir çamur oluşmaz (Lawrence ve Cappelli, 1977; Keller, 1975).
- e) Artık ozon oksijene kısa yarı ömürde ayrıştığından suda yabancı kimyasallar kalmaz. Bu yüzden klorlama ile karşılaştırıldığında, gözü tahriş edici etkisi dahil olmak üzere atık klorun zehirli ve diğer zararlı etkilerini gidermiş olur (Schalekamp, 1983). Suda oksijen kalmasının yararı bir sonraki aşama olarak suyun havalandırılması işlemini kaldırmış olmasıdır.

(c), (d) ve (e) özelliklerinin sonucu, ozon diğer dezenfektanlardan ve su arıtma aşamalarından farklı olarak suyun özelliklerine zarar vermez; tam tersine koku, renk ve tat veren maddelere hasar verme ve yok etme özelliklerinden dolayı suyun bu özelliklerini güçlendirir. Başka ürünler oluşturmadığı gibi oksijen oluşumu da sağlar. Ozonlama dezenfeksiyon, zararlı bileşiklerden arındırma, tat, renk ve koku giderilmesinin tümünde birden kullanılan tek arıtma sistemidir. Atık sular yabancı maddelere eklenmeden önceki özelliklerini ozonla arıtma ile tekrar kazanabilirler, hatta bu özellikler birçok durumda geliştirilip çeşitli kaynakları olan bu sular içme suyuna dönüşebilirler.

- f) Ozon arıtmasının kapasite avantajı olarak koloidal bulanıklığı yok etmede girer (Lawrence ve Cappelli, 1977; McCarthy ve Smith, 1974). Kuvvetli toplama etkisinden dolayı ozon katılımı redoks potansiyelinin ölçümünden yararlanılarak elektronik olarak ölçülebilir (Schalekamp, 1982).

Yukarıda özetlenen avantajların tersine, her ne kadar tam olmasada, en sık belirtilen dezavantajları ve kullanım sınırlamaları şöyledir;

- a) Ozonlamanın etkisi suyun kalitesine önemli ölçüde bağlıdır. Bu yüzden yüksek organik madde konsantrasyonu olduğu durumlarda, örneğin ozonun oksitleme etkileri seçici olmadığından, ozon tüketimi artması, ozonun büyük bir bölümünün yabancı bileşikler oksitlemede istenilen hedefe ulaşmaması sonucu verim önemli miktarda düşer. Bu yüzden ozon arıtmasının tanımı önceden laboratuarda ve tek elden yapılan pilot tesislerde

test edilmelidir. Ozon teknolojisi tek başına ekonomik yönden kullanılamaz, ama kompleks su arıtma işleminde bir basamak olarak kullanılabilir (Kühler ve Schatz, 1975).

- b) Yüksek miktarlardaki ozon tüketimi ozonun direkt arıtmada ve çeşitli atık suların dezenfeksiyonunda kullanılması sonucu olur. Aktif karbon adsorpsiyonu, klorlama, diğer kimyasallarla arıtmalar ve çöktürme filtreleme vs. gibi diğer mekanik arıtma işlemleri ile ozon teknolojisi birçok durumda birleşir. Ozon arıtma sonrası için ve biyolojik olarak saflaştırılmış suyun ilk arıtmasında kullanılabilir (Fabjan, 1975). Ozonun doğal sulardaki istenmeyen reaksiyonlarından biri, doğal organik maddelerle reaksiyona girerek, düşük molekül ağırlıklı, oksijenlenmiş yan ürünler meydana getirmesidir. Bu ürünler doğal bir su şebekesi içinde biyolojik büyümeye neden olabilirler. Bu şekilde ozonun dezenfeksiyon verimini düşürürler.
- c) Ozonun kullanıldığı su arıtma metotlarında belirli bileşenler için kuvvetli alkali ortamda yeterli oksidasyon oluşturma özelliği ortaya çıkmıştır. Bu yüzden, alkalizasyonun zorunluluğu son zamanlarda nötralizasyon ile saf bir oksidanta sahip olmanın getirdiği avantaj ortadan kalkmıştır. Bunun yanında, ozonun pH'a bağlı olması bir avantaj olarak kabul edilmektedir.
- d) Bir diğer dezavantajı yerinde jenerasyonun zorunlu olmasıdır. Ancak bu özellik devamlı ve büyük çapta üretim gerekliliğinde avantaj olarak değerlendirilebilir (Blankenfeld, 1974; McLain, 1973).
- e) Ozonun sudaki çözünürlüğü, ozonlama proseslerini çok önemli derecede etkileyen sınırlayıcı etkenlerdendir. 20°C'de ozonun çözünürlüğü sadece 570 mg/mL'dir. Ozon; oksijenden daha fazla çözünür olmasına rağmen, klorun sudaki çözünürlüğü ozondan 12 kat daha fazladır.
- f) Ozon suda kararsız olduğundan suyun pH'ına bağlı olarak oksijene parçalanır. Birçok içme suyunun tipik pH'ı olan pH 8'de ozonun yarı ömrü 1 saatten azdır. Bu süre, büyük bir dağıtım şebekesinin her ünitesine ulaşmak için yeterli olmayabilir.

Görüldüğü gibi ozonun kullanımıyla doğan dezavantajlar, zorluklar, sadece büyük kapital gider gereksinimi ile birleşen ve yüksek işlevsel tutarları göz önüne aldığımızda birçok durumda gözardı edilebilir. Bu metotlardaki avantajlarla, bazen başka şekilde yapılamayan acil saflaştırma ihtiyaçları ile gün geçtikçe daha çok dengelenmektedir. Bununla birlikte olayın temeli sağlık ve çevre koruması ile birleşmiştir; bu yüzden teknik zorunluluk zamanla ekonomik imkansızlıkların yerini alacaktır. Bu ortaya çıkması beklenen bir olaydır, halkın su ihtiyacının sağlanmasında atık yüzey sularının rolü gittikçe artan şekilde önem

kazanmaktadır. Daha ileride atık suların içme suyu elde etme zorunluluğu şimdiden ortaya çıkmıştır.

Bu nedenlerden dolayı, ozonun daha uzun süre aktif kalıntı bırakan ve sudaki çözünürlüğü fazla olan başka dezenfektanlar ile birlikte kullanılması daha etkili olmaktadır.

2.10 Organik Bileşiklerin Ozonla Oksidasyonlarının Kinetikleri ve Seçicilikleri

Ozon oksidasyonları genellikle iki tipe ayrılır :

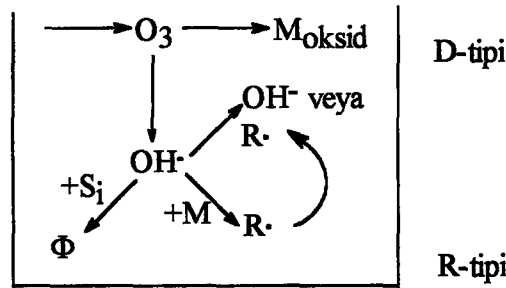
- Kütle transferi kontrollü ve
- Kimyasal reaksiyon hızı kontrollü

Ozonla kütle transfer kontrollü oksidasyonlar çok hızlı meydana gelir. Burada hız sadece ozonun çözeltiliye katılma hızıyla sınırlıdır. Diğer taraftan, bazı ozon oksidasyonları ozon konsantrasyonundan bağımsız olarak çok yavaş ilerler ve ölçülebilir ozon artışı oluşturmak ve korumak için gerekli minimum miktarın üzerindeki aşırı ozon varlığının böyle reaksiyonların hızı üzerinde etkisi yoktur. Günümüzde dünyanın her tarafında uygulanan içme suyu veya atık su işleme koşulları altında (nispeten düşük ozon miktarları ve kısa temas süreleri), sadece kütle transfer kontrollü ozonlama reaksiyonları oluşur ve tamamlanır. Reaktivitesi düşük reaktif olan maddeler sadece artık ozon konsantrasyonu tükenene kadar oksitlenirler. Bu nokta tehlikeli maddelerin oksidasyonu için etkili ozon işleme sistemlerinin dizaynında kritik hale gelir.

Hoigne ve Bader (1979a) son yıllarda sulu çözeltilerdeki organik maddelerin ozonla oksidasyon kinetikleri ile ilgili pekçok çalışma yayınlamıştır. Bu araştırmacılar iki tip ozonlama reaksiyonunun göz önüne alınabileceğini önermektedirler, bu reaksiyonlar ozonun ;

- organik bileşiklerle direkt reaksiyonları (D-tipi)
- bir hidroksil serbest radikal araürünü içeren serbest radikal reaksiyonlarıdır (R-tipi)

Bu yaklaşım Şekil 2.5’de özetlenmiştir.



Şekil 2.5. Ozonizasyon reaksiyonlarının iki tipi (Hoigne ve Bader 1979a)

Ozonlama sırasında, katılan ozonun bir kısmı çözünen ile direkt olarak reaksiyona girer. Çözünenin oksitlenmesi ne kadar hızlıysa, o kadar çok direkt (D) yol ile reaksiyon verir. Ancak, oksitlenebilir çözünen ile reaksiyondan önce katılan ozonun bir kısmı hidroksil serbest radikallerine bozunur. pH ne kadar yüksekse, hidroksit iyonları ile başlatılan ozonun serbest hidroksil radikalleri oluşturmak üzere bozunması da o kadar hızlıdır. Bu reaksiyon ayrıca oluşan radikallerin zincir taşıyıcıları olarak rol oynadığı bir zincir reaksiyonu ile de hızlandırılır. Bu zincir reaksiyonu nedeniyle, ozonun sudaki ömrü, ozonun bozunmasını katalizleyen radikal tipi araürünler oluşturan çözünenler ve hidroksil serbest radikallerini yok eden çözünenlere bağlıdır (Hoigne ve Bader, 1979b). Böyle yok ediciler (örn. bikarbonat iyonları ve alifatik alkoller) zincir reaksiyonlarını durdururlar ve böylece ozonu kararlı hale getirirler. Yüksek pH değerlerinde serbest hidroksil radikal reaksiyonları (R) direkt ozon reaksiyonlarına kıyasla daha baskındır.

Hoigne ve Bader (1979a), çok sayıda organik bileşiğin ozonla oksidasyon hızlarını direkt reaksiyon lehine olan koşullarda (düşük pH ve/veya yok edici, örn. bikarbonat iyonları katılması) incelemiştir. Sonuçlar herbir spesifik organik çözünen konsantrasyonunu başlangıç konsantrasyonunun % 37'sine düşürmek için gerekli ozonlama zamanı cinsinden verilmiştir. Şekil 2.6'da kloroetilenler, alifatik alkoller, asitler, C₇-C₉ aldehitler, naftalen, benzen, metilbenzen, fenol ve klorobenzen için elde ettikleri sonuçlar verilmiştir. Daha önceki araştırmacılar tarafından bu tip bileşiklerin ozonla bağlı reaktiviteleri ile ilgili elde edilen sonuçlar bu şekilde başlangıç çözünen konsantrasyonlarını % 37'lere düşürmek için gerekli ozonlama süresi kadar ikinci derece reaksiyon hızı sabitleri olarak da verilmiştir.

Şekil 2.7'de çeşitli alifatik ve aromatik bileşiklerin serbest radikal ozon oksidasyonu için benzer sonuçlar verilmiştir (Hoigne ve Bader, 1979a). Burada direkt reaksiyon (D) ile çok yavaş ilerleyen benzenin ozonla oksidasyonunun serbest radikal reaksiyonu (R) ile oldukça hızlı ilerlediği görülmektedir.

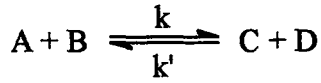
Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'deki veriler (Hoigne ve Bader, 1979a), daha önceki pekçok araştırmacı tarafından elde edilen artan pH'la gözlenen artan organik oksidasyon hızları ile ilgili sonuçları da göstermektedir. Ancak, ozon işleme sistemlerinin dizaynında karbonat içeren sistemlerin yavaşlatıcı etkileri göz önünde bulundurulmalıdır. pH 9'un üzerinde bikarbonat iyonu önemli ölçüde dissosiyasyon olarak karbonat iyonu oluşturur. Karbonat iyonu serbest radikal mekanizmasıyla oksidasyonunu bikarbonattan daha çok yavaşlatacaktır.

2.11 Reaksiyon Hızı ve Reaksiyon Basamakları Hakkında Genel Bilgi

2.11.1 Reaksiyon hızı

Kinetik bir reaksiyonun ne kadar hızlı yürüdüğünü ve hangi mekanizma ile oluştuğunu inceleyen bilim dalıdır, termodinamik ise reaksiyonun denge halini inceleyen bilim dalıdır. Başka bir deyişle kinetik, bir reaksiyonun hangi hızla dengeye gittiğini ve reaksiyona giren maddelerin hangi yolu izleyerek ürünleri verdiğini inceleyerek termodinamiği tamamlar.

Tersinir ve homojen bir reaksiyonu düşünelim :



Soldan sağa giden reaksiyonun hızı $k.C_A.C_B$ ve sağdan sola giden reaksiyonun hızı ise $k'.C_C.C_D$ olarak yazılır. Bunun nedeni reaksiyon hızının o reaksiyona katılan maddelerin derişimleriyle doğru orantılı olmasıdır. k ve k' , reaksiyonların hız sabitleridir. C_A , C_B reaksiyona girenlerin derişimleri ve C_C , C_D ise ürünlerin derişimleridir. Denge halinde reaksiyonların hızları birbirine eşit olacağından,

$$k . C_A . C_B = k' . C_C . C_D$$

yazılabilir ve buradan,

$$\frac{C_C . C_D}{C_A . C_B} = \frac{k}{k'} = K$$

bağıntısı elde edilir. k ve k' sabit olduklarından K 'da sabittir ve "Denge sabiti" adını alır.

Reaksiyon hızını iki şekilde tanımlayabiliriz.

- 1) Belli koşullarda, belli bir zaman süresi içinde oluşan ürün miktarı,
- 2) Reaksiyona giren maddelerden birinin derişiminin, birim zamandaki azalmasıdır. Bu tanıma göre hızın ifadesi matematiksel olarak şöyle yazılabilir. Reaksiyon başlamasından itibaren t zamanı sonra reaksiyona giren A maddesinin derişimi $[A]$ ise, reaksiyon hızı :

$$\text{Reaksiyon Hızı} = R.H. = - \frac{d[A]}{dt}$$

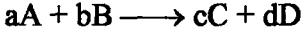
şeklinde gösterilebilir. Eksi işaretinin sebebi, reaksiyona giren maddenin derişiminin azalmasıdır.

Reaksiyon hızı ürün maddeye göre de tanımlanabilir. A'nın başlangıç derişimi a ise, t zaman sonra oluşan ürün derişimi de x ise :

$$\text{R.H.} = +\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

denkleminde işaret pozitifdir çünkü zamanla ürünün derişimi artmaktadır.

Genel bir örnekleme yapıldığında;



$$\text{R.H.} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

şeklinde yazılır.

Bir reaksiyonun hızı,

- reaksiyona giren maddelerin nitelikleri,
- sıcaklık,
- reaksiyona giren maddelerin derişimlerine bağlıdır.

Reaksiyona giren maddelerin başlangıç derişimleri artarsa, reaksiyonun hızını önemli ölçüde artırır. Reaksiyonun hızı, reaksiyon süresince sabit kalmaz, ancak başlangıçta hız en yüksektir. Zamanla ortamdaki maddeler harcanacağı için derişimleride azalacağından hız da azalacaktır. Bir süre sonra hız o kadar azalır ki, pratikçe reaksiyon sona ermiştir diyebiliriz.

2.11.2 Reaksiyon basamakları

Bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren maddenin derişiminin zamanla değişme hızına eşittir ve $-(dC/dt)$ olarak gösterilir. Buradaki C derişim ve t zamandır. Derişim zamanla azalacağı için eksi işareti kullanılır. Hız yazılırken kütlelerin etkisi yasası düşünülür ve şunlar yazılabilir :

$A \longrightarrow$ ürün(ler) ise, A'nın derişimini C_A ile gösterirsek, bu reaksiyonun hızı C_A ile orantılı ya da C_A 'nın 1. kuvveti ile orantılıdır.

$2A \longrightarrow$ ürün(ler) ise, reaksiyon hızı, derişimin karesiyle orantılıdır.

$A + B \longrightarrow$ ürün(ler) ise, reaksiyon hızı hem C_A hem de C_B ile orantılıdır.

$2A + B \longrightarrow$ ürün(ler) ise, reaksiyon hızı C_A^2 ile ve C_B ile orantılıdır.

Kütlelerin etkisi yasasına göre, hız madde derişimi ile, ayrıca o maddenin derişiminin kuvvetiyle orantılı olmalıdır. Bu kuvvet, reaksiyona katılan molekül sayısına eşittir.

Basit proseslerin dışında kalan bir reaksiyonun basamağını stokiyometrik denkleme bakarak söylemek mümkün değildir. Deneyle sonunda reaksiyon hızının derişiminin kaçınıc kuvvetiyle orantılı olduğu saptanır ve bu kuvvet ($1/2$, 1 , $3/2$, $2/3$, vb.) o reaksiyonun basamağıdır denir.

2.11.2.1 Sıfırınıc basamaktan reaksiyonlar

Sıfırınıc basamak reaksiyonları çok sık rastlanmayan reaksiyonlardır. Sıfırınıc basamak reaksiyonunda, reaksiyon hızı derişim ile orantılı değildir veya hız derişime bağılı değildir, yani hız sabittir.

$$R.H. = \frac{dx}{dt} = k(a - x)^0 = k = \text{sabit}$$

Reaksiyon hızı yukarıdaki bağıntıda x cinsinden yazılmıştır. x herhangi bir t anında oluşan ürün derişimidir. Böylece herhangi bir t anındaki derişim $(a-x)$ olur. Bu diferansiyel denklemini olduğu gibi kullanarak hesap yapılabilir ve k hız sabiti bulunabilir, fakat hesap kesin olmaz çünkü hız sabiti eğrinin eğimini bulmaya dayanır. Eğri düzgün bir eğri olmazsa, bu eğimi bulmak güçleşir.

Daha doğru ve kesin sonuç veren başka bir yöntem integrasyon yöntemidir. Yukarıda verilen denklemin integrali alındığında,

$$\frac{dx}{dt} = k$$

$$dx = k \cdot dt$$

$$\int dx = k \int dt$$

$$x = kt + \text{sabit}$$

$t = 0$ iken $x = 0$ olduğunu bildiğimiz için bu değerleri son eşitlikte yerine koyduğumuzda $\text{sabit} = 0$ buluruz ve sonuç olarak :

$$x = k \cdot t \quad \text{ve} \quad k = \frac{x}{t}$$

bağıntılarını elde ederiz. Bu son bağıntı sıfırcı basamaktan reaksiyonun integre edilmiş denklemdir. Buna göre ürün derişimi (x) ile zaman (t) grafiği alınır, başlangıçtan geçen ve eğimi k olan bir doğru bulunur. Yani doğrunun eğimi, en küçük kareler yöntemiyle doğru bir şekilde kolayca bulunabilir ve bu da bize k'yı verir.

2.11.2.2 Birinci basamaktan reaksiyonlar

Birinci basamaktan reaksiyonlar en sık rastlanılan reaksiyonlardır ve genelde çözücü reaksiyonlarında karşılaşılır. Çözücü olan madde de bu reaksiyonlarda rol alabilir. Ayrıca birçok gaz fazı reaksiyonları ile radyoaktif bozunma reaksiyonları da birinci basamaktadır.

t zaman sonra reaksiyona giren (veya dönüşen) miktara x dersek, birinci basamak reaksiyonunun diferansiyel bağıntısını,

$$\text{R.H.} = \frac{dx}{dt} = k(a - x) \Rightarrow \frac{dx}{(a - x)} = k \cdot dt$$

şeklinde yazabiliriz. Burada a ile, reaksiyona giren maddenin başlangıç derişimini gösteriyoruz. Bu bağıntının integre edilmesiyle,

$$-\ln(a-x) = kt + \text{sabit}$$

bağıntısı elde edilir. Reaksiyonun başlangıcında t = 0 iken x = 0 olduğundan bu değerler yerine konduğunda,

$$-\ln a = \text{sabit}$$

bulunur ve

$$\ln a - \ln(a-x) = kt$$

$$kt = \ln \frac{a}{a-x} ; \log \frac{a}{a-x} = \frac{kt}{2.303} ; k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

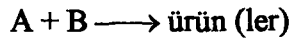
bağıntısı elde edilir. Eğer başlangıç derişimini C₀ ile ve t anındaki derişimi de C ile gösterirsek, yine t = 0 iken C = C₀ olduğundan, Sabit = ln C₀ olur ve

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \Rightarrow \log C = \log C_0 - \frac{kt}{2.303}$$

bağıntısı bulunur.

2.11.2.3 İkinci basamaktan reaksiyonlar

Bir reaksiyonun hızı iki ayrı maddenin derişimlerine veya bir maddenin derişiminin karesine bağılı ise reaksiyon ikinci basamaktadır denir. Reaksiyona giren maddeler A ve B ise, en basit ve aynı zamanda bimoleküler olan ikinci basamak reaksiyonu,



şeklindedir.

a ve b farklı ise;

Eğer a ve b ile cisimlerin başlangıç derişimleri, x ile de t zaman sonra her birisinden harcanan miktarı gösterirsek, reaksiyon hızı dx/dt, her iki derişime bağılı olacağından,

$$R.H. = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

yazılabilir. Bu diferansiyel denklem

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \Rightarrow \frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \left(-\frac{1}{a-x} + \frac{1}{b-x} \right)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \left(-\int \frac{dx}{a-x} + \int \frac{dx}{b-x} \right) = k dt$$

şeklinde yazılabilir. t = 0 için x = 0 ve t = t için x = x olacağı göz önüne alınarak integre edilirse,

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] = kt + A$$

$$A = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$$

elde edilir ve k sabiti için

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right)$$

bulunur.

a ve b arasında çok az farklı ise;

Eğer a ve b birbirlerinden pek az farklı iseler, $b(a-x)/a(b-x)$ oranı bire çok yaklaşır ve duyarlı sonuçlar elde edebilmek için yedi basamaklı logaritma cetveli kullanmak gerekir. Bu güçlüğün önüne geçmek için $a = b$ kabul etmek doğruya en yakın sonucu verecektir.

a = b olduğunda ise;

Reaksiyon, $2A \longrightarrow$ ürün(ler) şeklinde ise :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

diferansiyel denkleminde, integrasyonla

$$k = \frac{1}{t(a-b)} (A-B) = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

veya

$$k = \frac{x}{a(a-x)}$$

denklemini bulunur.

$$\int \frac{x}{(a-x)^2} = k \int dt$$

$$\frac{1}{a-x} = kt + \text{sabit}$$

$t = 0$ iken $x = 0$ olduğundan, $\text{sabit} = 1/a$

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

Daha basit olması için reaktanın derişimi C ile gösterilirse, $C = a-x$ ve $C_0 = a$ olacaktır. Bu şekilde ikinci basamak reaksiyonunun denklemi,

$$kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$$

olacaktır.

2.11.3 Reaksiyon basamağının saptanması

2.11.3.1 Formülde yerine koyma yöntemi

$A + B \longrightarrow$ ürün(ler) şeklinde bir reaksiyonda, eğer hız A'nın derişiminin (m). kuvvetiyle orantılı ise, diferansiyel denklem

$$\frac{dCx}{dt} = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

şeklinde yazılır. Burada reaksiyonun basamağı (m+n)'dir. m ve n değerleri 1, 2, 3 gibi tam sayılar olabildiği gibi ondalıklı sayılar da olabilirler.

Formülde yerine koyma yönteminde denel sonuçlar çeşitli formüllerde yerine konur. Hangi formül sabit k değerleri verirse reaksiyon o formülün ait olduğu basamaktadır denir. Uygulanan formüllerden hiçbiri sabit k değeri vermiyor ise reaksiyonun kompleks bir reaksiyon olduğu sonucuna varılır.

2.11.3.2 Grafik yöntemi

Bu yöntemle bir reaksiyonun basamağını saptamak için C derişiminin değişik fonksiyonlarını zamana karşı grafiğe geçirir ve bir doğru verip vermediğine bakarız. Buna göre;

C ve t grafiği bir doğru veriyorsa reaksiyon sıfıncı basamaktan; log C ve t grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilirse birinci basamaktan; 1/C ve t grafiği bir doğru veriyorsa (özel bir durum olan bütün maddelerin başlangıç derişimlerinin aynı olduğu halde ise) ikinci basamaktan, 1/C² ve t grafiği bir doğru verirse reaksiyon sıfıncı basamaktan olur.

2.11.3.3 Yarılanma süresi yöntemi

Basamağı n olan bir reaksiyon için yarılanma süresi (τ) başlangıç derişiminin (a) $(n-1)$. kuvveti ile ters orantılıdır. Bu bağıntı bütün maddeler aynı derişimde bulunuyorlarsa geçerlidir. Eğer başlangıç derişimleri a_1 ve a_2 alınarak iki ayrı deney yapılırsa bu iki haldeki yarılanma süreleri,

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

bağıntısı ile birbirlerine bağılı olurlar. Buradan da,

$$n = 1 + \frac{\log(\tau_1 / \tau_2)}{\log(a_2 / a_1)}$$

bulunur. Bu durumda reaksiyonun yarılanma süresini iki ayrı başlangıç derişiminde tayin edip son bağıntıda yerine koyarsak reaksiyonun basamağı olan n bulunmuş olur. Yarılanma süresinin C_0 'a nasıl bağılı olduğu araştırılarak da basamak tayini yapılabilir. Eğer C_0 'a bağılı değilse reaksiyon birinci basamak, eğer C_0 veya a^2 ile ters orantılı ise üçüncü basamak reaksiyonu olduğu saptanır.

2.11.3.4 Diferansiyel yöntemi

Bir reaksiyonun hızı genel olarak,

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

şeklinde yazılabilir. Eğer C_1 ve C_2 derişimleriyle başlanırsa,

$$-\frac{dC_1}{dt} = kC_1^n; -\frac{dC_2}{dt} = kC_2^n$$

yazılabilir ve bu iki denklemin logaritmaları alınarak birbirinden çıkarılırsa,

$$n = \frac{\log\left(\frac{dC_1}{dt}\right) - \log\left(\frac{-dC_2}{dt}\right)}{\log C_1 - \log C_2}$$

bulunur. Yani C ve t grafiğinden, $-dC/dt$ eğimleri, iki ayrı derişim için (A ve B noktaları) bulunur ve son denklemde yerine konursa n bulunur.

Bu yöntemle uygulanan başka bir yolda $\log(-dC/dt)$ değerleri (reaksiyon hızlarının logaritmaları) $\log C$ değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Eğer reaksiyonumuz kompleks değilse bir doğru elde edilecektir. Bu doğrunun eğimi (n) reaksiyonun basamağıdır.

2.11.3.5 Derişimlerin oranını değiştirme yöntemi

Değişik maddeler reaksiyonda rol alıyorsa, reaksiyonun basamağı, bu maddelerin derişim oranlarını değiştirerek bulunabilir. Maddelerden birinin derişimi fazla miktarda arttırılır ve kısa bir zaman aralığındaki değişiklik saptanır.

$$\frac{dx}{dt} = k.C_A^m.C_B^n.C_C^i$$

bağıntısında A, B ve C çeşitli maddeleri ve m, n ve i ise bunlara göre reaksiyonun basamaklarını gösterirse, C_A 'yı iki kat arttırarak ve C_B ile C_C 'yi sabit tutarak $\Delta x/\Delta t$ 'nin saptanması ile m bulunabilir.

C_A iki kez arttırıldıktan sonra kısa bir zaman içinde gözlenen hız,

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{2C_A} \text{ ve } C_A \text{ ilk değerleri ile gözlenen hız } \left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{C_A} \text{ ise,}$$

$$\frac{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{2C_A}}{\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_{C_A}} = \frac{k.2^m.C_A^m.C_B^n.C_C^i}{k.C_A^m.C_B^n.C_C^i} = 2^m$$

olur. Eşitliğin sol tarafındaki oran deney sonuçlarıyla bilindiğinden buradan m hesaplanabilir (Smith, 1956; Walas, 1959; Levenspiel, 1972; Şenvar, 1982).

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Giriş

Organik kimyanın önemli bir sınıfını oluşturan aromatik bileşikler ve bunların türevleri endüstrinin pek çok alanında kullanılmaktadır ve su kaynaklarında kirletici olarak bulunabilen maddelerdir. Bu tür bileşikler arasında yer alan anilin ve fenol maddelerine dört farklı başlangıç konsantrasyonunda (25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L) ozonlama reaksiyonu yapılmıştır. Bu reaksiyonlar üç değişik ozon konsantrasyonunda (2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h) tekrarlanmıştır. Reaksiyonda ortam sıcaklığı ($T = 20 \pm 1^{\circ}\text{C}$) ve pH ($\text{pH} = 9.00$) kontrol düzenekleri vasıtası ile sabit tutulmuştur. Reaksiyonlar anilin ve fenol açısından süresiz bir sistemde yapılmıştır.

3.1.1 Deneme seti

Çalışmaların gerçekleştirilmesinde kullanılan deneme seti Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu sistemde çalışılan madde çözeltisinin konulduğu 3 L hacminde bir reaksiyon tankı mevcuttur. Çözelti reaksiyon tankından bir peristaltik pompa vasıtası ile 2 L hacmindeki reaksiyon kolonuna ($h = 120 \text{ cm}$) gönderilir. Bu şekilde çalışılan toplam çözelti hacmi 5 L'ye tamamlanır. Reaksiyon tankına homojenliği sağlamak amacı ile bir karıştırıcı bağlanmıştır. Yine reaksiyon tankına deneme süresince sıcaklığın sabit kalması için sıcaklık kontrol cihazına bağlı bir sıcaklık kontrol sensörü daldırılmıştır. Denemede ortam pH'nın sabit kalabilmesi için reaksiyon tankına daldırılmış bir pH elektrodu ve bu elektrodun bağlı bulunduğu dosimat, bir peristaltik pompa vasıtası ile reaksiyon tankı içerisine bazik çözelti göndermektedir. Diğer taraftan oksijen tüpünden sağlanmış olan oksijen gazı ozon jeneratörüne gönderilmekte ve bir flowmetre aracılığı ile belirli konsantrasyonda oluşturulan ozonun reaksiyon kolonunun altından çözelti ile teması sağlanmaktadır. Ozon jeneratörü ile reaksiyon kolonu arasında güvenlik açısından gaz tutucu düzenek konulmuştur. Reaksiyon kolonuna ozonun alttan verilmesindeki amaç ozon gazı kabarcıklarının çözelti ile daha fazla temasını sağlamaktır. Reaksiyon kolonunun üst kısmına reaksiyona girmeden kalan ozonun dışarıya atılması için bir çıkış borusu takılmıştır. Reaksiyon süresince reaksiyon tankı ile reaksiyon kolonu arasında peristaltik pompa vasıtası ile sürekli bir sirkülasyon sağlanmıştır. Reaksiyon kolonunun üst kısmından bir çıkış ile çözelti tekrar reaksiyon tankına gönderilmektedir. Ayrıca reaksiyon kolonunun çıkışına bağlı bulunan üç yollu valf istenilen t anında numunelerin alınmasını sağlamaktadır. Kullanılan sistemdeki dosimat, peristaltik pompalar ve sıcaklık kontrol cihazı 110 volt ile çalıştığından bir transformatör kullanılmıştır. Bu sistemde çözeltinin çalışma hızı 2100 devir/dak, sirkülasyon hızı 1875 mL/dak olarak ayarlanmıştır. Bağlantılarda iç çapı 8 mm olan Tygon hortum kullanılmıştır. Kullanılan ozon

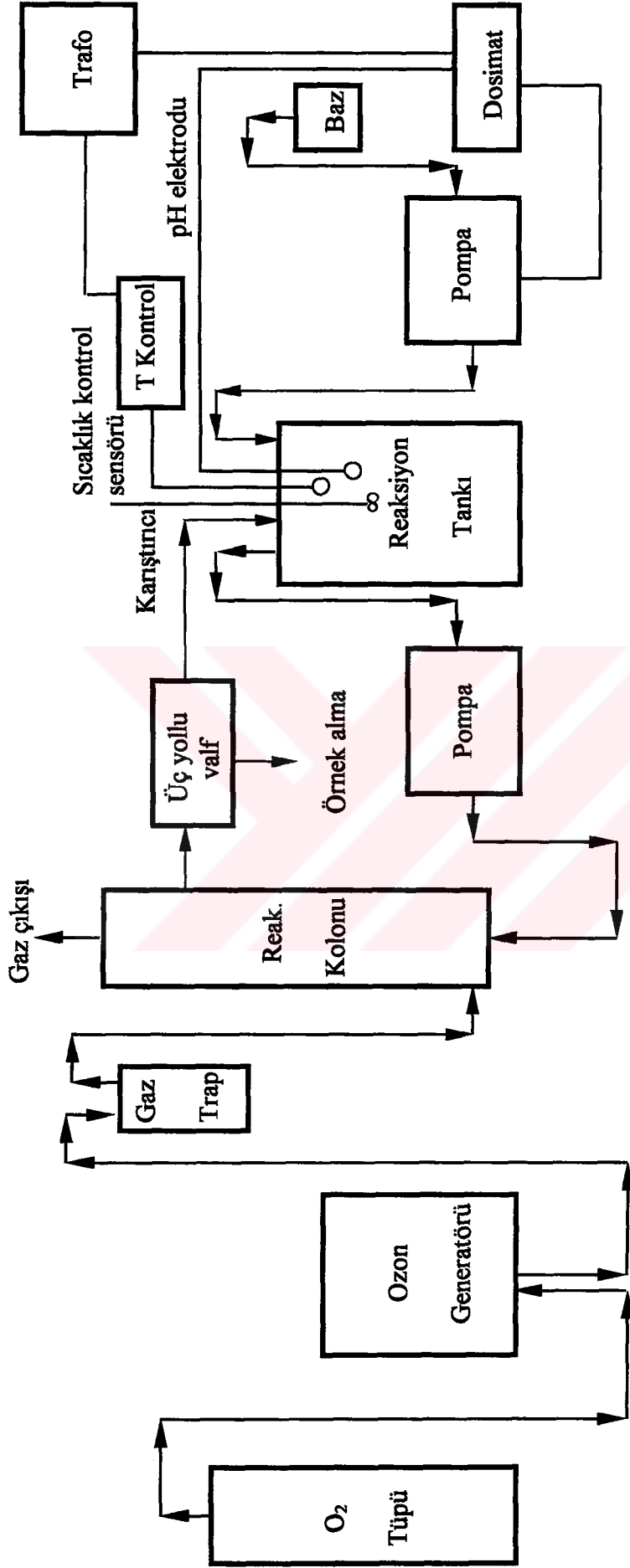
jeneratörü 10 g/h O₃ kapasitelidir. Reaksiyon tankı içersine daldırılan rezistans, 306 paslanmaz çelikten yapılmıştır.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Madde Adı	Firma Adı	Katalog No
Anilin	Merck	1260
Fenol	Merck	822296
Dietil eter	Merck	921
Kalsiyum klorür	Merck	2389
Diklorometan	Merck	6049
Tampon çözelti	Carlo Erba	486451
Potasyum hidroksit	Merck	5032
Oksijen	Habaş	

3.1.3 Kullanılan cihaz ve yardımcı gereçler

Cihaz	Marka ve Model
Destile su cihazı	Fistreem Cyclon
Ozon jeneratörü	Fischer 502
Dosimat	Chemcadet
Peristaltik pompa	Masterflex
Sıcaklık kontrol cihazı	Digitemp Q
Mekanik karıştırıcı	Bosh 570 RE
UV/VIS spektrofotometre	Philips PU 8740
GS/MS	HP-MSD, GC: 5890 Plus II, MS: 5972
TOC Cihazı	DOHRMANN D-190
pH elektrodu	Cole Parmer
Sıcaklık kontrol sensörü	Cole Parmer



Şekil 3.1 Deneme seti şematik gösterimi

3.2 Deneylerin Yapılışı

3.2.1 Anilin deneyi

Çalışılan konsantrasyondaki anilin çözeltisi 5 L toplam hacimdeki reaksiyon tankı ile reaksiyon kolonuna yerleştirildi. 60 dakika karıştırılarak ve reaksiyon tankı ile reaksiyon kolonu arasındaki sirkülasyon sağlanarak dengeye getirildi. Başlangıç pH'ını 9.00'a ayarlamak için % 1'lik KOH çözeltisi kullanıldı. Çözeltinin dengeye gelmesi için 60 dakika daha karıştırma ve sirkülasyon işlemi yapıldı. Çalışılan ozon akış hızı ayarlanarak kolona ozon gönderildi. Belirli zaman aralıklarında (t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120 dakika) örnekler alındı. Reaksiyon süresince ortamın sıcaklığı, sıcaklık kontrol düzeneği ile $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de tutuldu. Reaksiyon süresince ortamın pH'ını 9.00'da sabitlemek için pH kontrol düzeneği ve % 1'lik KOH çözeltisi kullanıldı.

Alınan örneklerde anilin konsantrasyonu UV/VIS spektrofotometrede ölçüldü (Ek 1.1-1.24). Anilin konsantrasyonları için 230 nm'deki değerler alındı. Ayrıca alınan örneklerin toplam organik karbon verilerini kıyaslamak amacı ile TOC ölçümleri alındı.

Yapılan denemelerdeki anilin çözeltisinin ozon ile reaksiyon verileri Çizelge 3.1-3.12'de, anilin konsantrasyonları/zaman grafikleri Şekil 3.2-3.5 ile ve ölçülen TOC, TC ve IC değerleri grafik şeklinde Şekil 3.6-3.17'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 25 mg/L Anilin çözeltisinin 2 g/saat O_3 ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	19.48	0.14	19.34	22.857	1.359
5	19.22	15.70	3.52	4.157	0.613
10	19.27	17.31	1.96	2.321	0.365
15	19.04	17.50	1.54	1.428	0.154
20	18.79	17.28	1.51	1.785	0.251
25	18.77	17.29	1.48	1.821	0.260
30	18.71	17.32	1.39	1.642	0.215
40	18.59	17.38	1.21	1.750	0.243

Çizelge 3.2 25 mg/L Anilin çözeltisinin 4 g/saat O_3 ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	19.67	0.36	19.31	22.821	1.358
5	19.46	17.53	1.93	1.843	0.266
10	19.38	17.76	1.62	2.273	0.357
15	19.34	17.74	1.60	1.909	0.281
20	19.29	17.73	1.56	1.876	0.273
25	19.28	17.69	1.59	1.780	0.250
30	19.23	17.71	1.52	1.868	0.271
40	19.18	17.68	1.50	1.792	0.253

Çizelge 3.3 25 mg/L Anilin çözeltilisinin 6 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	19.64	0.36	19.28	23.928	1.379
5	19.47	16.44	3.03	3.750	0.574
10	19.35	17.53	1.82	2.245	0.351
15	19.23	17.46	1.77	2.193	0.341
20	18.99	17.28	1.71	3.107	0.492
25	18.98	17.29	1.69	2.266	0.355
30	18.98	17.30	1.68	2.209	0.344
40	18.86	17.41	1.45	1.792	0.253

Çizelge 3.4 50 mg/L Anilin çözeltilisinin 2 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	38.35	0.79	37.56	34.285	1.535
5	38.01	7.22	30.79	27.857	1.445
10	37.68	18.19	19.49	17.267	1.237
15	37.56	21.54	16.02	14.196	1.152
20	37.44	28.57	8.87	7.857	0.895
25	37.38	31.54	5.84	5.178	0.714
30	37.29	32.48	4.81	4.259	0.629
40	37.19	33.08	4.11	3.642	0.561

Çizelge 3.5 50 mg/L Anilin çözeltilisinin 4 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	38.73	1.29	37.44	31.785	1.502
5	37.77	25.16	12.61	10.357	1.015
10	37.41	29.37	8.04	6.607	0.820
15	37.26	29.67	7.59	6.250	0.796
20	37.09	32.65	4.44	3.647	0.562
25	36.88	34.16	2.72	2.231	0.348
30	36.67	34.48	2.19	1.806	0.257
40	36.55	34.49	2.06	1.691	0.228

Çizelge 3.6 50 mg/L Anilin çözeltilisinin 6 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	38.22	0.33	37.89	33.392	1.524
5	38.14	18.48	19.66	16.964	1.230
10	38.05	25.64	12.41	10.714	1.030
15	37.86	30.56	7.30	6.301	0.799
20	37.75	31.21	6.54	5.213	0.717
25	37.58	31.58	6.00	5.183	0.715
30	37.49	31.53	5.96	5.243	0.720
40	37.33	31.59	5.74	5.238	0.719

Çizelge 3.7 75 mg/L Anilin çözeltisinin 2 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	58.71	1.21	57.50	63.887	1.805
5	58.43	18.85	39.58	43.570	1.639
10	58.02	29.47	28.55	31.428	1.497
15	57.51	38.83	18.68	20.554	1.313
20	57.33	44.02	13.31	14.642	1.166
25	57.09	48.10	8.99	9.894	0.995
30	56.81	49.14	7.67	8.446	0.927
40	56.48	51.09	5.39	5.926	0.773

Çizelge 3.8 75 mg/L Anilin çözeltisinin 4 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	58.84	0.93	57.91	60.766	1.784
5	58.04	25.15	32.89	34.438	1.537
10	57.78	38.41	19.37	20.284	1.307
15	57.67	46.35	11.32	11.854	1.074
20	57.43	49.49	7.94	8.314	0.920
25	57.26	51.33	5.93	6.214	0.793
30	56.99	51.84	5.15	5.394	0.732
40	56.86	52.34	4.52	4.732	0.675

Çizelge 3.9 75 mg/L Anilin çözeltisinin 6 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	58.27	1.01	57.26	58.570	1.768
5	57.93	32.10	25.83	26.070	1.416
10	57.33	38.93	18.40	18.570	1.269
15	57.29	47.94	9.35	9.428	0.974
20	57.21	52.00	5.21	5.630	0.751
25	57.04	52.52	4.52	4.418	0.645
30	56.75	52.30	4.45	4.490	0.652
40	56.44	52.07	4.37	4.558	0.659

Çizelge 3.10 100 mg/L Anilin çözeltisinin 2 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

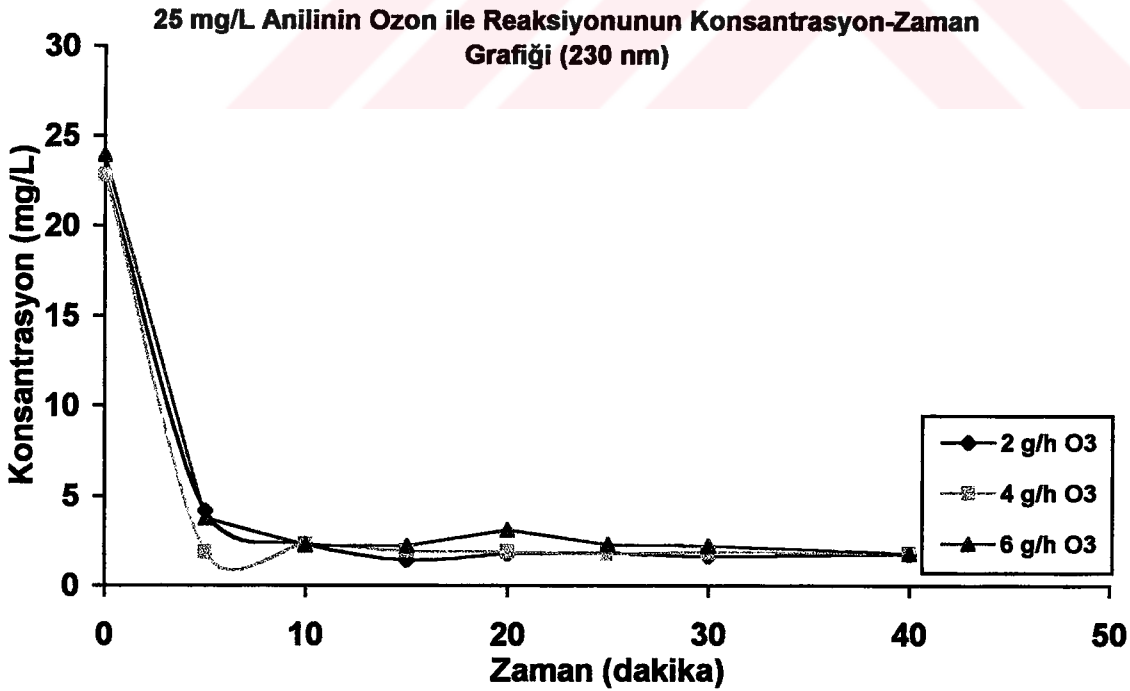
t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	77.49	0.92	76.57	64.642	1.811
5	77.28	9.31	67.97	56.784	1.754
10	77.01	34.26	42.75	35.714	1.553
15	76.89	40.37	36.52	30.514	1.484
20	76.52	45.74	30.78	25.714	1.410
25	76.23	56.57	19.66	16.428	1.216
30	75.54	59.99	15.55	12.994	1.114
40	75.08	66.22	8.86	7.404	0.869

Çizelge 3.11 100 mg/L Anilin çözeltisinin 4 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

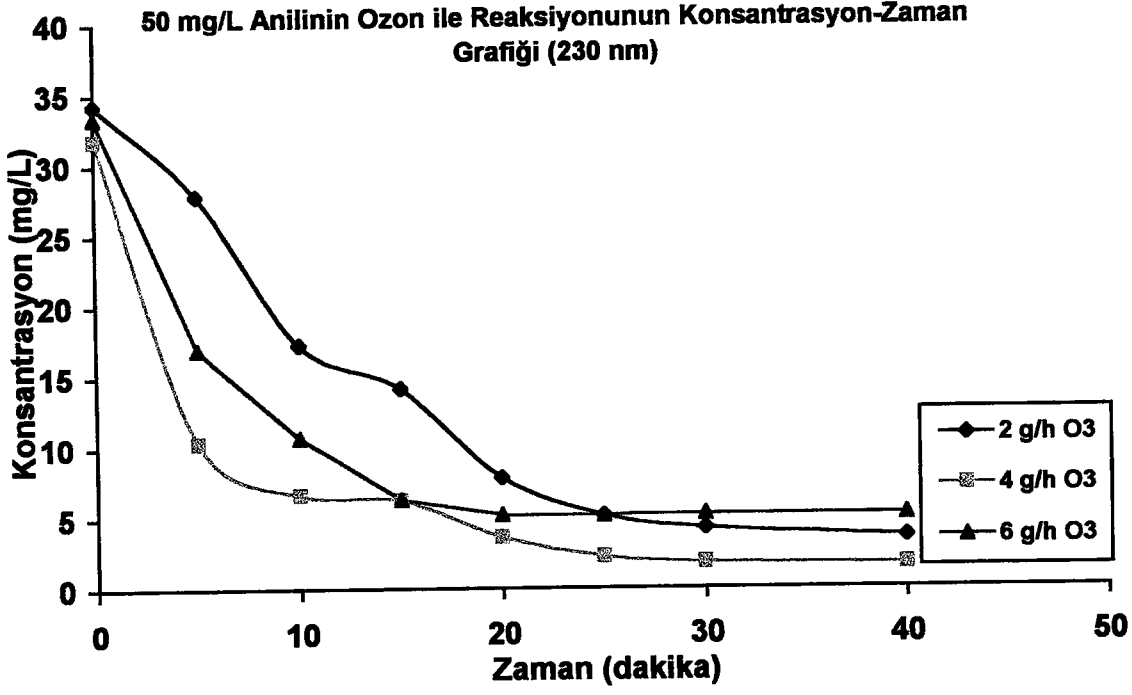
t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	77.06	0.85	76.21	64.284	1.808
5	76.87	19.69	57.18	47.500	1.677
10	76.29	36.74	39.55	32.856	1.517
15	76.11	46.87	29.24	24.284	1.385
20	75.48	53.56	21.92	18.214	1.260
25	75.33	61.73	13.60	11.298	1.053
30	75.09	63.54	11.55	9.590	0.982
40	74.77	65.92	8.85	7.356	0.867

Çizelge 3.12 100 mg/L Anilin çözeltisinin 6 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

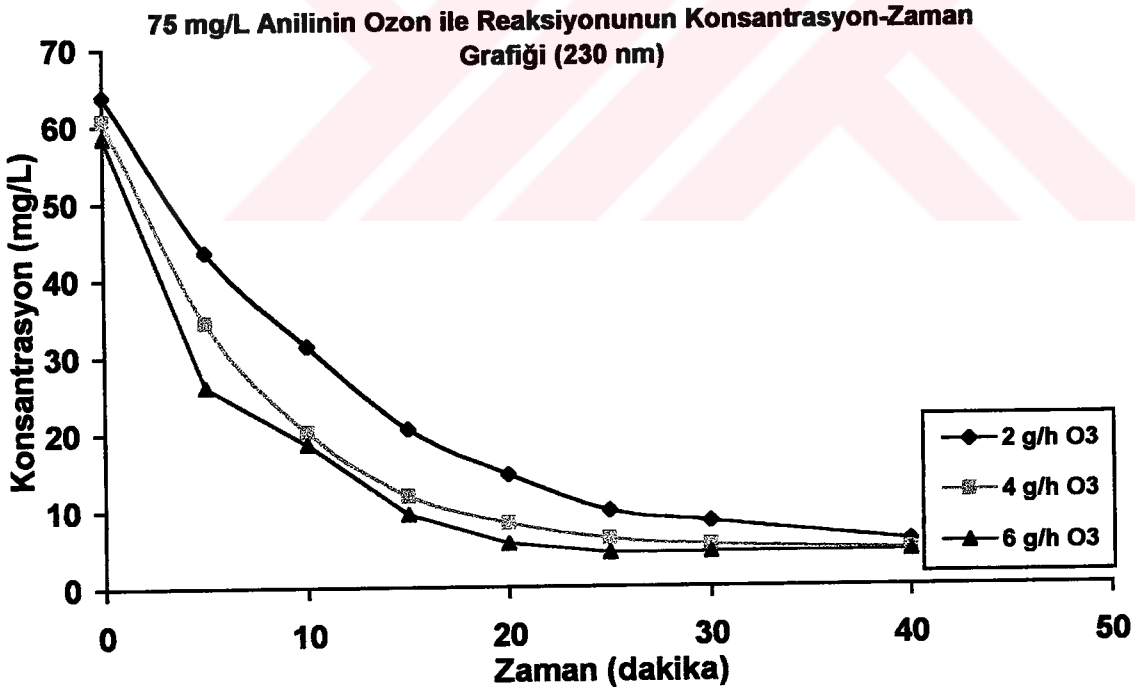
t (dak)	TC	IC	TOC	C (230 nm)	log C
0	77.23	1.85	75.38	59.284	1.773
5	75.89	40.76	35.13	27.678	1.442
10	75.86	51.59	24.27	18.590	1.269
15	75.45	62.15	13.30	10.188	1.008
20	75.13	65.95	9.18	7.032	0.847
25	74.72	66.57	8.15	5.394	0.732
30	73.88	66.30	7.58	5.806	0.764
40	73.07	66.03	7.04	6.246	0.796



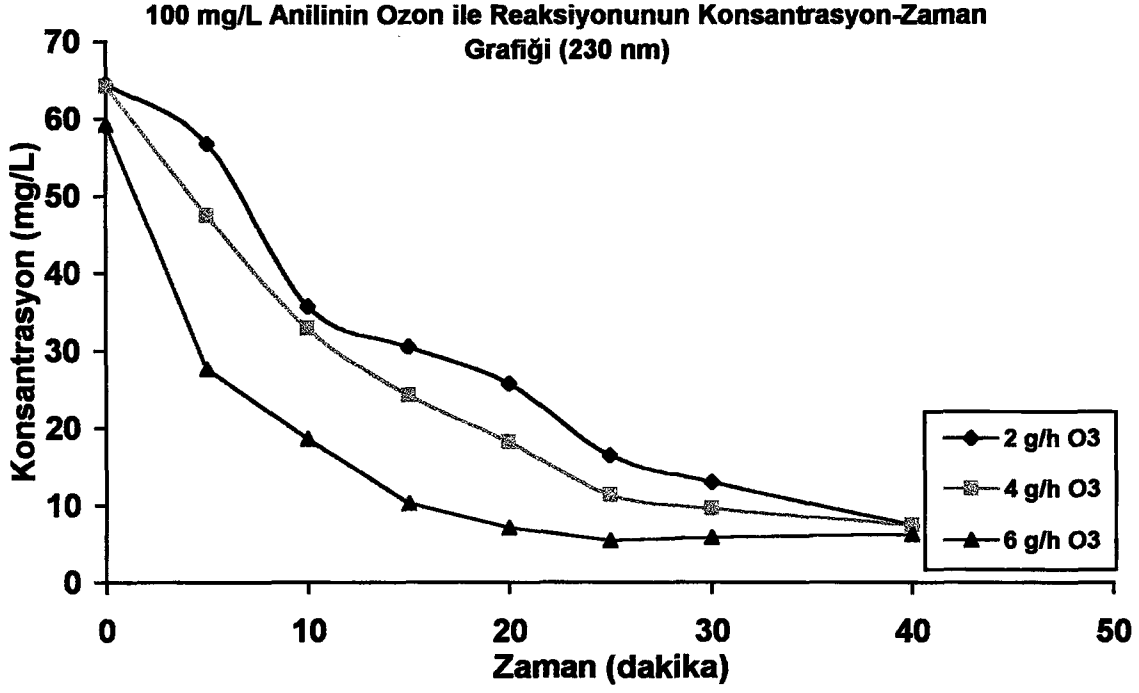
Şekil 3.2 25 mg/L Anilinin ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği



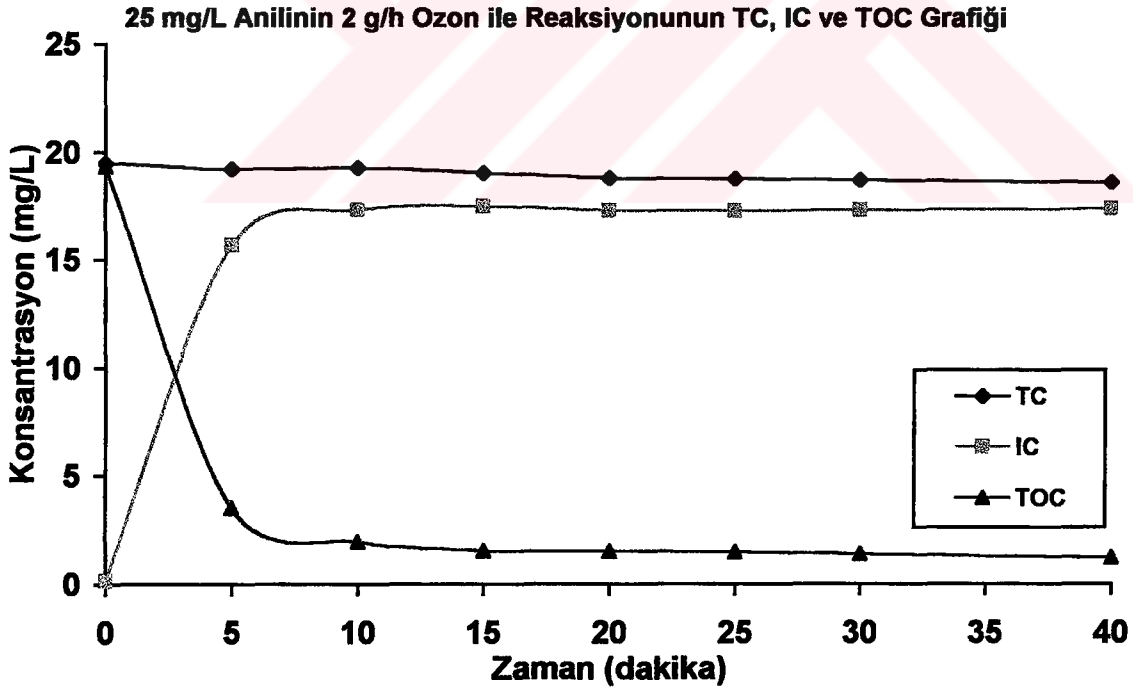
Şekil 3.3 50 mg/L Anilinin ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği



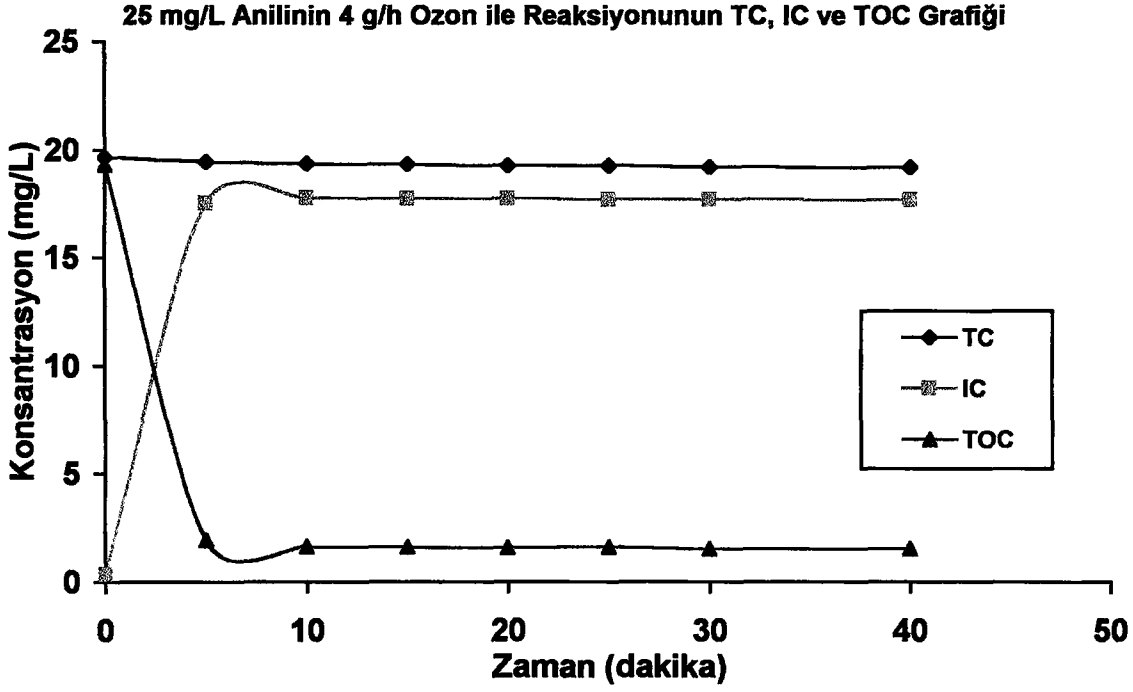
Şekil 3.4 75 mg/L Anilinin ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği



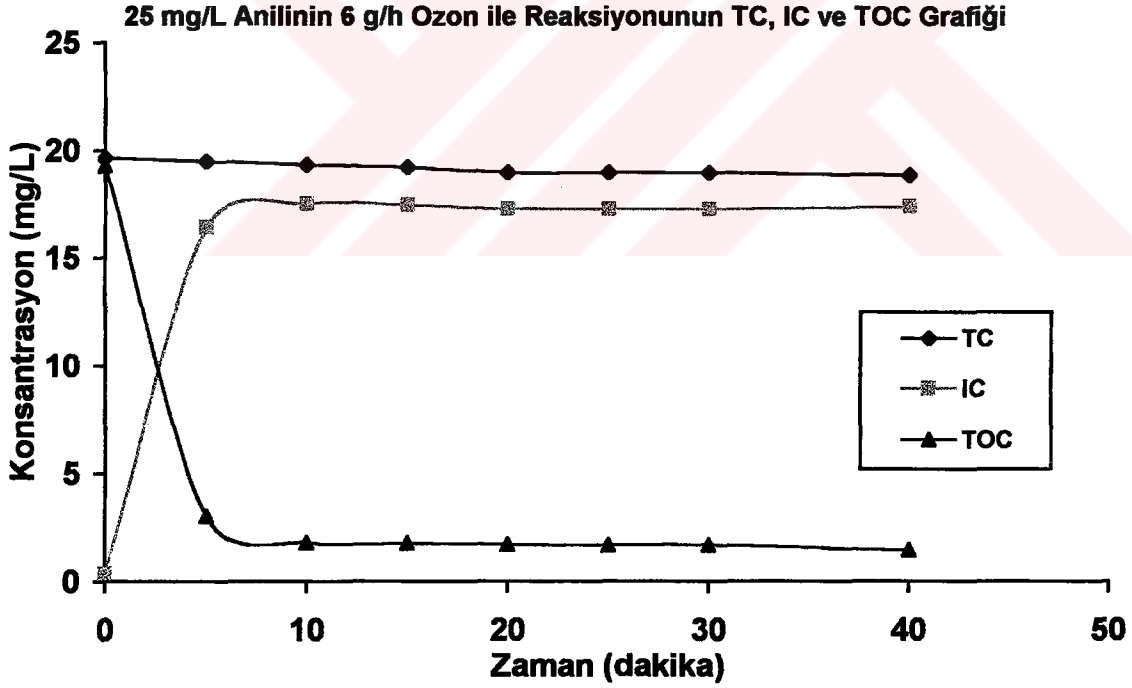
Şekil 3.5 100 mg/L Anilinin ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği



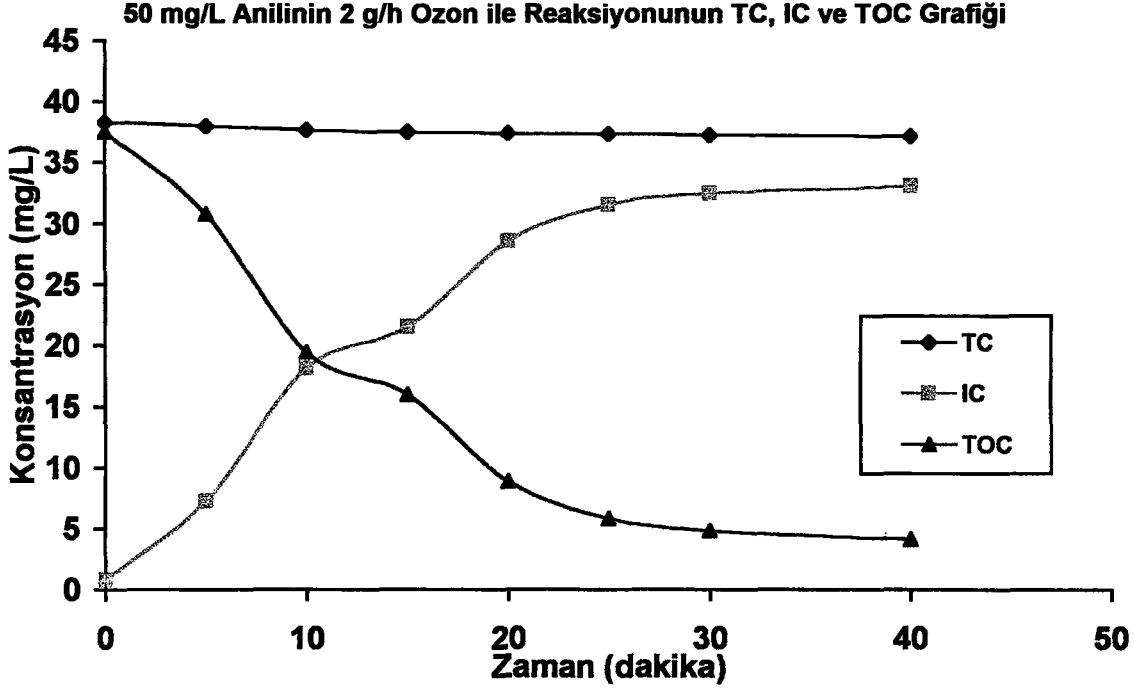
Şekil 3.6 25 mg/L Anilinin 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği



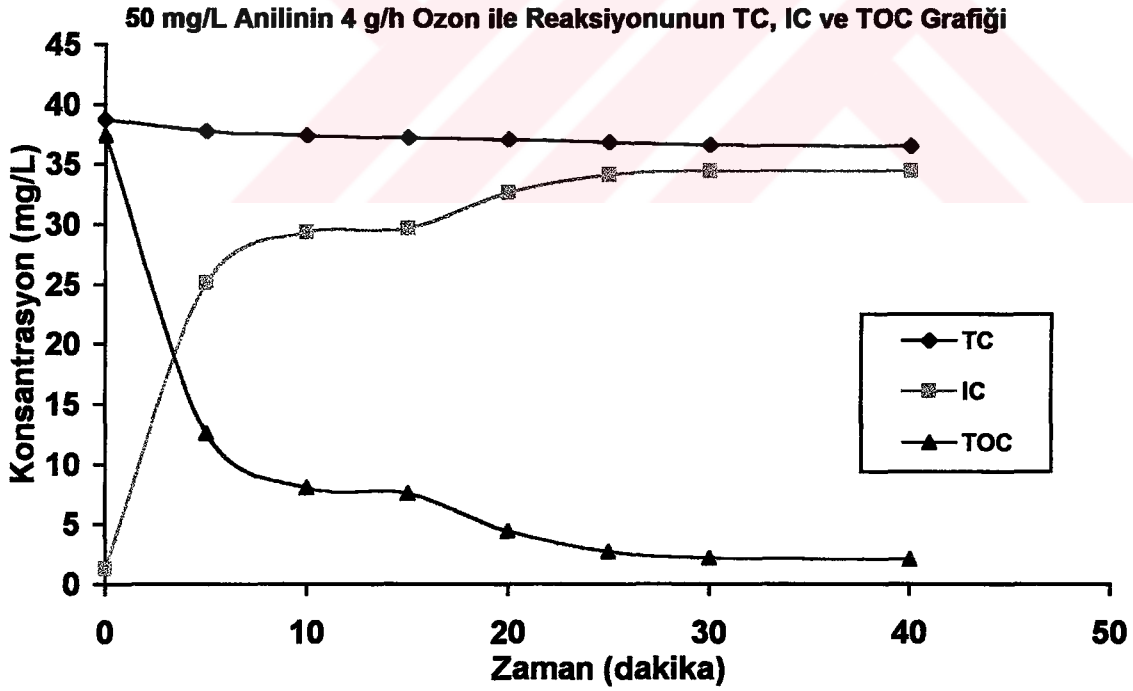
Şekil 3.7 25 mg/L Anilinin 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği



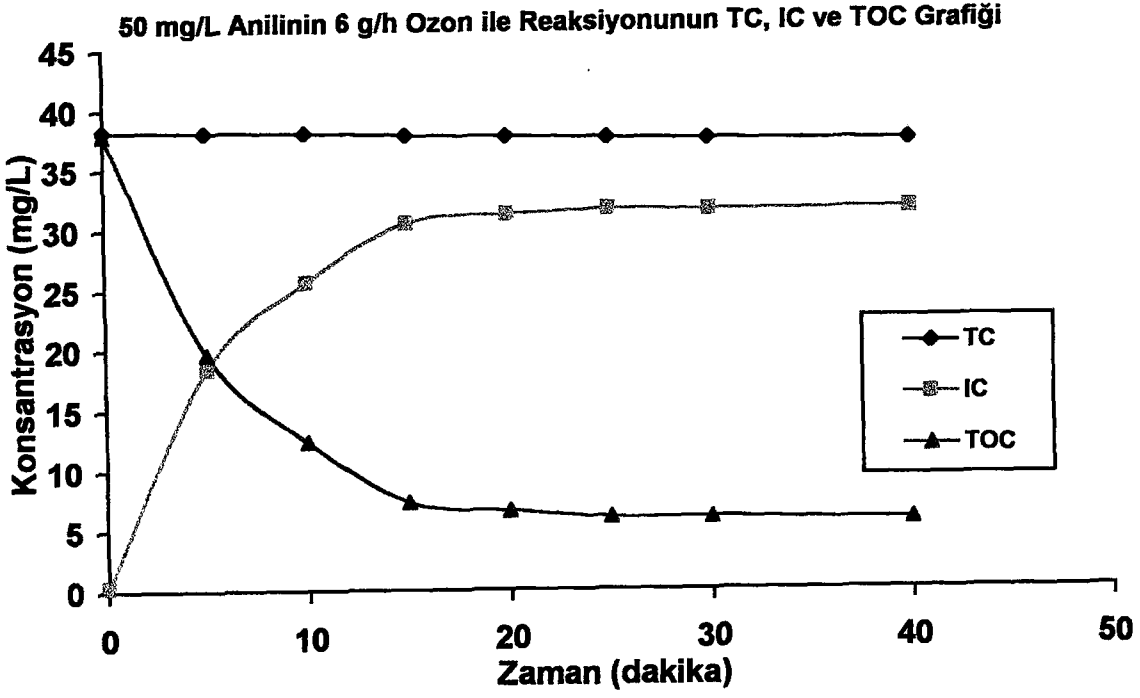
Şekil 3.8 25 mg/L Anilinin 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği



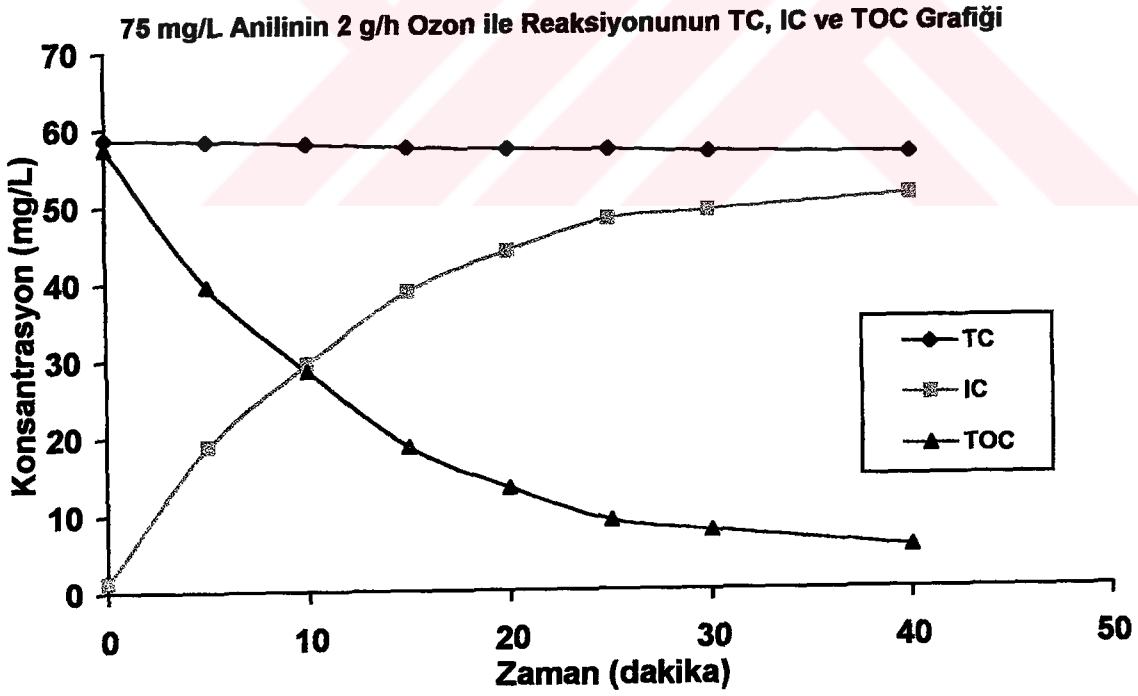
Şekil 3.9 50 mg/L Anilinin 2 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



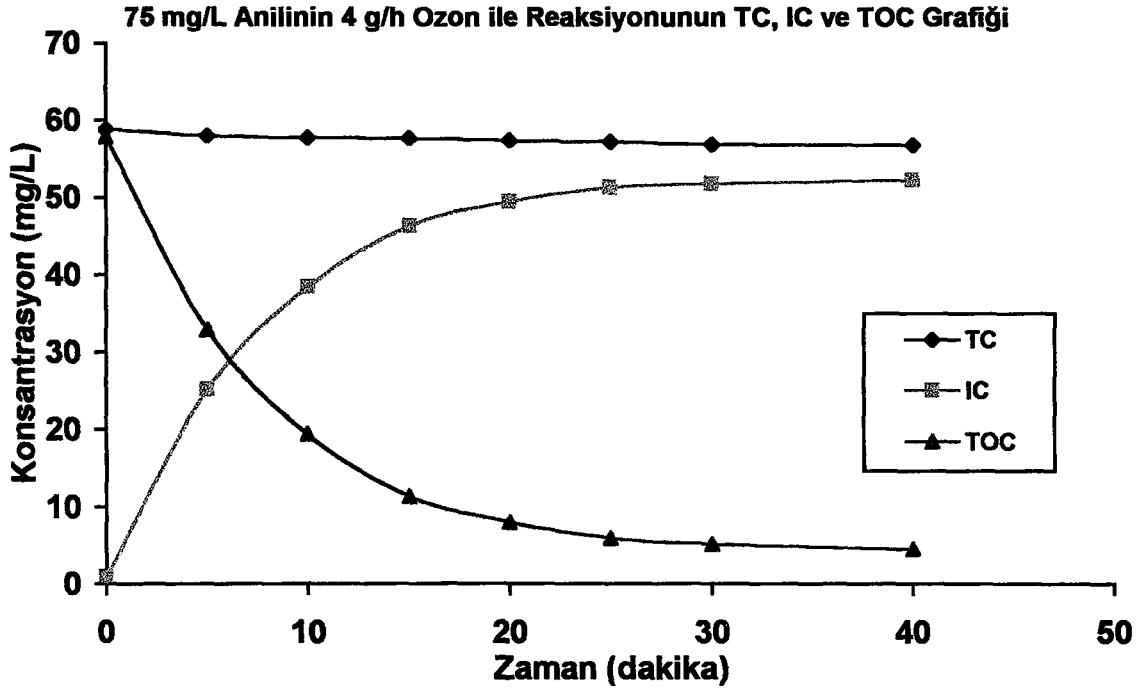
Şekil 3.10 50 mg/L Anilinin 4 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



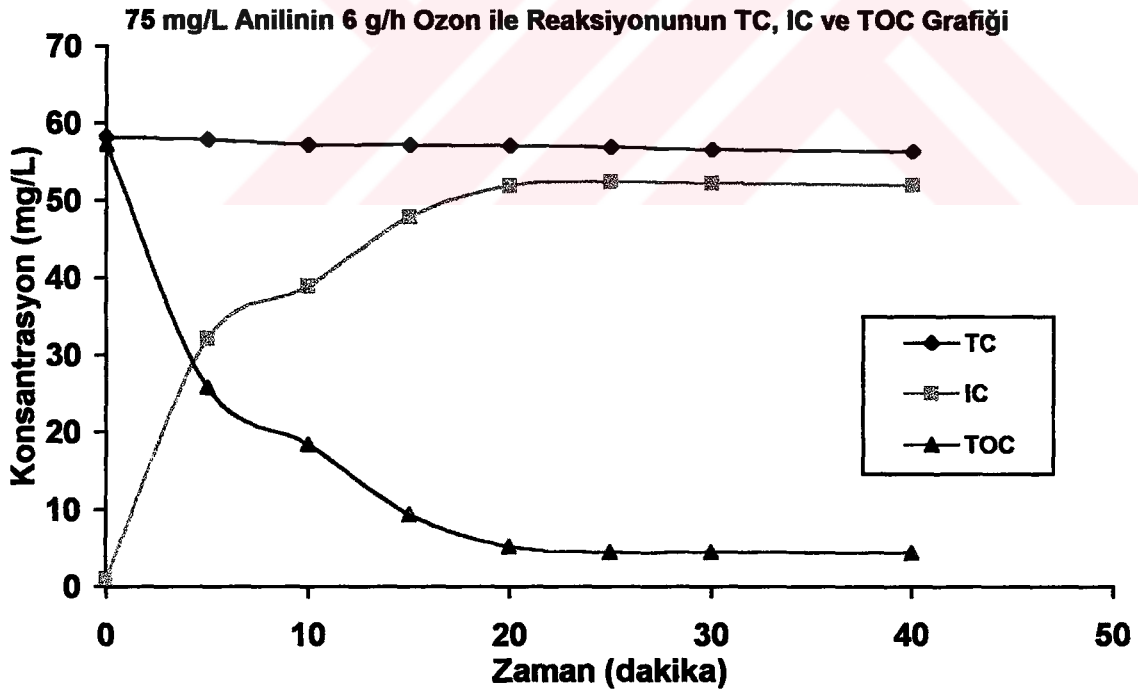
Şekil 3.11 50 mg/L Anilinin 6 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



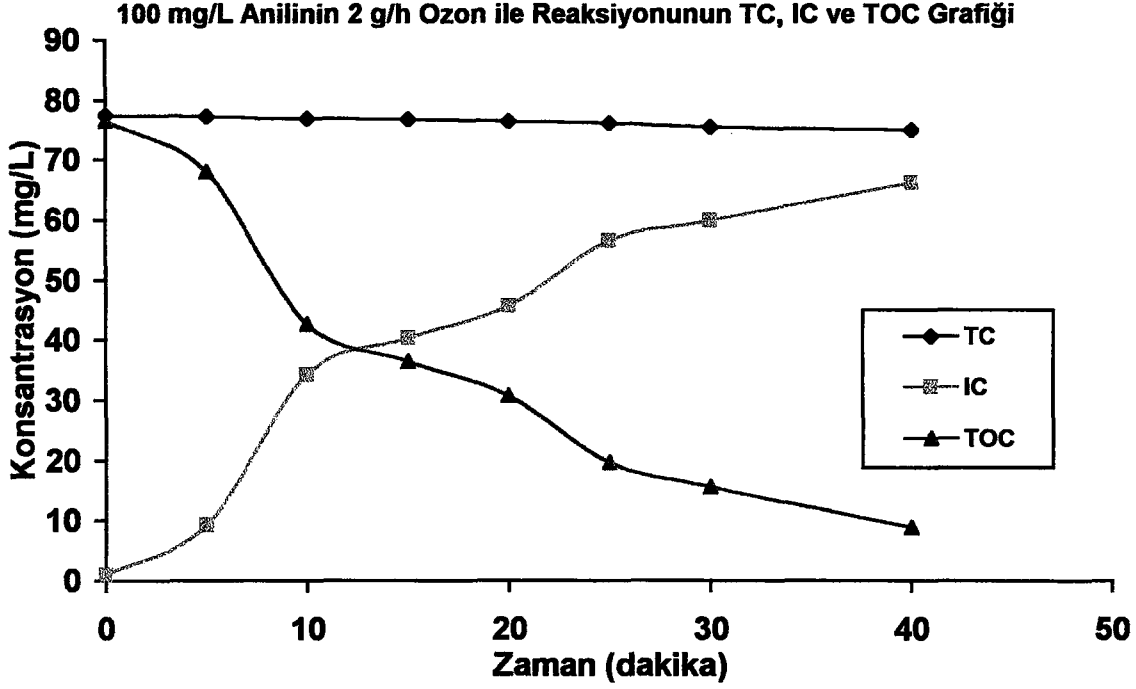
Şekil 3.12 75 mg/L Anilinin 2 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



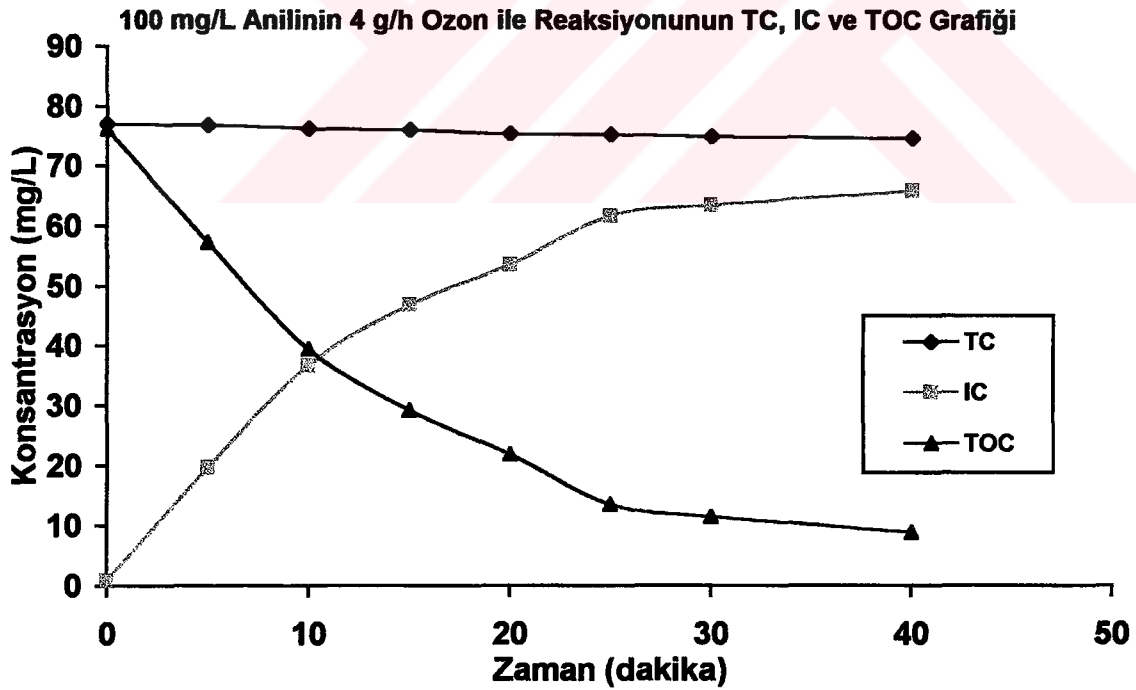
Şekil 3.13 75 mg/L Anilinin 4 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



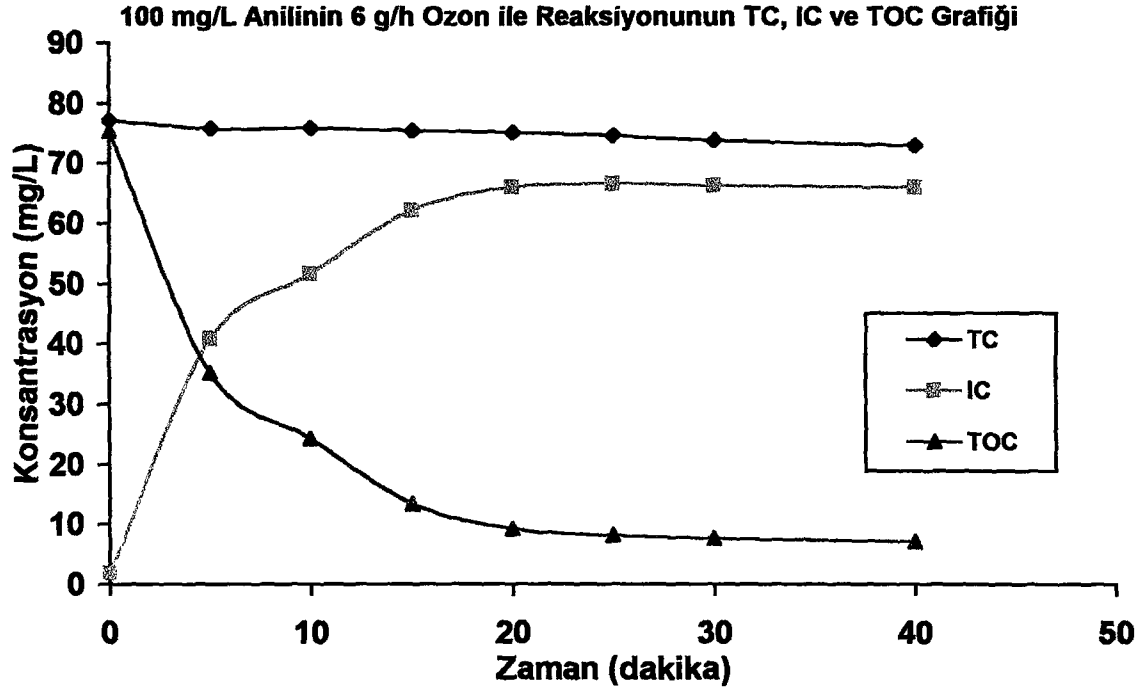
Şekil 3.14 75 mg/L Anilinin 6 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



Şekil 3.15 100 mg/L Anilinin 2 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



Şekil 3.16 100 mg/L Anilinin 4 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



Şekil 3.17 100 mg/L Anilinin 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği

3.2.2 Fenol deneyi

Çalışılan konsantrasyondaki fenol çözeltisi 5 L toplam hacimdeki reaksiyon tankı ile reaksiyon kolonuna yerleştirildi. 60 dakika karıştırılarak ve reaksiyon tankı ile reaksiyon kolonu arasındaki sirkülasyon sağlanarak dengeye getirildi. Başlangıç pH'ını 9.00'a ayarlamak için % 1'lik KOH çözeltisi kullanıldı. Çözeltinin dengeye gelmesi için 60 dakika daha karıştırma ve sirkülasyon işlemi yapıldı. Çalışılan ozon akış hızı ayarlanarak kolona ozon gönderildi. Belirli zaman aralıklarında ($t = 0, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75, 90$ dakika) örnekler alındı. Reaksiyon süresince ortamın sıcaklığı, sıcaklık kontrol düzeneği ile $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de tutuldu. Reaksiyon süresince ortamın pH'ını 9.00'da sabitlemek için pH kontrol düzeneği ve % 1'lik KOH çözeltisi kullanıldı.

Alınan örneklerde fenol konsantrasyonu UV/VIS spektrofotometrede ölçüldü (Ek 1.25-1.36). Fenol konsantrasyonları için 260 nm'deki değerler alındı. Alınan örneklerin toplam organik karbon verilerini kıyaslamak amacı ile TOC değerleri de ölçüldü.

Yapılan denemelerdeki fenol çözeltisinin ozon ile reaksiyon verileri Çizelge 3.13-3.24'de ve fenol konsantrasyonları/zaman grafikleri Şekil 3.18-3.21 ile ve ölçülen TOC, TC ve IC değerleri grafik şeklinde Şekil 3.22-3.33'de verilmiştir.

Çizelge 3.13 25 mg/L Fenol çözeltisinin 2 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	19.48	3.47	16.01	27.813	1.444	30.453	1.484
3	19.67	3.68	15.99	28.134	1.449	29.606	1.471
5	19.55	3.61	15.94	27.086	1.433	27.209	1.435
10	19.88	3.92	15.96	27.813	1.444	26.856	1.429
15	19.81	3.94	15.87	27.514	1.440	26.927	1.430
20	19.59	3.73	15.86	27.129	1.433	27.561	1.440
25	20.18	4.27	15.91	28.284	1.452	30.453	1.484
30	19.72	3.95	15.77	27.193	1.434	28.337	1.452
45	19.93	4.25	15.68	27.856	1.445	28.901	1.461
60	19.70	4.15	15.55	27.000	1.431	28.126	1.449
75	19.64	4.10	15.54	26.487	1.423	27.420	1.438
90	19.76	4.18	15.58	26.573	1.424	27.491	1.439

Çizelge 3.14 25 mg/L Fenol çözeltisinin 4 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	19.22	2.26	16.96	26.423	1.422	25.234	1.402
3	19.46	2.49	16.97	28.220	1.451	29.536	1.470
5	18.99	2.63	16.36	27.899	1.446	28.619	1.457
10	18.81	2.54	16.27	28.198	1.450	29.536	1.470
15	19.11	2.71	16.40	28.690	1.458	31.369	1.497
20	19.08	2.59	16.49	28.305	1.452	30.664	1.487
25	18.73	2.99	15.74	27.899	1.446	28.408	1.453
30	18.67	2.96	15.71	28.048	1.448	28.549	1.456
45	18.82	3.01	15.81	27.835	1.445	28.478	1.455
60	18.54	3.16	15.38	28.433	1.454	29.747	1.473
75	18.66	3.27	15.39	28.369	1.453	29.747	1.473
90	18.97	4.02	14.95	29.032	1.463	31.933	1.504

Çizelge 3.15 25 mg/L Fenol çözeltisinin 6 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (198 nm)	log C	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	19.11	2.84	16.27	---	---	26.124	1.417	27.844	1.445
3	18.60	2.96	15.64	24.281	1.385	10.020	1.001	13.811	1.140
5	18.01	4.87	13.14	10.449	1.019	0.973	-0.012	2.246	0.351
10	17.28	5.32	11.96	15.982	1.204	---	---	---	---
15	16.37	6.54	9.83	18.705	1.272	---	---	---	---
20	16.79	6.81	9.98	20.693	1.316	---	---	---	---
25	16.84	6.76	9.08	22.638	1.355	---	---	---	---
30	16.81	7.18	8.63	21.817	1.339	---	---	---	---
45	16.77	8.29	8.48	24.108	1.382	---	---	---	---
60	16.76	8.44	8.32	24.627	1.391	---	---	---	---
75	16.83	8.38	8.45	22.638	1.355	---	---	---	---
90	16.72	8.24	8.48	21.342	1.329	---	---	---	---

Çizelge 3.16 50 mg/L Fenol çözeltisinin 2 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	42.20	4.06	38.14	54.393	1.736	48.434	1.685
3	32.55	3.53	29.02	55.586	1.745	48.928	1.690
5	39.62	3.70	35.92	57.361	1.759	52.312	1.719
10	38.62	4.53	34.09	58.248	1.765	53.723	1.730
15	38.48	4.76	33.72	58.034	1.764	53.229	1.726
20	38.06	5.02	33.04	58.004	1.763	53.441	1.728
25	38.31	4.82	33.49	58.096	1.764	53.159	1.726
30	37.42	4.18	33.24	58.340	1.766	54.569	1.737
45	37.40	4.19	33.21	58.157	1.765	54.075	1.733
60	36.96	3.83	33.13	58.340	1.766	53.864	1.731
75	36.89	3.82	33.07	58.248	1.765	53.300	1.727
90	36.84	3.79	33.05	58.310	1.766	53.229	1.726

Çizelge 3.17 50 mg/L Fenol çözeltisinin 4 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	39.87	4.49	35.38	49.222	1.692	53.159	1.726
3	41.84	4.62	37.22	48.977	1.690	52.030	1.716
5	43.49	2.63	40.86	54.852	1.792	49.210	1.692
10	39.22	2.37	36.85	54.424	1.736	49.562	1.695
15	41.99	5.35	36.64	49.100	1.691	52.524	1.720
20	40.47	2.91	37.56	53.842	1.731	46.389	1.666
25	39.41	2.56	36.85	54.638	1.737	48.998	1.690
30	38.84	5.47	33.37	48.855	1.689	51.889	1.715
45	39.14	3.68	35.46	55.709	1.746	65.217	1.814
60	38.57	6.11	32.46	43.348	1.637	52.101	1.717
75	38.17	9.30	28.87	25.203	1.401	21.145	1.325
90	40.20	12.36	27.84	16.483	1.217	7.958	0.901

Çizelge 3.18 50 mg/L Fenol çözeltisinin 6 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	39.72	3.82	35.89	50.110	1.700	53.088	1.725
3	33.58	1.02	32.56	50.477	1.703	(46.178)	1.664
5	29.10	1.94	27.16	37.962	1.579	(37.632)	1.441
10	31.55	3.28	28.27	23.490	1.371	(12.965)	1.113
15	28.49	4.60	23.89	14.066	1.148	(3.375)	0.528
20	28.84	6.98	21.86	16.300	1.212	(1.753)	0.244
25	26.49	7.63	18.86	18.503	1.267	---	---
30	29.26	9.31	19.95	19.665	1.294	---	---
45	33.18	13.36	19.82	20.155	1.304	---	---
60	33.80	14.97	18.83	20.216	1.306	---	---
75	33.20	15.40	17.81	19.604	1.292	---	---
90	32.83	15.73	17.10	20.338	1.308	---	---

- Parantez içindeki değerler pik olmadan okunan değerlerdir.

Çizelge 3.19 75 mg/L Fenol çözeltisinin 2 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	54.28	3.86	50.42	75.373	1.877	75.018	1.875
3	56.78	3.96	52.82	67.870	1.832	79.884	1.902
5	55.87	2.55	53.32	74.539	1.872	74.313	1.871
10	52.16	3.65	48.51	68.287	1.834	76.076	1.881
15	53.98	4.04	49.95	65.828	1.818	74.242	1.871
20	53.83	2.16	51.67	74.581	1.873	72.480	1.860
25	56.43	3.65	52.78	66.286	1.821	74.807	1.874
30	56.23	4.33	51.90	71.705	1.856	73.467	1.866
45	55.94	4.20	51.74	74.331	1.871	72.762	1.862
60	55.39	3.71	51.68	67.453	1.829	74.666	1.873
75	54.11	4.25	49.86	65.244	1.815	74.595	1.873
90	53.60	2.24	51.36	74.831	1.874	72.550	1.861

Çizelge 3.20 75 mg/L Fenol çözeltisinin 4 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	56.25	1.75	54.50	76.415	1.883	77.980	1.892
3	53.75	2.47	51.28	74.813	1.874	88.275	1.946
5	52.42	1.80	50.62	82.834	1.918	97.924	1.990
10	50.06	0.83	49.23	86.127	1.935	100.968	2.004
15	49.93	0.94	48.99	87.628	1.943	95.609	1.980
20	49.42	0.58	48.84	87.628	1.943	90.602	1.957
25	48.42	0.96	47.46	86.628	1.938	(82.564)	1.917
30	46.41	2.33	44.08	82.709	1.918	(73.396)	1.857
45	43.84	5.46	38.38	36.065	1.557	(20.651)	1.315
60	43.83	10.10	33.73	20.267	1.307	(7.041)	0.848
75	45.92	11.98	33.95	23.644	1.374	(4.432)	0.647
90	41.88	12.61	29.27	26.312	1.420	(1.118)	0.048

Çizelge 3.21 75 mg/L Fenol çözeltisinin 6 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	52.26	3.73	48.53	66.953	1.826	77.698	1.890
3	43.92	1.03	42.89	83.376	1.921	78.756	1.896
5	43.81	0.50	43.31	80.959	1.908	68.319	1.835
10	42.68	0.99	41.69	69.746	1.844	(46.107)	1.664
15	40.51	6.20	34.31	31.105	1.493	(14.022)	1.147
20	37.27	6.01	31.26	19.309	1.286	(6.125)	0.787
25	35.91	6.37	29.56	21.643	1.335	(3.374)	0.528
30	37.03	9.72	27.31	26.186	1.418	(2.387)	0.378
45	37.59	11.65	25.94	30.438	1.483	(0.907)	-0.043
60	39.82	18.51	21.32	30.230	1.480	(0.695)	-0.158
75	40.57	19.38	21.19	30.271	1.481	(0.695)	-0.158
90	41.40	19.80	21.60	29.813	1.474	(0.695)	-0.158

- Parantez içindeki değerler pik olmadan okunan değerlerdir.

Çizelge 3.22 100 mg/L Fenol çözeltisinin 2 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	71.04	2.58	68.46	100.216	2.001	101.673	2.007
3	73.49	2.65	70.84	95.198	1.979	103.013	2.013
5	71.36	2.02	69.34	100.115	2.000	102.308	2.010
10	71.50	2.03	69.47	99.507	1.998	102.169	2.009
15	71.78	3.51	68.27	90.383	1.956	104.212	2.018
20	69.97	4.16	65.81	93.171	1.969	103.154	2.013
25	66.00	1.38	64.62	101.585	2.007	101.532	2.007
30	70.64	2.85	67.79	96.617	1.985	103.436	2.015
45	67.93	3.20	64.73	91.245	1.960	103.789	2.016
60	71.06	4.26	66.80	90.383	1.956	103.718	2.016
75	69.57	1.58	67.99	101.686	2.007	101.814	2.008
90	67.78	3.44	64.34	98.696	1.994	102.872	2.012

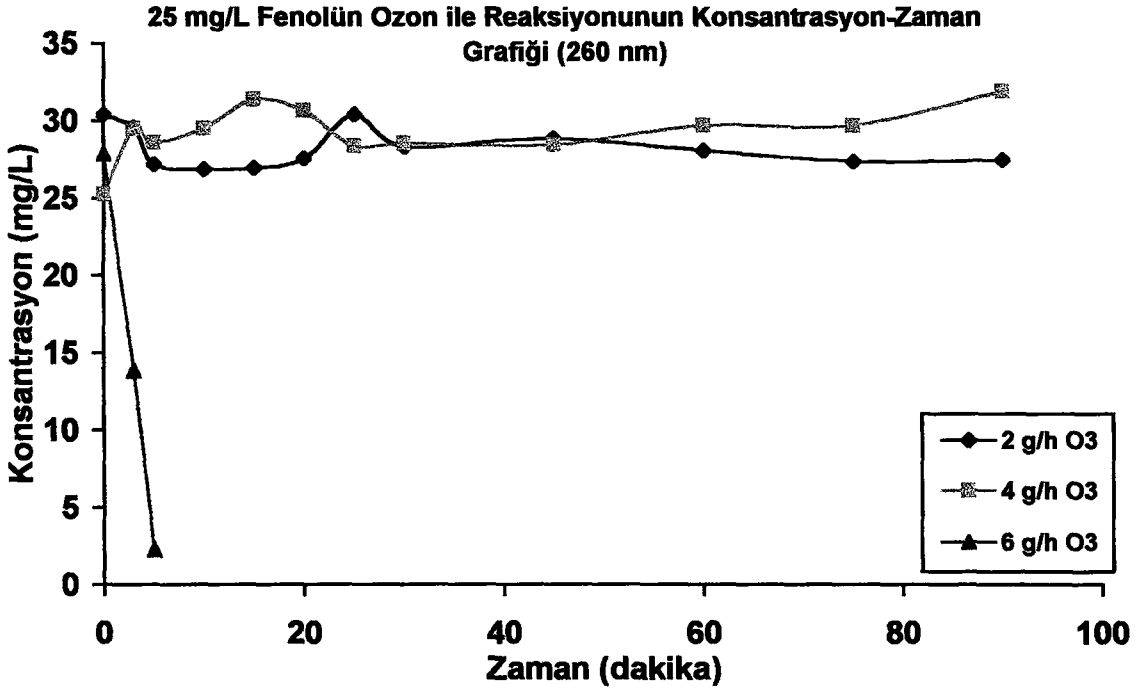
Çizelge 3.23 100 mg/L Fenol çözeltisinin 4 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	68.60	0.57	68.03	109.745	2.040	130.232	2.115
3	70.82	1.06	69.76	98.138	1.992	102.449	2.011
5	72.45	2.52	69.93	91.904	1.963	115.424	2.062
10	73.84	2.76	71.08	83.540	1.922	104.282	2.018
15	69.61	1.74	67.87	99.912	1.999	104.776	2.020
20	72.50	3.19	69.31	83.591	1.922	104.353	2.019
25	73.30	3.18	70.12	83.186	1.920	103.859	2.016
30	75.21	1.55	73.66	96.871	1.986	102.801	2.012
45	68.38	1.79	66.59	97.783	1.990	102.449	2.011
60	65.47	0.86	64.61	97.783	1.990	102.026	2.009
75	65.81	1.93	63.88	96.668	1.985	102.237	2.010
90	66.52	0.68	65.84	98.138	1.992	101.744	2.008

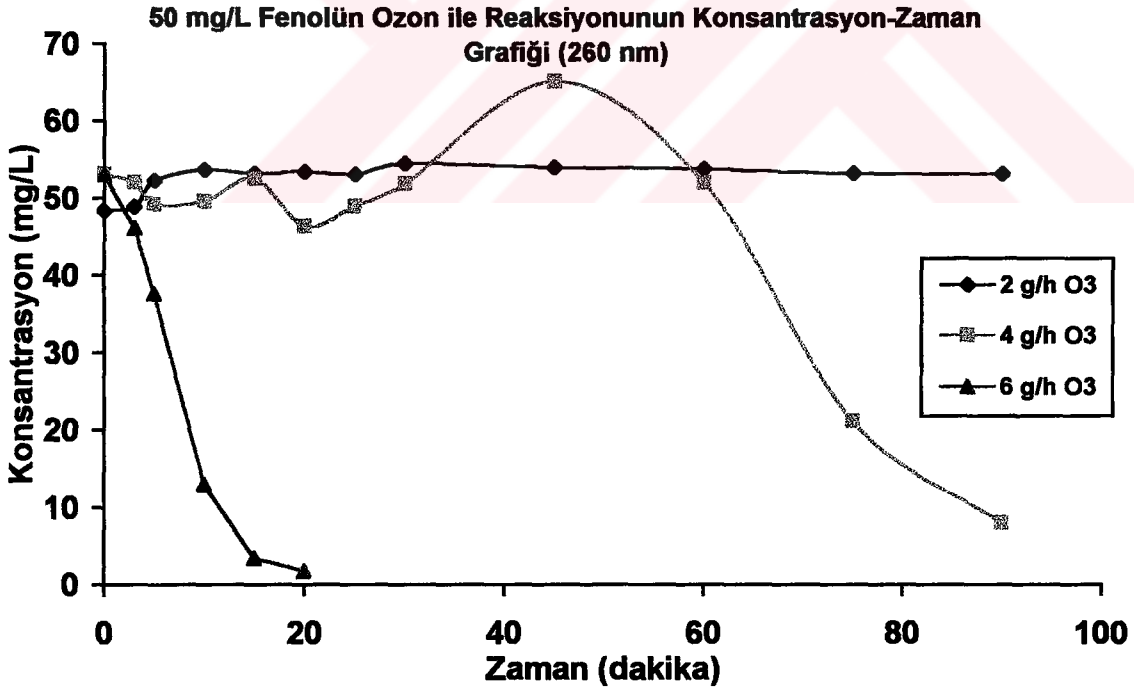
Çizelge 3.24 100 mg/L Fenol çözeltisinin 6 g/saat O₃ ile reaksiyon verileri

t (dak)	TC	IC	TOC	C (212 nm)	log C	C (260 nm)	log C
0	67.50	2.86	64.64	93.120	1.969	102.167	2.009
3	62.25	1.88	60.37	110.049	2.042	115.706	2.063
5	58.42	1.56	56.86	109.897	2.041	105.552	2.023
10	56.66	0.59	56.07	106.146	2.026	(79.883)	1.902
15	51.90	3.71	48.19	84.199	1.925	(45.754)	1.660
20	50.59	5.16	45.43	42.282	1.626	(20.439)	1.310
25	52.07	11.77	40.30	27.735	1.443	(7.958)	0.901
30	52.33	10.48	41.85	28.445	1.454	(6.689)	0.825
45	45.89	12.92	32.97	37.112	1.570	(1.612)	0.207
60	51.37	31.71	19.66	39.038	1.591	(1.330)	0.124
75	53.95	33.84	20.11	39.596	1.598	(1.541)	0.188
90	49.96	39.07	10.89	38.227	1.582	(1.541)	0.188

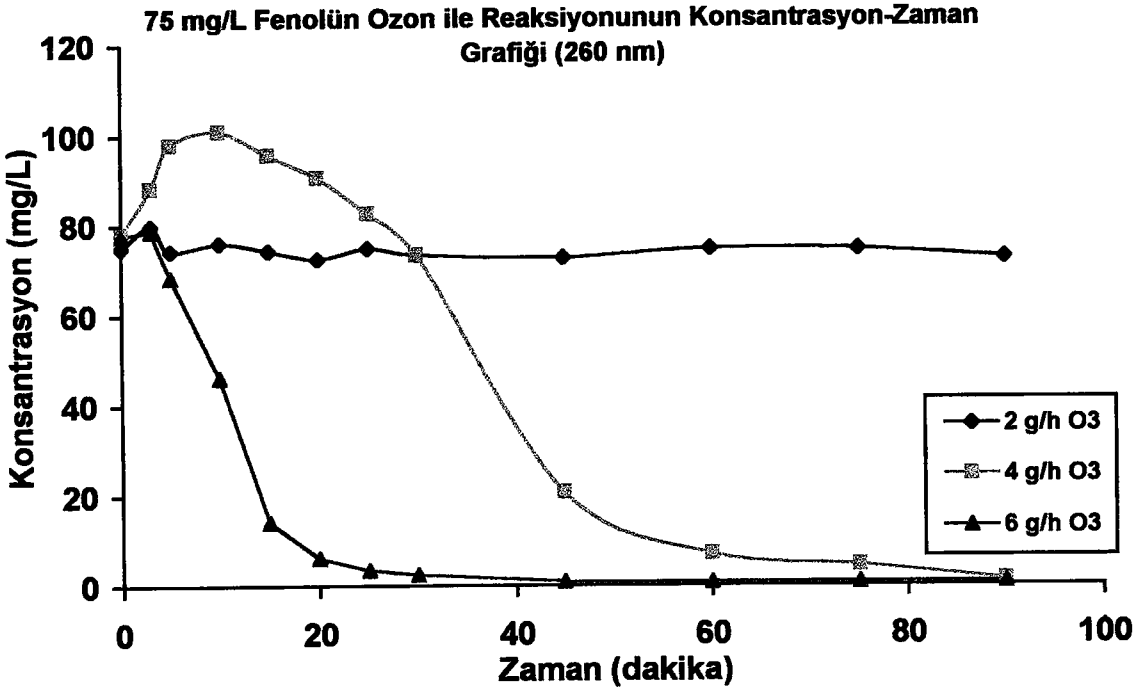
- Parantez içindeki değerler pik olmadan okunan değerlerdir.



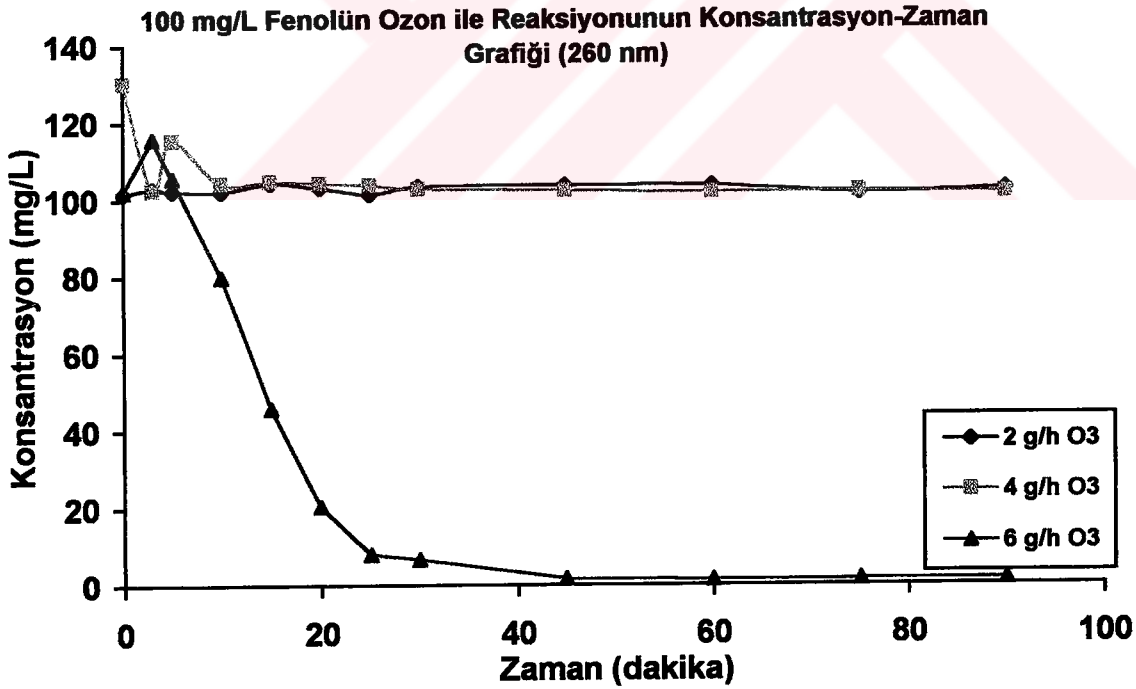
Şekil 3.18 25 mg/L Fenolün ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği



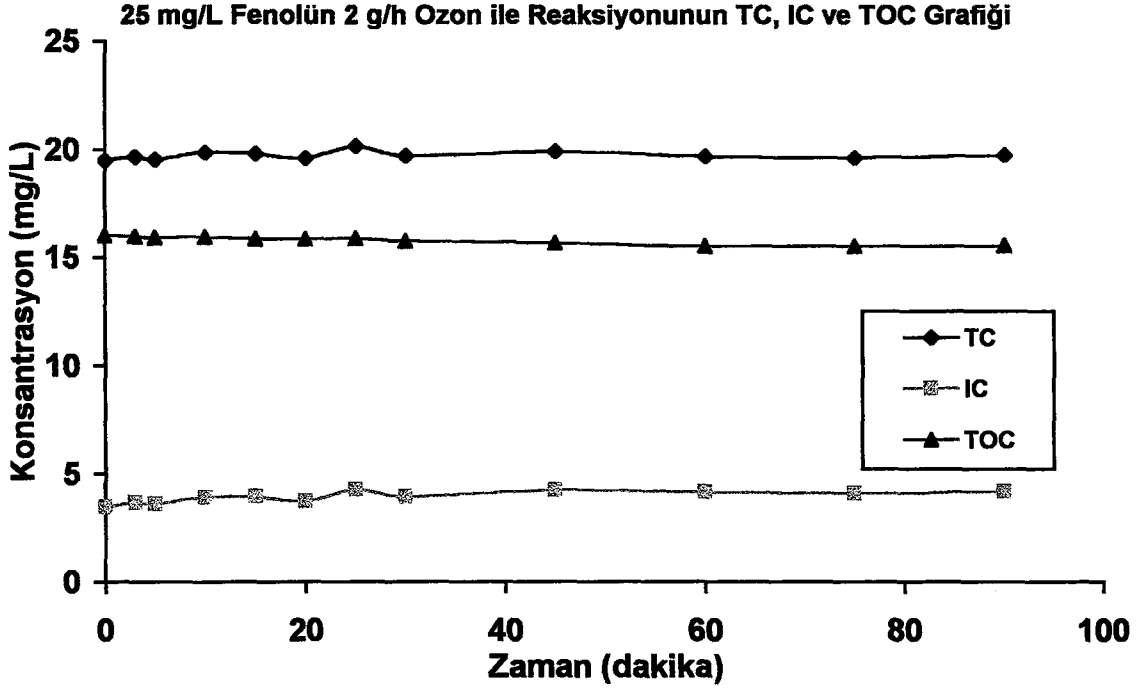
Şekil 3.19 50 mg/L Fenolün ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği



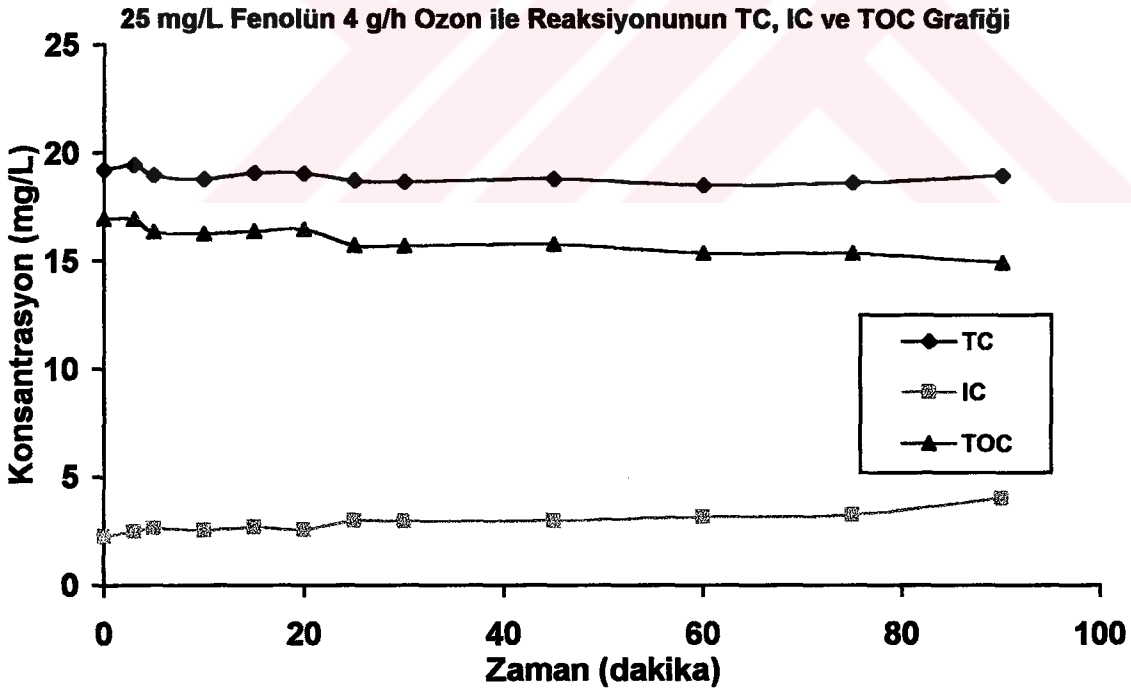
Şekil 3.20 75 mg/L Fenolün ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği



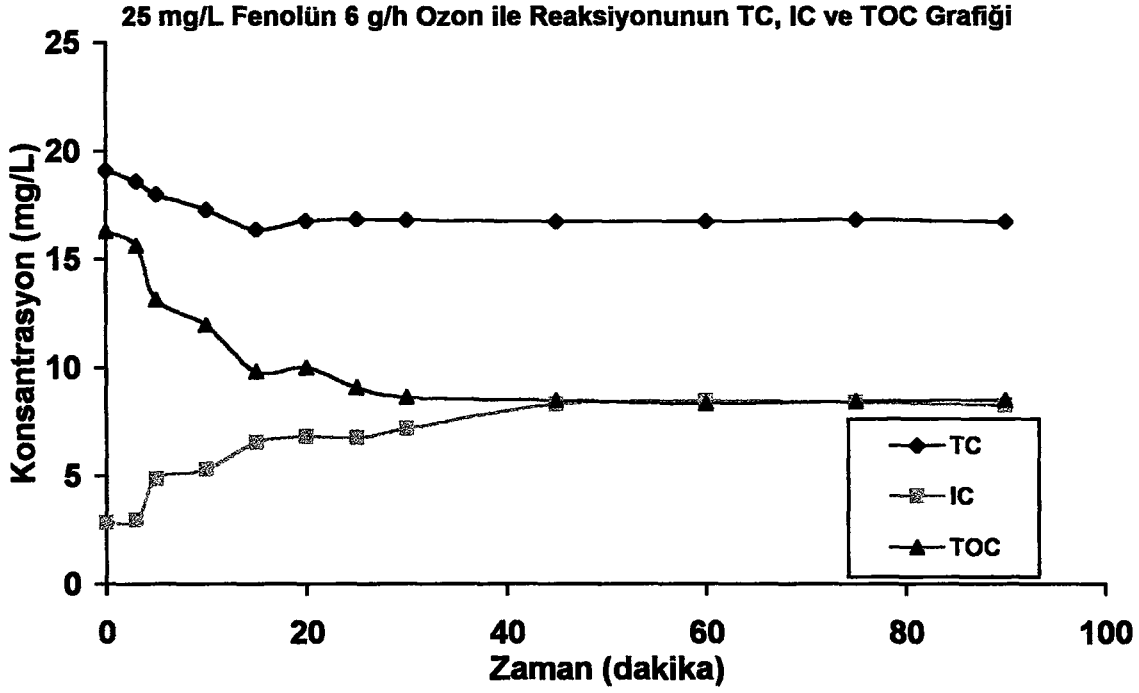
Şekil 3.21 100 mg/L Fenolün ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği



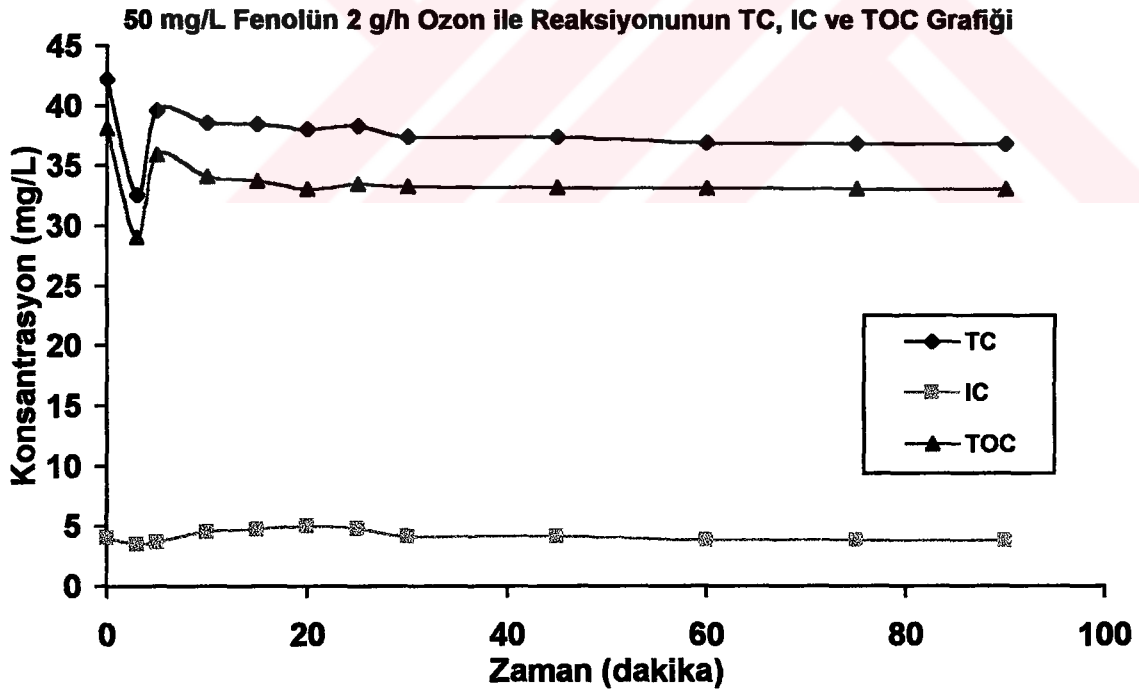
Şekil 3.22 25 mg/L Fenolün 2 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



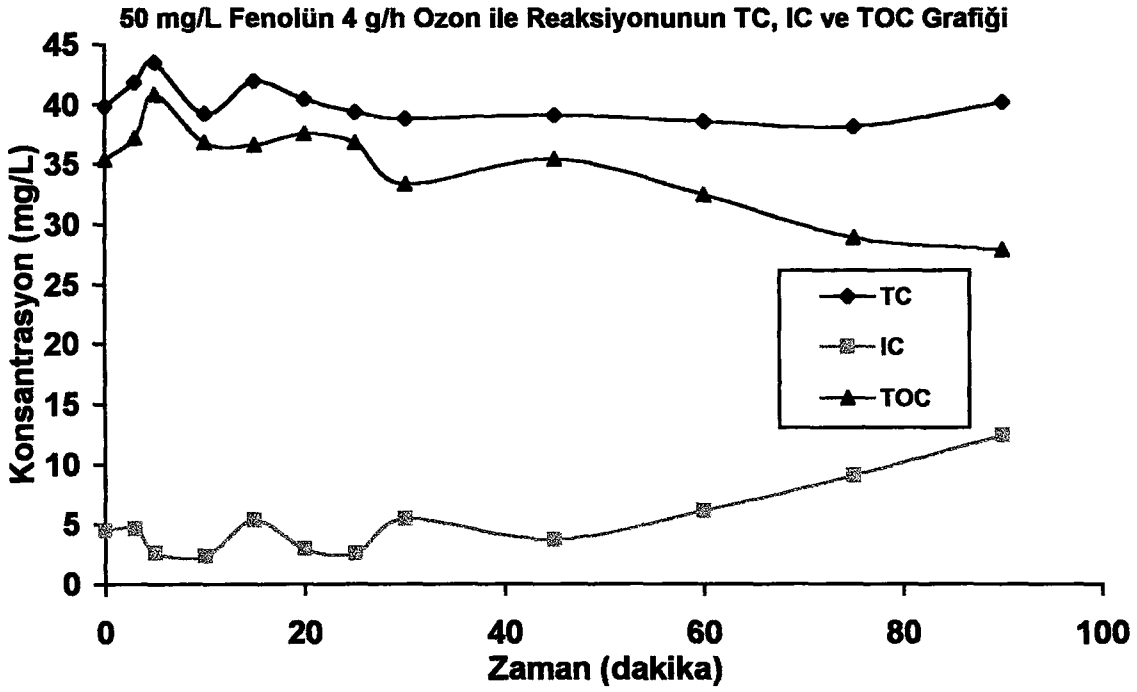
Şekil 3.23 25 mg/L Fenolün 4 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



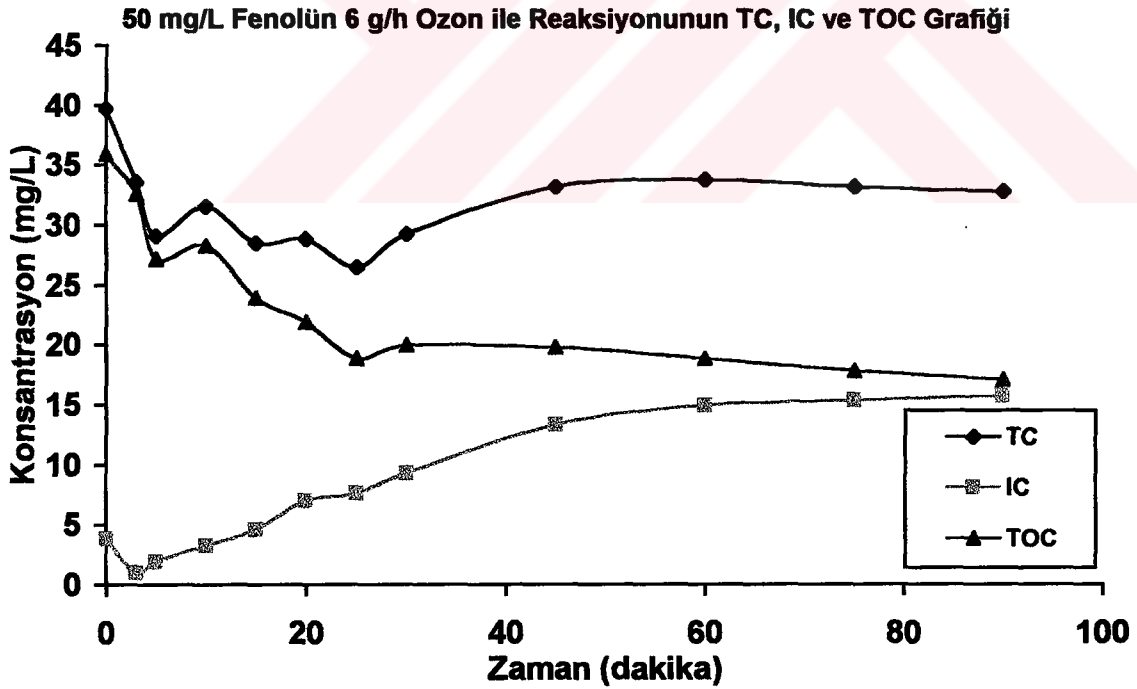
Şekil 3.24 25 mg/L Fenolün 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği



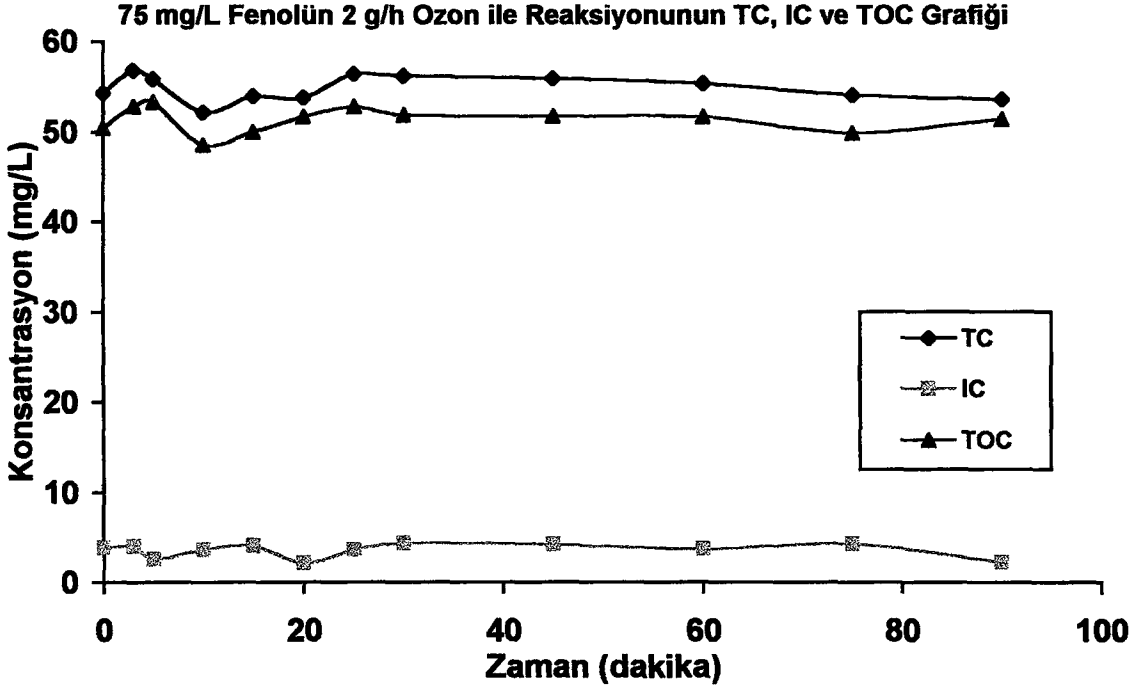
Şekil 3.25 50 mg/L Fenolün 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği



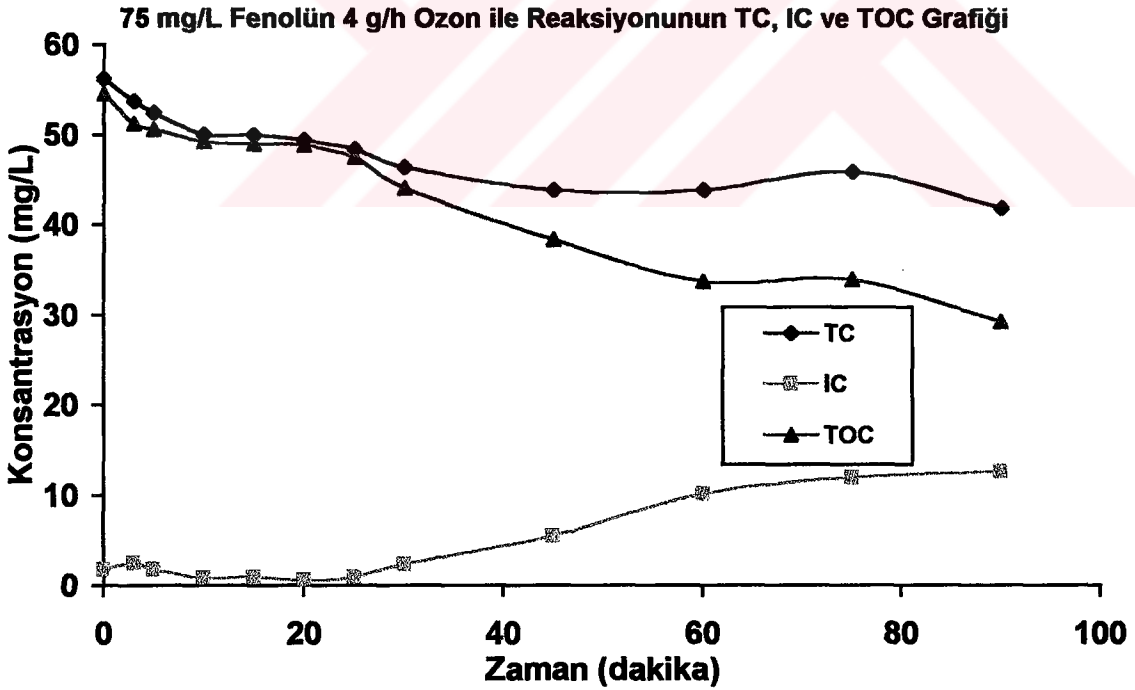
Şekil 3.26 50 mg/L Fenolün 4 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



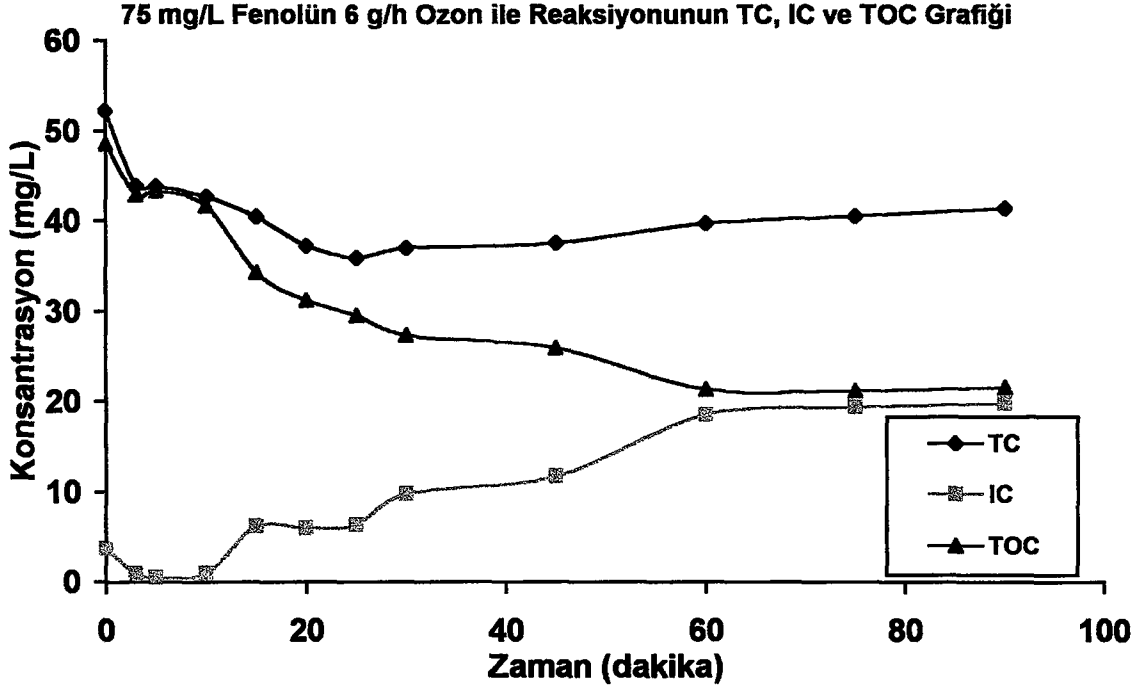
Şekil 3.27 50 mg/L Fenolün 6 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



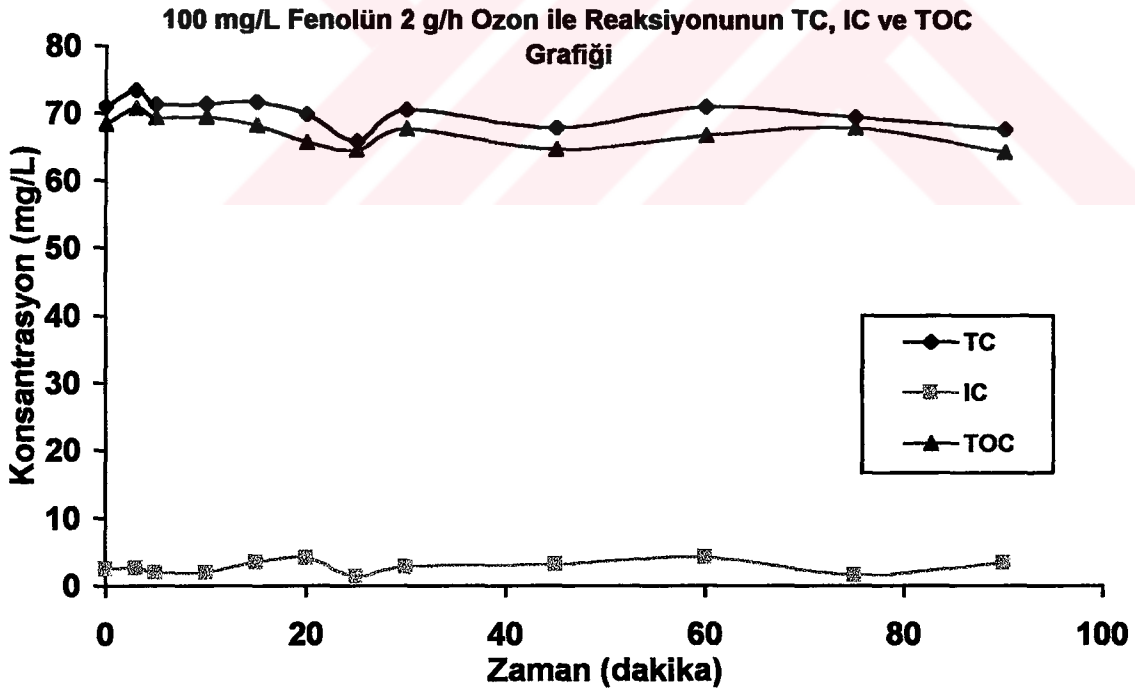
Şekil 3.28 75 mg/L Fenolün 2 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği



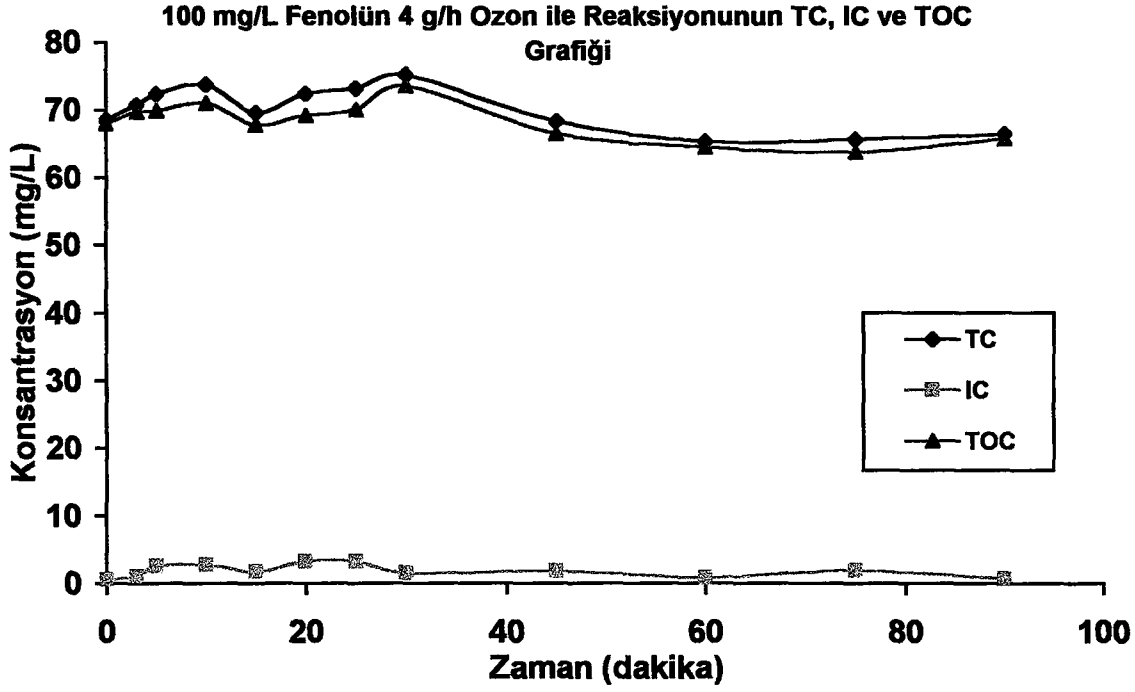
Şekil 3.29 75 mg/L Fenolün 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği



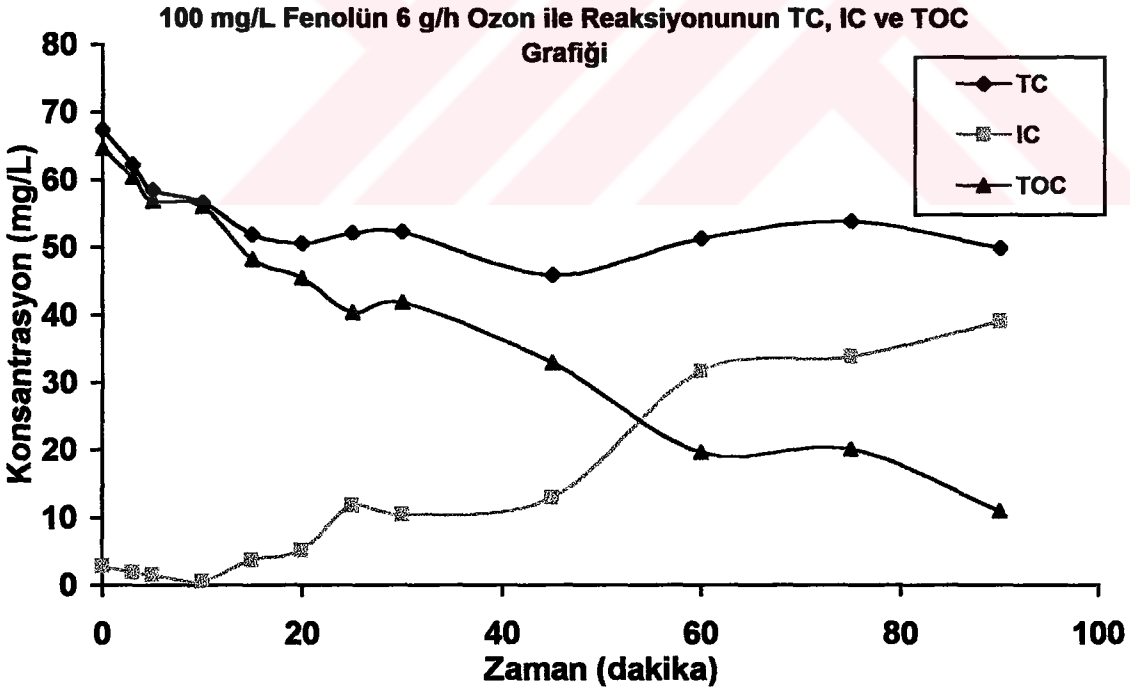
Şekil 3.30 75 mg/L Fenolün 6 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



Şekil 3. 31 100 mg/L Fenolün 2 g/h ozon ile reaksiyonununun TC, IC ve TOC grafiği



Şekil 3.32 100 mg/L Fenolün 4 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği



Şekil 3.33 100 mg/L Fenolün 6 g/h ozon ile reaksiyonunun TC, IC ve TOC grafiği

3.3 Reaksiyonların Kinetik Araştırılması

3.3.1 Anilinin ozon ile reaksiyon kinetiğinin araştırılması

Anilinin ozon ile parçalanma reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacı ile Bölüm 3.2.1'de listelenmiş konsantrasyon/zaman değerleri kullanılmıştır. Bu değerler arasındaki bağıntılar kullanılarak $\ln(C_0/C)$ -zaman grafikleri elde edilmiş (Ek 2.1-2.12) ve k katsayıları Bölüm 2.11'de verildiği şekilde elde edilmiştir. Bu değerler Çizelge 3.25-3.28'de verilmektedir. Ayrıca çizelgelerde her reaksiyondaki maksimum hız değerleri (R_{max}) hesaplanarak verilmiştir.

Çizelge 3.25 25 mg/L Anilinin 2 g/h, 4 g/h ve 6g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri

t (saniye)	ln (Co/C)		
	2 g/h	4 g/h	6 g/h
0	0	0	0
300	1.7045	2.5163	1.8533
600	2.2873	2.3066	2.3663
900	2.7730	2.4811	2.3898
1200	2.5498	2.4985	2.0414
1500	2.5299	2.5511	2.3570
1800	2.6333	2.5028	2.3825
2400	2.5696	2.5443	2.5917
a	0.3559	1.0798	0.4999
b	2.9670×10^{-3}	6.7446×10^{-4}	2.5608×10^{-3}
r^2	0.9034	0.3645	0.7717
k	2.967×10^{-3}	6.745×10^{-4}	2.5608×10^{-3}
R_{max} (mg/Lh)	224.40	251.74	242.14

Çizelge 3.26 50 mg/L Anilinin 2 g/h, 4 g/h ve 6g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri

t (saniye)	ln (Co/C)		
	2 g/h	4 g/h	6 g/h
0	0	0	0
300	0.2076	1.1213	0.6772
600	0.6859	1.5709	1.1368
900	0.8817	1.6264	1.6676
1200	1.4733	2.1651	1.8572
1500	1.8903	2.6565	1.8629
1800	2.0857	2.8679	1.8514
2400	2.2420	2.9337	1.8524
a	0.0420	0.5887	0.1268
b	1.0495×10^{-3}	1.1762×10^{-3}	1.5683×10^{-3}
r^2	0.9491	0.8821	0.9707
k	1.0495×10^{-3}	1.1762×10^{-3}	1.5683×10^{-3}
R_{max} (mg/Lh)	127.08	257.14	197.14

Çizelge 3.27 75 mg/L. Anilinin 2 g/h, 4 g/h ve 6g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri

t (saniye)	ln (Co/C)		
	2 g/h	4 g/h	6 g/h
0	0	0	0
300	0.3827	0.5679	0.8094
600	0.7094	1.0972	1.1487
900	1.1341	1.6344	1.8265
1200	1.4732	1.9891	2.3421
1500	1.8652	2.2802	2.5845
1800	2.0234	2.4217	2.5684
2400	2.3778	2.5527	2.5533
a	0.1221	0.1042	0.1520
b	1.0332x10 ⁻³	1.5430x10 ⁻³	1.7332x10 ⁻³
r ²	0.9742	0.9854	0.9799
k	1.0332x10 ⁻³	1.5430x10 ⁻³	1.7332x10 ⁻³
R _{max} (mg/Lh)	243.81	315.94	390.00

Çizelge 3.28 100 mg/L. Anilinin 2 g/h, 4 g/h ve 6g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri

t (saniye)	ln (Co/C)		
	2 g/h	4 g/h	6 g/h
0	0	0	0
300	0.1296	0.3026	0.7617
600	0.5933	0.6712	1.1597
900	0.7507	0.9735	1.7611
1200	0.9218	1.2611	2.1319
1500	1.3699	1.7387	2.3971
1800	1.6044	1.9026	2.3234
2400	2.1668	2.1678	2.2504
a	-0.057	0.0825	0.1759
b	9.1869x10 ⁻⁴	9.6060x10 ⁻⁴	1.5902x10 ⁻³
r ²	0.9897	0.9727	0.9763
k	9.1869x10 ⁻⁴	9.6060x10 ⁻⁴	1.5902x10 ⁻³
R _{max} (mg/Lh)	173.57	201.41	379.27

3.3.2 Fenolün ozon ile reaksiyon kinetiğinin araştırılması

Fenolün ozon ile parçalanma reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacı ile Bölüm 3.2.2'de verilmiş olan konsantrasyon/zaman değerleri kullanılmıştır. Bu değerler arasındaki bağıntılar kullanılarak ln(Co/C)-zaman grafikleri elde edilmiş (Ek 2.13-2.24) ve k katsayıları Bölüm 2.11'de verildiği şekilde elde edilmiştir. Bu değerler Çizelge 3.29-3.32'de verilmektedir. Ayrıca çizelgelerde her reaksiyondaki maksimum hız değerleri (R_{max}) hesaplanarak verilmiştir.

Çizelge 3.29 25 mg/L Fenolün 2 g/h, 4 g/h ve 6g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri

t (saniye)	ln (Co/C)		
	2 g/h	4 g/h	6 g/h
0	0	0	0
180	0.0282	-0.2574	0.7012
300	0.1126	-0.1259	2.5175
600	0.1257	-0.1574	---
900	0.1231	-0.2176	---
1200	0.0998	-0.1949	---
1500	0	-0.1185	---
1800	0.0720	-0.1234	---
2700	0.0523	-0.1209	---
3600	0.0795	-0.1645	---
4500	0.1049	-0.1645	---
5400	0.1023	-0.2354	---
a	6.7368×10^{-3}	-7.4191×10^{-2}	-2.1297×10^{-1}
b	2.2181×10^{-4}	8.2190×10^{-5}	8.0367×10^{-3}
r ²	0.8149	0.3603	0.8724
k	6.7368×10^{-3}	-7.4191×10^{-2}	-2.1297×10^{-1}
R _{max} (mg/Lh)	38.93	27.51	346.95

Çizelge 3.30 50 mg/L Fenolün 2 g/h, 4 g/h ve 6g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri

t (saniye)	ln (Co/C)		
	2 g/h	4 g/h	6 g/h
0	0	0	0
180	-0.0101	0.0215	0.1944
300	-0.0770	0.0772	0.6530
600	-0.1036	0.0701	1.4097
900	-0.0944	0.0120	2.7555
1200	-0.0984	0.1362	3.4106
1500	-0.0931	0.0815	---
1800	-0.1193	0.0242	---
2700	-0.1102	-0.2044	---
3600	-0.1063	0.0201	---
4500	-0.0957	0.9219	---
5400	-0.0944	1.8991	---
a	2.8113×10^{-3}	-3.8667×10^{-2}	2.0845×10^{-1}
b	-1.8726×10^{-4}	2.5571×10^{-4}	3.0421×10^{-3}
r ²	0.8662	0.9634	0.9836
k	2.8113×10^{-3}	-3.8667×10^{-2}	2.0845×10^{-1}
R _{max} (mg/Lh)	5.93	123.82	305.47

Çizelge 3.31 75 mg/L Fenolün 2 g/h, 4 g/h ve 6g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri

t (saniye)	ln (Co/C)		
	2 g/h	4 g/h	6 g/h
0	0	0	0
180	-0.0628	-0.1240	-0.0135
300	0.0094	-0.2277	0.1286
600	-0.0140	-0.2584	0.5219
900	0.0104	-0.2038	1.7122
1200	0.0344	-0.1500	2.5405
1500	0.0028	-0.0571	3.1367
1800	0.0209	0.0606	3.4828
2700	0.0305	1.3287	4.4504
3600	0.0047	2.4047	4.7167
4500	0.0056	2.8676	4.7167
5400	0.0335	4.2449	4.7167
a	3.6923×10^{-4}	-2.7051×10^{-1}	1.2152×10^{-1}
b	2.8462×10^{-5}	7.5299×10^{-4}	1.5227×10^{-3}
r ²	0.9994	0.9486	0.9095
k	3.6923×10^{-4}	-2.7051×10^{-1}	1.2152×10^{-1}
R _{max} (mg/Lh)	167.13	210.98	385.02

Çizelge 3.32 100 mg/L Fenolün 2 g/h, 4 g/h ve 6g/h ozon konsantrasyonlarındaki değerleri

t (saniye)	ln (Co/C)		
	2 g/h	4 g/h	6 g/h
0	0	0	0
180	-0.0131	0.2400	-0.1244
300	-0.0062	0.1207	-0.0326
600	-0.0049	0.2222	0.2460
900	-0.0247	0.2175	0.8033
1200	-0.0145	0.2215	1.6092
1500	0.0014	0.2263	2.5524
1800	-0.0172	0.2365	2.7261
2700	-0.0206	0.2400	4.1491
3600	-0.0199	0.2441	4.3414
4500	-0.0014	0.2420	4.1942
5400	-0.0117	0.2469	4.1942
a	-2.4123×10^{-5}	1.4961×10^{-1}	-3.3538×10^{-2}
b	-2.4737×10^{-3}	2.5420×10^{-5}	1.1808×10^{-3}
r ²	0.3260	0.3605	0.8882
k	-2.4123×10^{-5}	1.4961×10^{-1}	-3.3538×10^{-2}
R _{max} (mg/Lh)	19.46	133.70	409.55

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışma sulu çözeltilerde anilin ve fenolün ozon kullanarak parçalanabilirliğinin ve oluşan parçalanma reaksiyonlarının kinetiğinin araştırılması amacı ile yapılmıştır.

Yapılan çalışmalarda hem anilin hem de fenol konsantrasyonları izlenmiş ve konsantrasyon-zaman grafikleri elde edilmiştir.

Aynı örneklerde Toplam Organik Karbon (TOC) değerleri ölçülmüş ve TOC-zaman grafikleri elde edilmiştir.

Reaksiyon süresi içinde değişik zamanlarda alınan örneklerde olası araürünleri saptamak amacı ile GC/MS uygulanmıştır (Ek 4.1-4.3). Bu spektrumlarda anilin için araürün olarak nitrobenzen ve azoksibenzen görülmüştür. Fenol için ise beklenen bileşiklere rastlanılmamıştır.

Elde edilen TOC değerleri ile konsantrasyon sonuçları değerlendirildiğinde; anilin için Ek 3.1-3.12'de görüldüğü şekilde, toplam organik karbonun anilin konsantrasyonu ile aynı trendde azalması ve kütle spektrumundan da araürün oluştuğu sonucuna varılması oluşan araürünün dirençli olmadığını, reaksiyon sırasında hemen farklı ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Fenol için ise, Ek 3.13-3.24'de görüldüğü şekilde toplam organik karbon ile konsantrasyon sürekli aynı trend üzerinde hareket etmemektedir. TOC değerleri fenol konsantrasyon değerlerinin sürekli olarak üzerinde kalmaktadır. Bu sonuçlara göre örneklerde fenol dışında başka organik maddelerin olduğu düşünülmektedir, ancak GC/MS taramalarında başka bileşiklere rastlanılmamıştır.

Yapılan anilin denemelerinde parçalanmanın sağlanması için ozon miktarı her üç konsantrasyon (2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h O₃) kullanıldığında da yeterli olmuştur. Buna karşılık fenol denemelerinde 2 g/h ve 4 g/h O₃ konsantrasyonunun reaksiyon süresi içinde fenolün parçalanması için yeterli olmadığı konsantrasyon-zaman grafiklerinden de görülmüştür. Bu nedenle fenolün kinetik araştırmaları için 6 g/h O₃ konsantrasyonlarındaki koşullar kullanılmıştır.

Parçalanma reaksiyonlarının kinetiğini incelemek amacı ile hesaplamalar sonucunda elde edilen k değerleri; anilin (25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L; 20±1 °C'de ve pH = 9.00) için sabit kabul edilebilecek kadar yakın olduğundan 1. derece kinetiğe uygun olduğu söylenebilir. Fenol (25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L; 20±1 °C'de ve pH = 9.00) için k değerleri anilin için bulunan k değerleri kadar sabit olmasa da kendi aralarında tutarlılık sağladığı söylenebilir. Bu nedenle fenol için 1. derece kinetiğe uygundur diyebiliriz.

Hesaplanan R_{max} değerlerinin 25 mg/L anilin konsantrasyonu için 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h O_3 konsantrasyonlarının her üçünde de sabit denecek kadar birbirlerine çok yakın olduğu bulunmuştur. Bu durum konsantrasyon-zaman grafiğinden de anlaşılacağı gibi her üç konsantrasyonunda anilin konsantrasyonunun ilk 5 dakika içinde aynı şekilde azaldığını desteklemektedir.

50 mg/L anilin konsantrasyonu için 4 g/L ve 6 g/L O_3 konsantrasyonuna oranla 2 g/L O_3 konsantrasyonunda beklenildiği gibi R_{max} değeri için en düşük değer elde edilmiştir. Bu durum 50 mg/L anilin konsantrasyonu için 2 g/h O_3 konsantrasyonunun yeterli olmadığını göstermektedir. Ayrıca konsantrasyon-zaman grafiğinden de görüldüğü gibi 25 mg/L anilin konsantrasyonunun 2 g/h O_3 konsantrasyonu ile parçalanma süresi 5 dakika iken, aynı ozon konsantrasyonu uygulandığında bu sürenin 50 mg/L anilin konsantrasyonu için 20 dakikaya çıktığı görülmektedir. Bu da, ozon konsantrasyonu/anilin konsantrasyon oranının düşmesi ile reaksiyon süresinin uzadığını göstermektedir. Ancak 50 mg/L anilin konsantrasyonu için R_{max} değeri 6 g/L O_3 konsantrasyonunda, 4 g/L O_3 konsantrasyonuna oranla daha düşük çıkmıştır.

75 mg/L anilin konsantrasyonu için R_{max} değerleri beklenildiği gibi sırasıyla 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h O_3 konsantrasyonları ile orantılı olarak artış göstermiştir.

100 mg/L anilin konsantrasyonunda da R_{max} değerleri beklenildiği gibi sırasıyla 2 g/h, 4 g/h ve 6 g/h O_3 konsantrasyonları ile orantılı olarak artış göstermiştir. Yapılan denemeler içerisinde anilin için 390.00 mg/Lh R_{max} değerine kadar çıkılabilmektedir.

Fenol denemelerinde 2 g/h ve 4 g/h O_3 konsantrasyonları reaksiyon süresi içinde fenolün parçalanması için yeterli olmadığından fenol için 6 g/h O_3 konsantrasyonundaki R_{max} değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen R_{max} değerlerinin kendi aralarında tutarlı olduğu görülmüştür. Bu durum çalışılan fenol konsantrasyonları için (25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L) 6 g/h O_3 konsantrasyonunun uygun olduğunu göstermektedir. Yapılan denemeler içerisinde fenol için 409.55 mg/Lh R_{max} değerine kadar çıkılabilmektedir.

Çalışılan tüm denemelerde alınan ölçümler, yapılan analizler ve hesaplanan değerler doğrultusunda,

- Ozon kullanarak anilin ve fenolün parçalanabileceği,
- Bu reaksiyonun ortamda yeterli ozon kullanıldığı zaman gerçekleşebileceği,
- Her iki bileşik için de parçalanmanın 1. derece kinetiğe uyduğu sonuçlarına varmak mümkündür.

KAYNAKLAR

Ahmed, M. ve Kinney, C.R. (1950), "Ozonization of Humic Acids Prepared from Oxidized Bituminous Coal", *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 559-561.

Anderson, G.L. (1976), "Ozonation of High Levels of Phenol in Water", *Aiche Symp. Series*, 73, 265-271.

Bader, H. ve Hoigné, J. (1981), "Determination of Ozone in Water by the Indigo Method", *Water Research*, 15, 449-456.

Bailey, P.S. (1978), *Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 1, Olefinic Compounds*, Academic Press, Inc., New York.

Bauch, H., Burchard, H. (1970), "Über Versuche, Stark Riechende oder Schädliche Abwässer mit Ozon zu Verbessern", *Wasser-Luft-Betrieb*, 14:134.

Benedek, A., Stephenson, P., Malaiyandi, M. ve Lancaster, E.A. (1979), "The Effect of Ozone on the Biological Degradation and Activated Carbon Adsorption of Natural and Synthetic Organic in Water. Part I. Ozonation and Biodegradation", *Ozone Sci. and Engrg.*, 1(3): 263-280.

Brower, G.R. (1986), *Removal of Hazardous Wastes in Wastewater Facilities-Halogenated Organics*, Manuel of Practice No:FD-11, Prepared by: Task Force on Refractory Organics (Brower, G.R., Chairman) Water Pollution Control Federation, Washington Port City Press, Lancaster.

Caulfield, M.J., "Kinetic Studies of the ozonation of Carcinogens and Mutagens as Monitored by Biological Assay", *Univ. Of Notre Dame, Dissertation Abstrats Intl. B* 38(10): 4644-4645.

Chian, E.S.K., Kuo, P.P.K. (1976), "Fundamental Study on the Post-Treatment of RO Permeates from Army Wastewater", *Sec. Annual Summary Rept., U.S. Army Medical R&D Command, Washington D.C., Rept. No: UILUENG-76-2019.*

Collier, H.E. (1967), "Ozone Treatment of Waste Aqueous Effluent From Alkyllead Manufacture", *U.S. Patent* 3, 308, 061.

Cook, G.A. (1982), "Ozonization of Ethylenic Compounds in Water" *Journal of Chemical Education*, 59(5), 392-94.

CRC Handbook of Chemistry and Physics 1975-1976, 57th Edition, CRC Press Inc., Ed. Robert C. Weast, 1976.

Criegee, R. (1957), *Rec. Chem. Prog.*, 18, 111.

Decoret, C., Royer, J., Legube, B. ve Doré, M. (1984), "Experimental and Theoretical Studies of the Mechanism of the Initial Attack of Ozone on Some Aromatics in Aqueous Medium", *Environmental Technology Letters*, 5, 207-218.

Dobinson, F. (1959), "Ozonization of Malonic Acid in Aqueous Solution", *Chem. and Ind.*, 6, 853-854.

Doré, M., Langlais, B. ve Legube, B. (1978), "Ozonation des Phenols et des Acides Phenoxyacetiques", *Water Research*, 12: 413-425.

Dorfmann, L.M. ve Adams, G.E. (1973), "Reactivity of Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions", U.S. Department of Comete, NSRDS-NBS 46, U.S. Natl. Bureau of Standards, Gaithersburg, 40.

Durrant, P.J., Durrant, B. (1970), "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry", 2nd Ed., 800, 806, 954.

Eisenhauer, H.R. (1964), "Oxidation of Phenolic Wastes", *J. Water Poll. Control Fed.*, 36, 1116-1128.

Eisenhauer, H.R. (1968), "The Ozonation of Phenolic Waste", *J. Water Poll. Control Fed.*, 40, 1887-1899.

Eisenhauer, H.R. (1971), "Dephenolization by Ozonolysis", *Water Research*, Pergamon Press, 5, 467-472.

Elmghari, M., Laplanche, A. Venien, F. ve Martin, G. (1982), "Ozonation of Amines in Aqueous Solutions", *Water Research*, 16, 223-229.

Fochtman, E.G., Eisenberg, W. ve Dobbs, R.A. (1979), "Ozone Oxidation of Chemical Carcinogens in Aqueous Solutions", presented at 4th World Ozone Congress, Houston, Texas. Intl. Ozone Assoc., Cleveland, Ohio.

Furgason, R.R., Day, R.O. (1975), "Water and Sawage Works", 122, 42.

Gabovich, R.D., Kurinnyi, I.L. ve Federenko, Z.R. (1969), "The Effect of Ozone and Chlorine on 3,4-Benzpyrene During Water Treatment", *Gig. Nasellennkh Mest.* 88.

Garrison, R.L., Mauk, C.E. ve Prengle, H.W. (1975), "Advanced Ozone Oxidation System for Complexed Cyanides", in *Proc. First Intl. Symp. on Ozone for Water and Wastewater Treatment*, 551-577.

Gilbert, E. (1977), "Chemical Reactions Upon Ozonation", Presented at Intl. Symp. on Ozone and Water, Wasser Berlin, May, Intl. Ozone Assoc., Cleveland, Ohio.

Gilbert, E. (1978a), "Reaction of Ozone with Organic Compounds in dilute Solution : Identification of Their Oxidation Products", in *Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials*, 227-242.

Gilbert, E. (1978b), "Chemische Vorgänge bei der Ozonanwendung", in *Wasser Berlin '77*, AMK Berlin, 277-293.

Gilbert, E. (1979), "Chemical Changes and Reaction Products in the Ozonization of Organic Water Constituents", in *Oxidation Techniques in Drinking Water Treatment*, Ed. Kühn, W. ve Sontheimer, H., EPA Report No : EPA-570/9-79-020, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Drinking Water, Washington D.C., 232-270.

- Gilbert, E. (1982), "Ozonation of Aromatic Compounds pH-Dependence", *Wat. Sci. Tech.*, 14, 849-861.
- Glaze, H. (1987), "Drinking Water Treatment with Ozone", *Environmental Science Technology*, 21, 3.
- Gomella, C. (1972), "Ozone Practices in France", *J. Am. Water Works Assoc.*, 64 : 39.
- Gould, J.P. ve Weber, W.J. (1976), "Oxidation of Phenols by Ozone", *J. Water Poll. Control Fed.*, 48 : 47.
- Helleur, R., Malaiyandi, M., Benoit, F.M. ve Benedek, A. (1979), "Ozonation of Fluorene and 9-Fluorenone", *Ozone Sci. & Engrg.*, 1(3): 249-262.
- Hillis, M.R. (1977), *The Treatment of Phenolic Wastes by Ozone. Organic Matter Removal from Effluent by Lime Treatment, Ozonation and Biologically Extended Activated Carbon Treatment*, presented at 3rd Intl. Congress on Ozone Technology, Paris, France.
- Hoigné, J. (1975), *Comparison of the Chemical Effects of Ozone and of Irradiation on Organic Impurities in Water*, *Proc. Radition for a Clean Environment*, Intl. Atomic Energy Agency, Vienna, 297-305.
- Hoigné, J. ve Bader, H. (1976), "The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions", *Water Research*, 10, 377-386.
- Hoigné, J. ve Bader, H. (1979a), "Ozone Requirement and Oxidation Competition Values of Various Types of Water for the Oxidation of Trace Impurities", in *Oxidation Techniques in Drinking Water Treatment*, 271-290.
- Hoigné, J. ve Bader, H. (1979b), "Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes", *Ozone Science and Engineering*, 1(1) : 73-85.
- Hoigné, J. ve Bader, H. (1983a), "Rate Constant of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-I", *Water Res.*, 17, 173-183.
- Hoigné, J. ve Bader, H. (1983b), "Rate Constant of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-II", *Water Res.*, 17, 185-194.
- Il'nitskii, A.P. (1968), "Effect of Ozonation upon Aromatic Hydrocarbons Including Carcinogens", *Hygiene and Sanit*, 33(3), 323-7.
- Il'nitskii, A.P. (1969), "Experimental Investigation of the Elimination of Carcinogenic Hydrocarbons From Water During its Clarification and Disinfection", *Gig. Y Sanit.* 34(9): 317-312.
- Ishizaki, K., Dobbs, R.A. ve Cohen, J.M. (1978), "Ozonation of Hazardous and Toxic Organic Compounds in Aqueous Solution", in *Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials*, 210-226.
- Imamura, S., Umena, H., Kawabata, N. ve Teramoto, M. (1982), "Ozonation of Organic Compounds in Alkaline Aqueous Media", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60, 853-858.

Jürs, R.H. (1966), "Die Wirkung des Ozons auf im Wasser gelöste Stoffe" ("The effect of Ozone on Materials which are Dissolved in Water"), Fortschr. Wasserchem. Ihrer Grenzgebiete, 41, 40-64.

Kinney, C.R., Friedman, L.T. (1952), "Ozonization Studies on Coal Constitution", J. Am. Chem. Soc., 74: 57-61.

Kirk, R.E., Othmer, D.F. (1967), Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, New York, 22.

Kirk, R.E., Othmer, D.F. (1970), Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, New York, 14.

Kirk, R.E., Othmer, D.F. (1981), Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, New York, 15.

Kraznov, B.P., Pakul, D.L. ve Krillova, T.V. (1974), "Ozonization of Industrial Wastewater", Khim. Prom., 1, 28-30. Engl. Transl. in Intl. Chem. Engrg. 14(4), 747-750.

Kruithof, J.C. (1979), "Ozonization By-Products and Their Removal by Coagulation", in Oxidation Techniques in Drinking Water Treatment, 367-393.

Kuo, P.K., Chian, E.S.K. ve Chang, B.J. (1978), "Identification of End Products Resulting from Ozonation of Compounds Commonly Found in Water" in "Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials", Rice, R.G. and Cotruvo, J.A., editors, Intl. Ozone Assoc., Cleveland, Ohio, 153-166.

Lawrence, J., Cappelli, F.P. (1977), "Science of the Total Environment", No : 2, 99.

Leitis, E., Zeff, J.D. ve Crosby (1979), "The Study of the Chemistry of the UV/Ozonation Refractory Organic Compounds in Water", presented at 4th World Ozone Congress, Houston, Texas, Intl. Ozone Assoc., Cleveland, Ohio.

Levenspiel, O. (1972) Chemical Reaction Engineering, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York.

Li, K.Y. (1979), "A Kinetic Study of Ozone-Phenol Reaction in Aqueous Solutions", Amer. Inst. Chem. Engr. Jour., 25(4), 583.

Lorenzo, G.A. ve Hendrickson, T.N. (1979), "Ozone in the Photoprocessing Industry", Ozone Science and Engineering, 1(3) : 235-248.

Mallevalle, J. (1975) "Action de l'Ozone dans le Dégradation des Composés Phenoliques Simples et Polymérisés. Application aux matières Humiques Contenues dans les Eaux", Techniques et Sciences Municipales et Revue l'Eau, 70, 107.

Miller, G.W., Rice, R.G., Robson, C.M., Scullin, R.L., Kühn, W. ve Wolf, H. (1978), "An Assessment of Ozone and Chlorine Dioxide Technologies for Treatment of Municipal Water Supplies", EPA Report No: EPA-600/2-78-147, U.S. Environmental Protection Agency, Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.

Nakayama, S., Esaki, K., Namba, K., Taniguchi, Y. ve Tabata, N. (1979), "Improved Ozonation in Aqueous Solutions", *Ozone Sci. and Engrg.*, 1(2), 119-132.

Niegowski, S.J. (1953), "Destruction of Phenols by Oxidation with Ozone", *Indl. And Engineering Chem.*, 45(3), 632.

Oehlschlaeger, H.F. (1978), "Reactions of Ozone with Organic Compounds", in *Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials*, Ed. Rice, R.G. ve Cotruvo, J.A., Intl. Assoc., Cleveland, Ohio, 20-37.

Özeriş, S. (1983), *Temel Organik Kimya*, Üniversite Matbaası, İstanbul, 68,296.

Prengle, H.W. (1977), "Evolution of the Ozone/UV Process for Wastewater Treatment", presented at Seminar on Wastewater Treatment and Disinfection with Ozone", Cincinnati, Ohio.

Prengle, H.W., Mauk, C.E. ve Payne, J.E. (1977), "Ozone/UV Oxidation of Chlorinated Compounds in Water", in *Forum on Ozone Disinfection*, E.G. Fochtman, Rice, R.G. and Browning, M.E., editors, Intl. Ozone Assoc., Cleveland, Ohio, 286-295.

Reichert, J. (1969), "Examination for the Elimination of Carcinogenic Aromatic Polycyclics in the Treatment of Drinking Water, With Special Considerations of Ozone", *Wasser/Abwasser*, 110(18): 477-482.

Rice, R.G. ve Miller, G.W. (1977), "Reaction Products of Organic Materials with Ozone and with Chlorine Dioxide in Water", presented at Symp. on Advanced Ozone Technology, Toronto, Ontario, Canada, Intl. Ozone Assoc., Cleveland, Ohio.

Rice, R.G., Miller, G.W., Robson, C.M. ve Kühn, W. (1978), "A Review of the Status of Preozonation of Granular Activated Carbon for Removal of dissolved Organics From Water and Wastewater", in *Carbon Adsorption Handbook*, Cheremisinoff, P., Ellerbusch, F., editors, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Michigan, 485-538.

Rice, R.G., Robson, C.M., Miller, G.W. ve Hill, A.G. (1979), "Practical Uses of Ozone in Drinking Water Treatment", in *Oxidation Technigues in Drinking Water Treatment*, 418-450.

Rice, R.G. (1980), "Ozone for the Treatment of Hazardous Materials", 73rd Annual Meeting American Institute of Chemical Engineers, Chicago, Illinois.

Rizzutti, L., Augugulario, V. ve Marrucci, G. (1976), "Ozone Absorption in Alkaline Solutions", *Chem. Eng. Sci.*, 31, 877-880.

Rizzutti, L. ve Augugulario, V. (1978), "The pH Dependence of the Absorption Kinetics in Aqueous Phenol Solutions", *Chem. Eng. Sci.*, 33,1441.

Rosen, H.M. (1976), "Ozonation: A Solution to Potential Carcinogens in Drinking Water", in *Proc. Sec. Intl. Symp. on Ozone Technology*, Rice, R.G., Pichet, P., Vincent, M.A., editors. Intl. Ozone Assoc., Cleveland, Ohio, 143-160.

Roth, J.A., William, L.M.ve Debelak, K.A. (1982), "Kinetic Modeling of the Ozonation of Phenol in Water", *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 54(1), 135-139.

Schalekamp, M. (1982), "Ozone as a Sterilising Agent, Its Advantages and Disadvantages in the Treatment of Water", *Water Science Technology*, Capetown, 14, 291-301.

Schalekamp, M. (1982), "All About Ozone-Its Advantages and Disadvantages in the Treating Water", *Aqua*, 3, 89-96.

Sforzolini, G.S., Savino, A. ve Monarca, S. (1974), "Decontamination of Water Polluted by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Igiene Moderne*, 66: 595.

Shuval, H., Peleg, M. (1975), "Studies on Refractory Organic Matter From Wastewater by Ozonization", Prog. Rept. of work sponsored by Ges. Fur Kernforschung, Karlsruhe, Fedl. Rep. of Germany and Natl Council for R&D, Jerusalem, Israel.

Sierka, R.A. (1977), "The Effects of Sonic and Ultrasonic Waves on the Mass Transfer of Ozone and the Oxidation of Organics in Aqueous Solution", presented at Third Intl. Congress on Ozone Technology, Paris, France, Intl. Ozone Assoc., Cleveland, Ohio.

Sierka, R.A., Cowen, W.F. (1978), "The Ozone Oxidation of Hydrazine Fuels", Report No: CEEDO-TR-78-43, U.S. Air Force Systems Command, Tyndall Air Force Base, Florida.

Singer, P.C ve Gurol, M.D. (1983), "Dynamics of the Ozonation of Phenol", *Water Res.*, Pergamon Press Ltd., 17(9), 1163-1171.

Smith, J.M. (1956), *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill Book Company, Inc.

Smith, G.V., Chen, J.W. ve Seyffarth (1972), "Catalytic and Sonocatalytic Oxidants of Aqueous Phenol", in Proc. 5th Intl. Congress on Catalysis, Am. Inst. Chem. Engrs., 893-903.

Spanggord, R.J., McClurg, V.J. (1978), "Ozone Methods and Ozone Chemistry of Selected Organics in water. 1. Basic Chemistry", in *Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials*, 115-125.

Staehelin, J., Hoigne, J. (1985), "Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Prometers and Inhibitors of Radical Chain Reactions", *Environmental Science Technology*, 19, 12.

Stumn, W. (1954), "Der Zerfall von Ozon in wasseriger Lösung", *Helv. Chim. Acta*, 37, 773-778.

Sturrock, M.G., Cline, E.L. ve Robinson, K.R. (1963), "The Ozonation of Phenanthrene with Water as participating Solvent", *J. Org. Chem.*, 28, 2340.

Şenvar, C. (1982), *Kimyasal Kinetik, Makro Moleküller*, Cilt IV, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

Walas, M.S. (1959), *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, McGraw-Hill Book Company, Inc.

Wayne, F.C. ve Larson, R.A. (1991), "Formation of Mutagenes from the Aqueous Reactions of Ozone and Anilines", *Water Researc*, 25(12), 1529-1538.

Weber, P., Waters, W.L. (1972), "Ozonation of Aqueous Dimethylmercury", Proc. Montana Acad. Sci. 32:66-69.

White, G.C. (1986), The Handbook of Chlorination, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York.

U.S. Environmental Protection Agency (1978), Interim Primary Drinking Water Regulations, "Control of Organic Chemical Contaminants in Drinking Water", Federal Register 43 (28) : 5780.

U.S. Environmental Protection Agency (1980), "Hazardous Waste and Consolidated Permit Regulations", Appendix VIII, "Hazardous Constituents". Federal Register 45 (98) : 33132-33133.

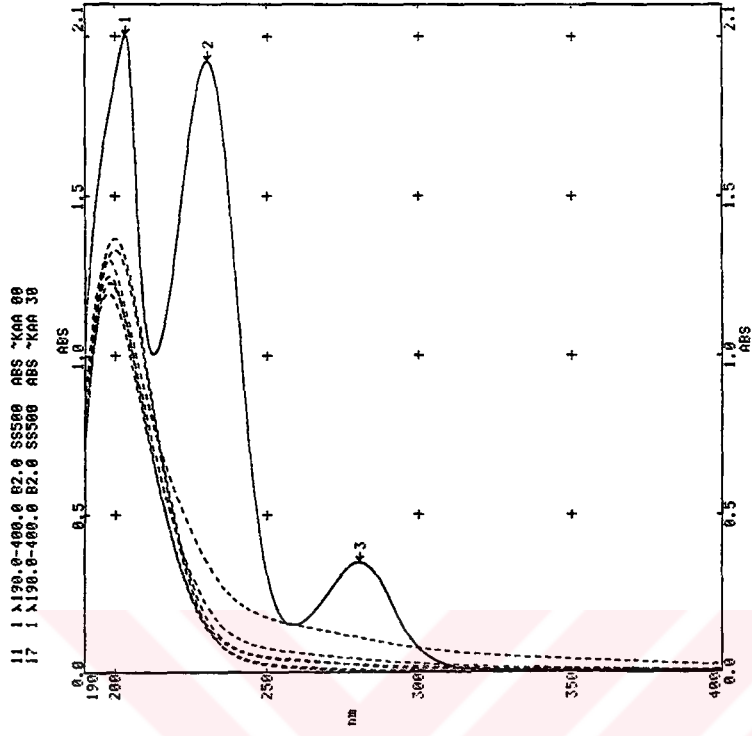
Uyar, T. (1992), Genel Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 261.

Uyar, T. (1994), Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 478, 870-872.

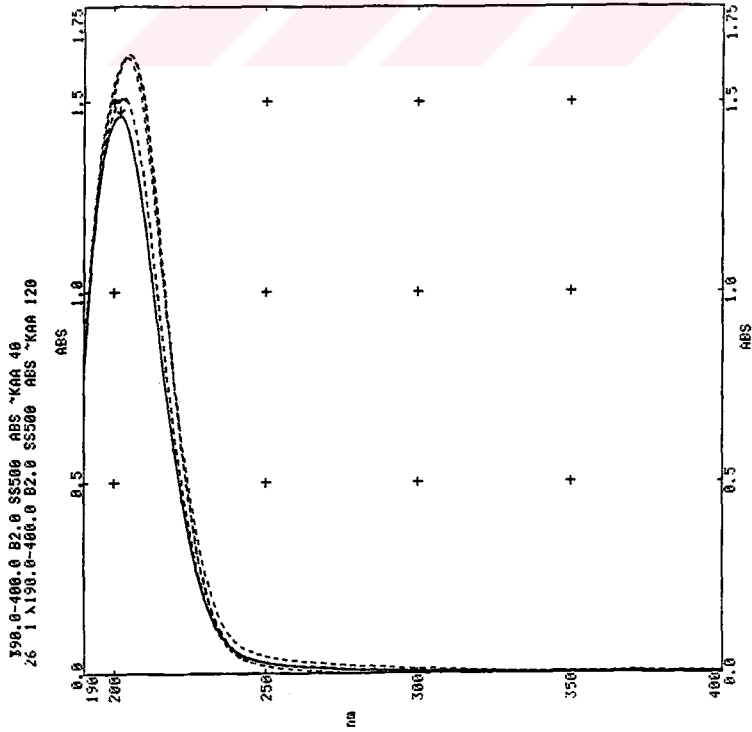
Yamamoto, Y., Niki, E., Shiokawa, H., Kamiya, Y. (1979), "Ozonation of Organic Compounds. 2. Ozonation of Phenol in Water", J. Organic Chemistry, 44, 13, 2137.

Yocum, F.H. (1978), "Oxidation of Styrene with Ozone in Aqueous Solution", in Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials, 243-263.

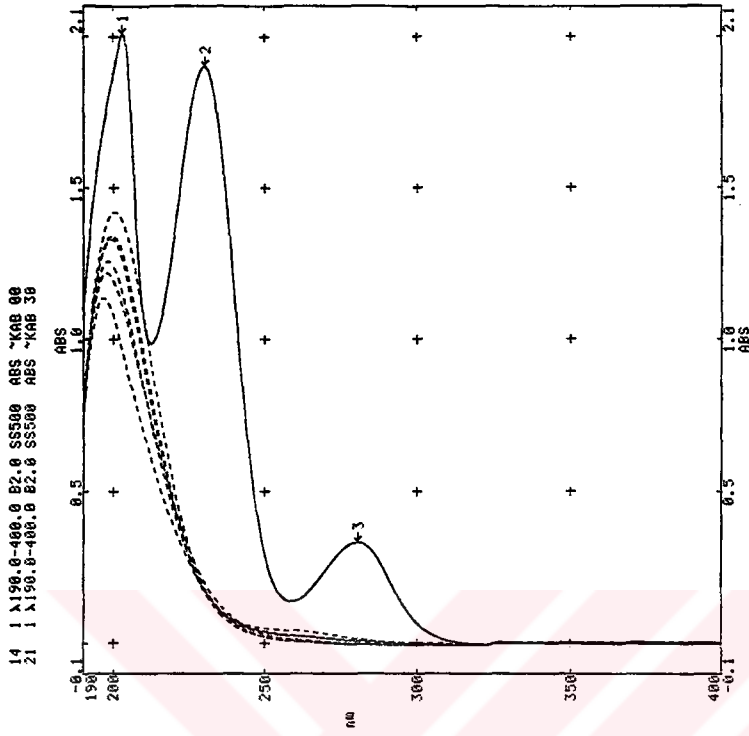
Ek 1 : Anilin ve Fenolun UV Spektrumları



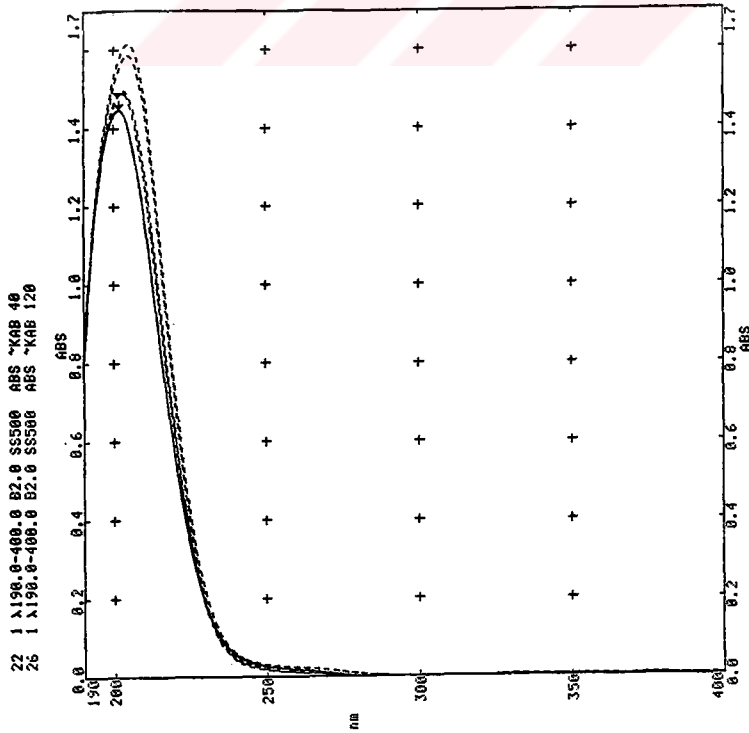
Ek. 1.1 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



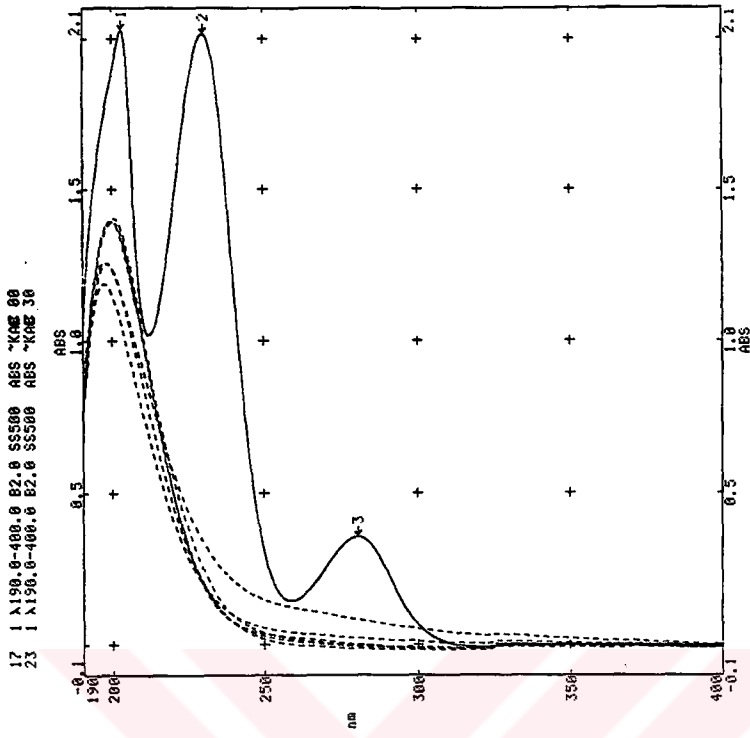
Ek. 1.2 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



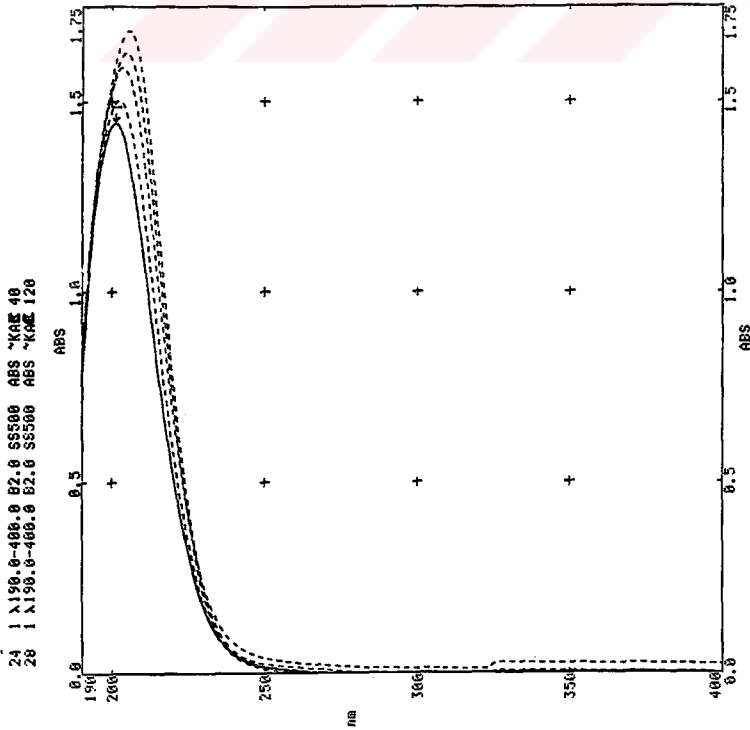
Ek. 1.3 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



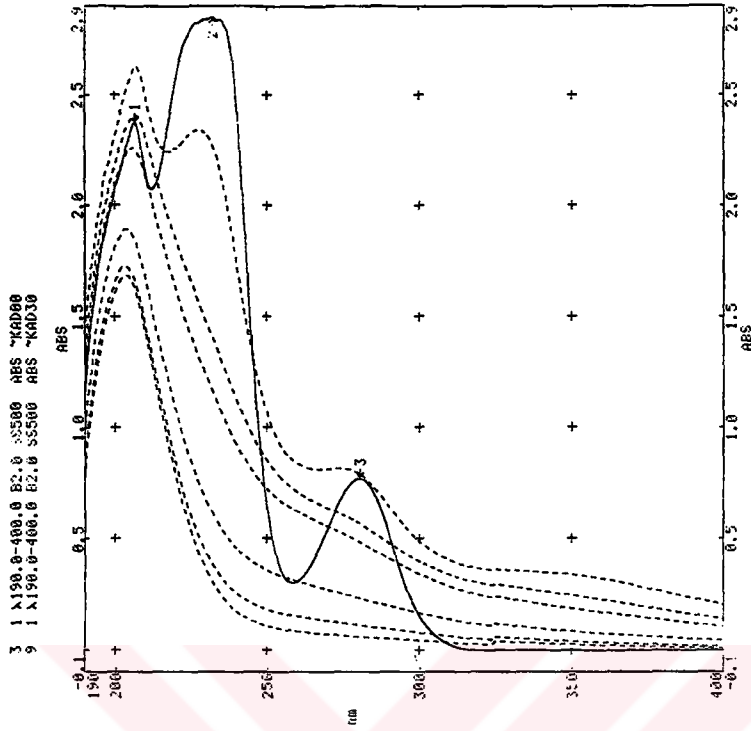
Ek. 1.4 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



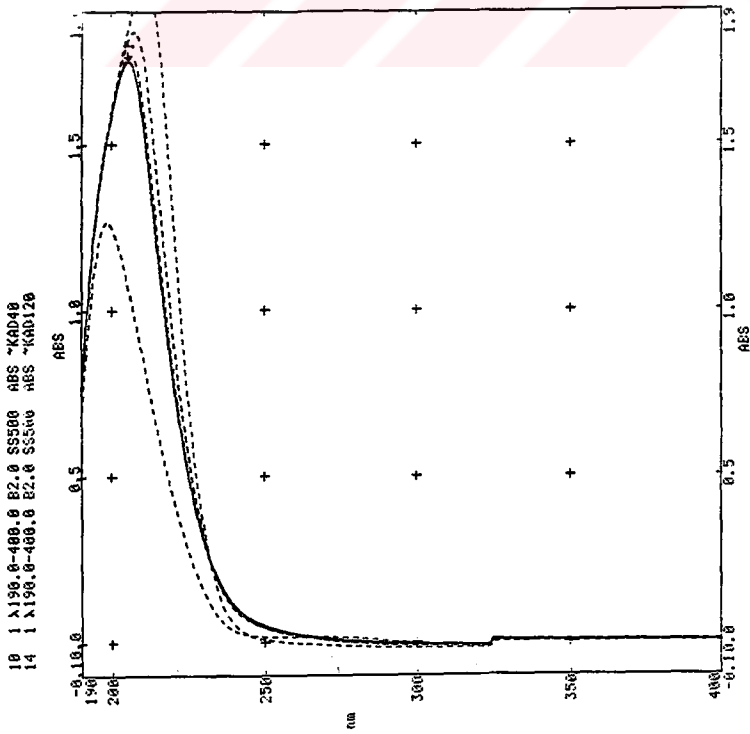
Ek. 1.5 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



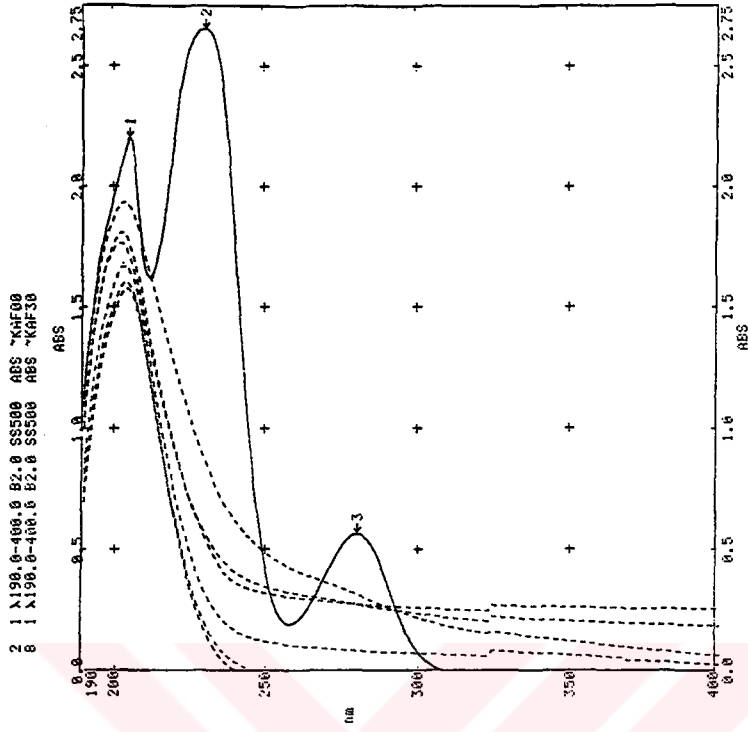
Ek. 1.6 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



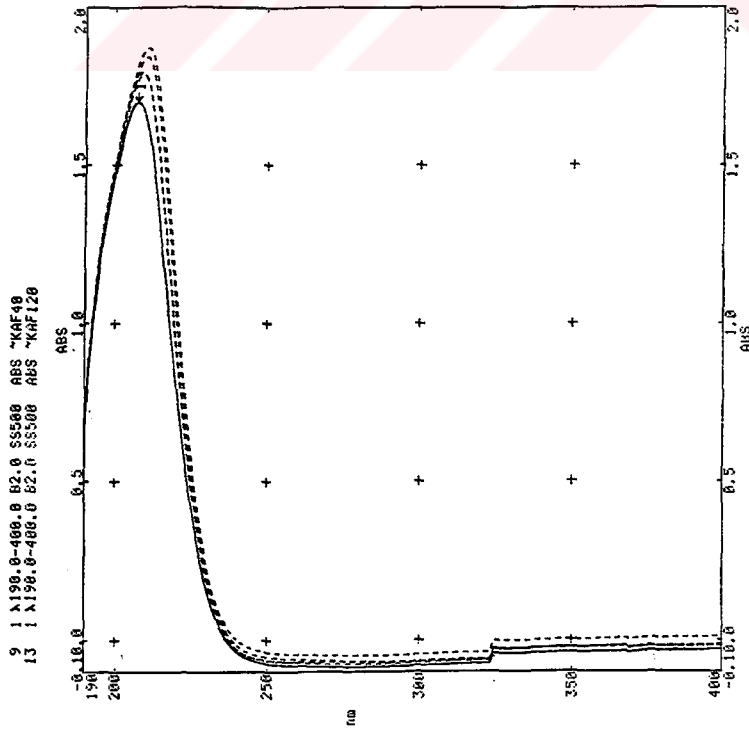
Ek. 1.7 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



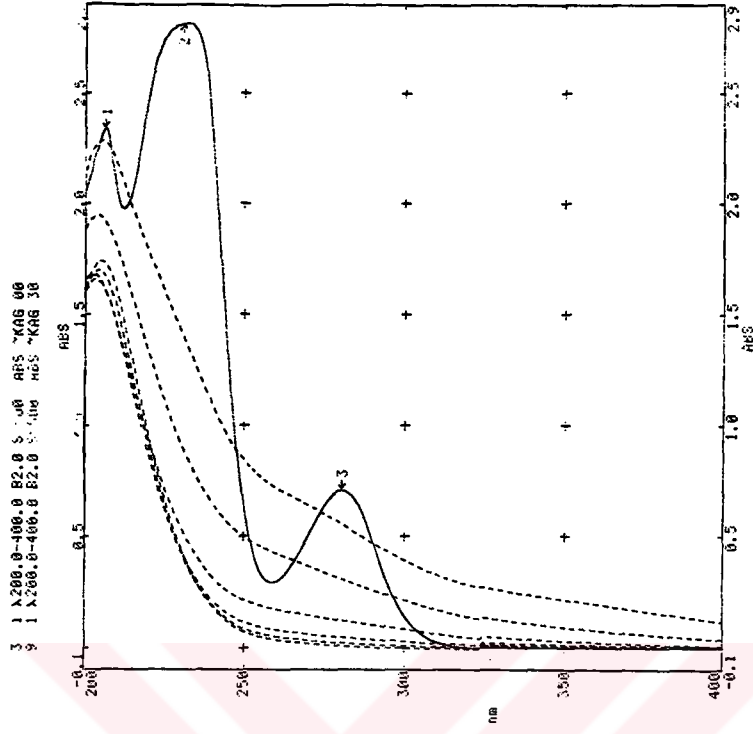
Ek. 1.8 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



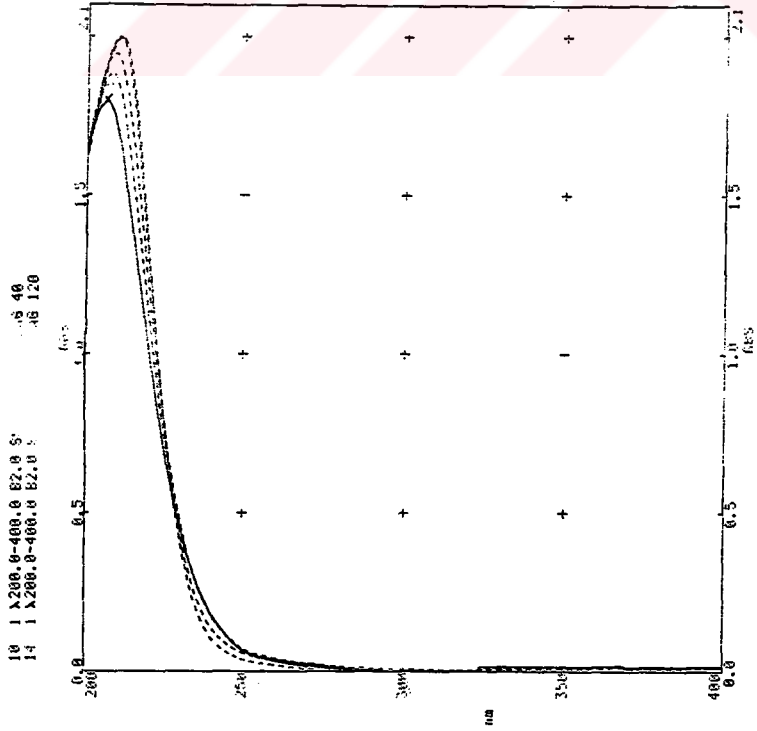
Ek. 1.9 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



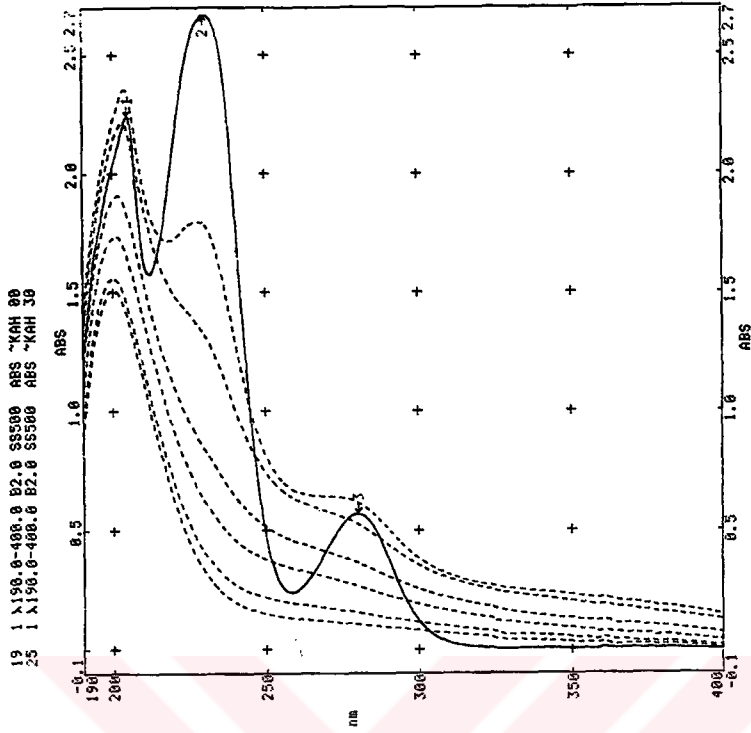
Ek. 1.10 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



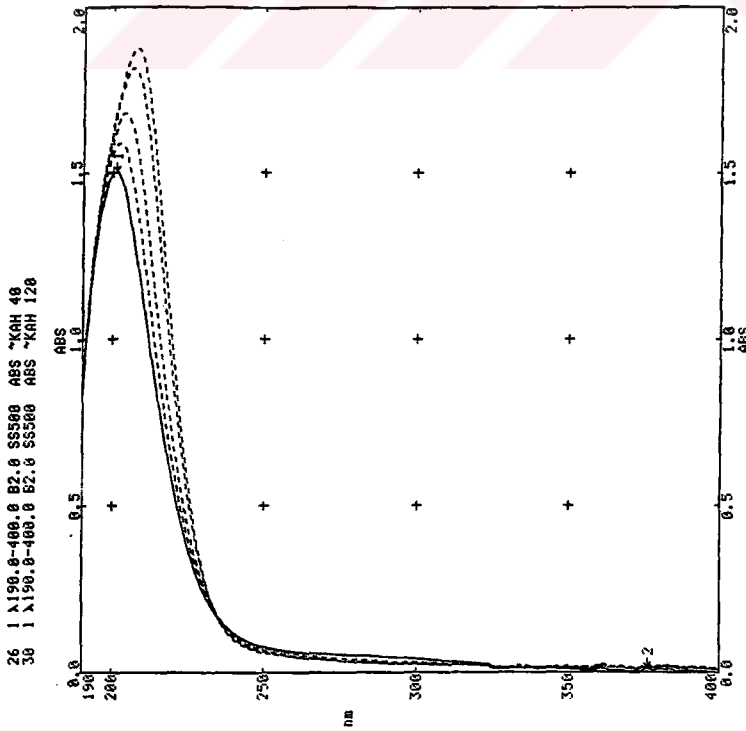
Ek. 1.11 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



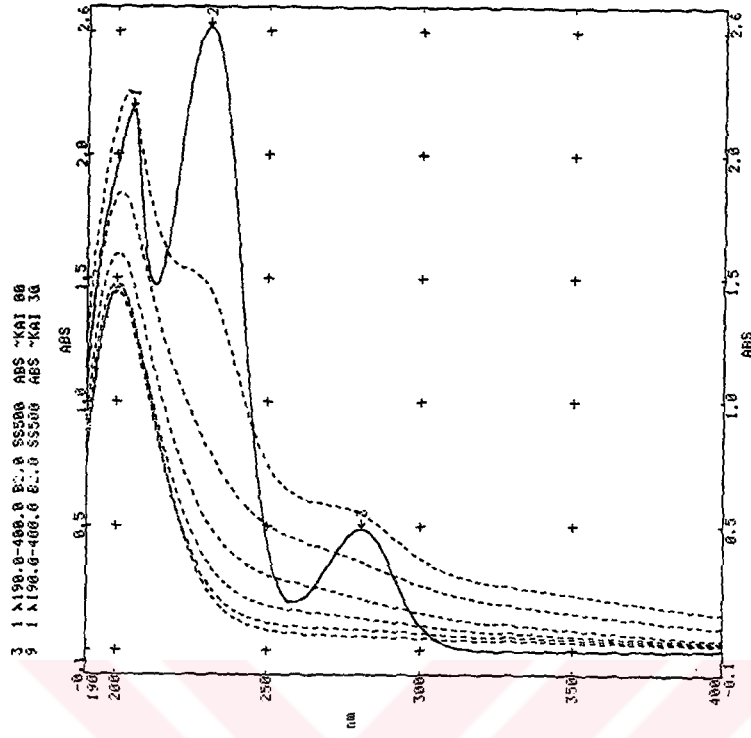
Ek. 1.12 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



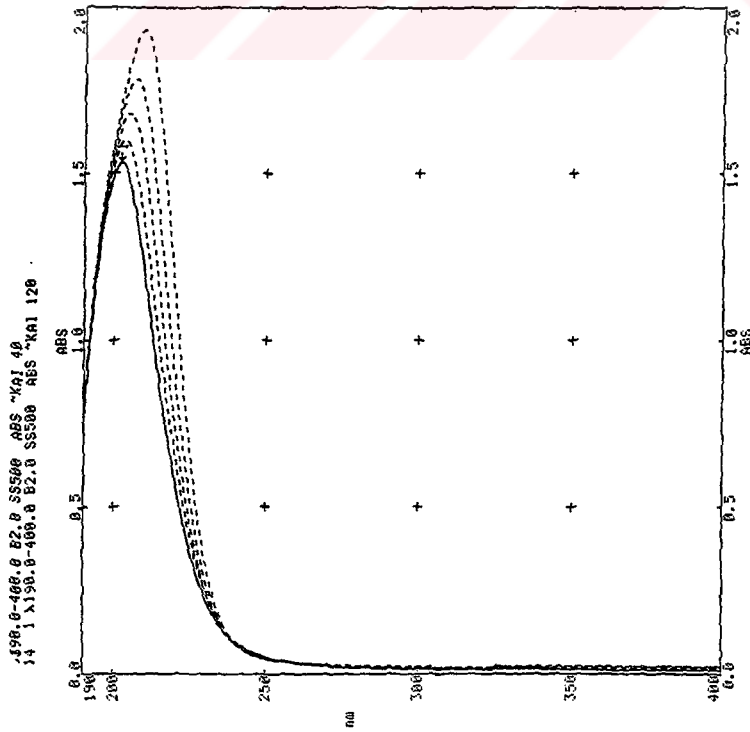
Ek. 1.13 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



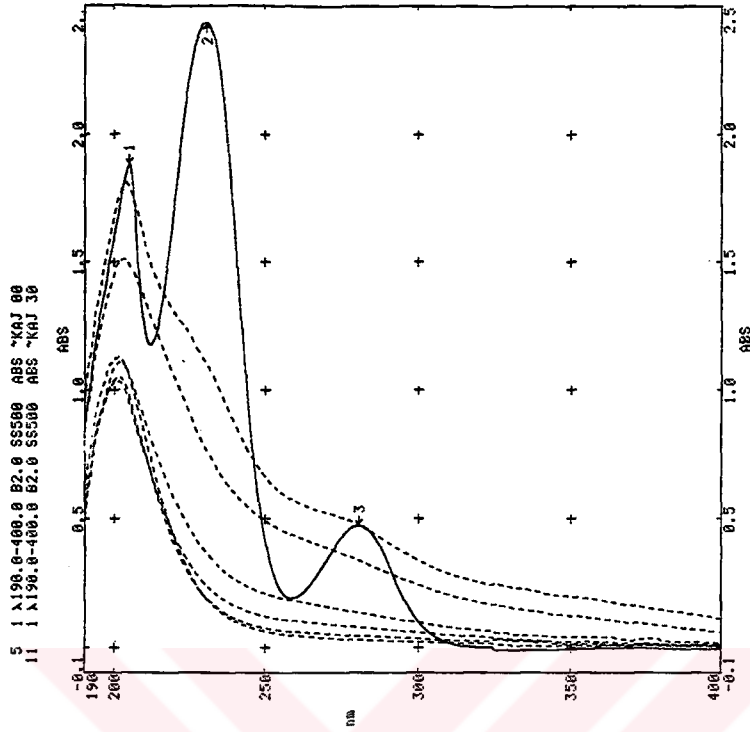
Ek. 1.14 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



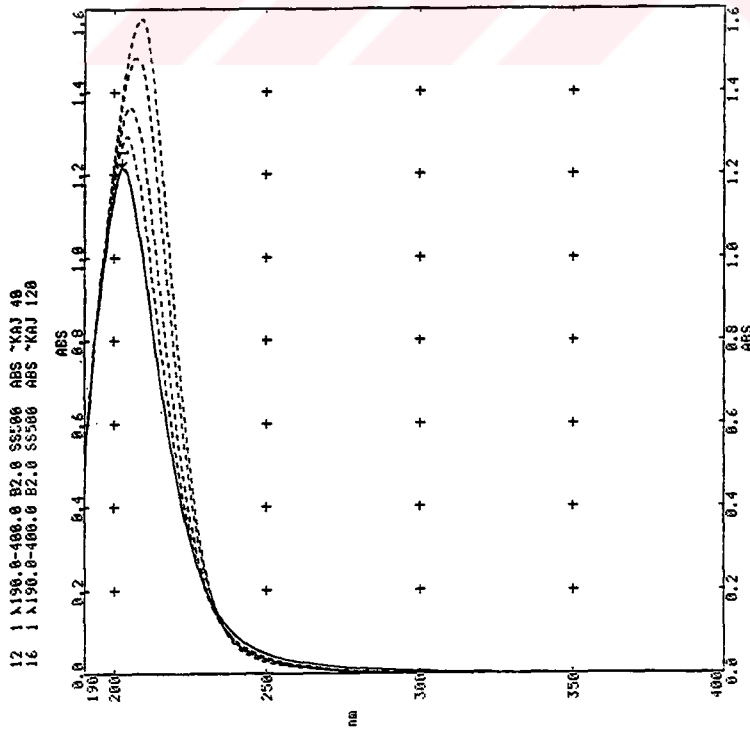
Ek. 1.15 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



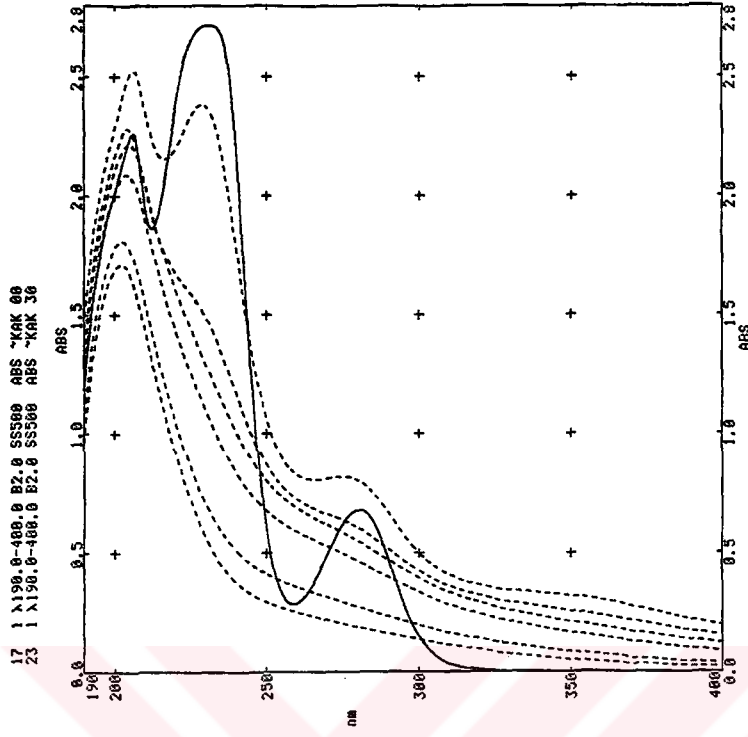
Ek. 1.16 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



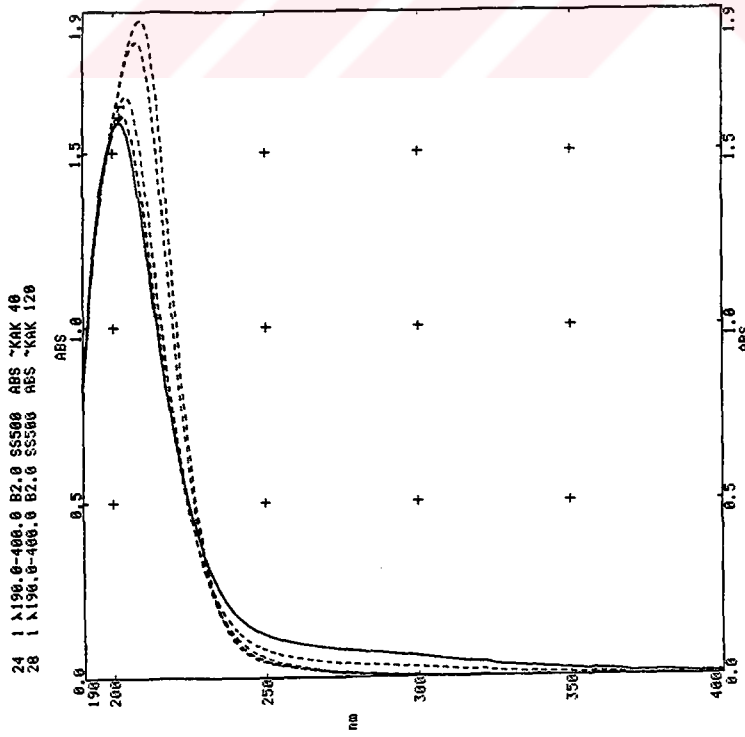
Ek. 1.17 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



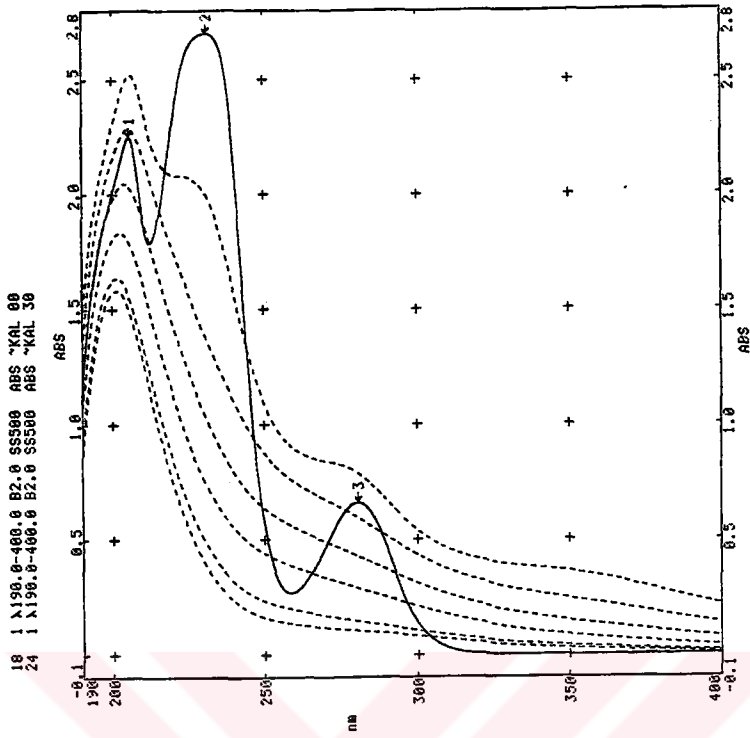
Ek. 1.18 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



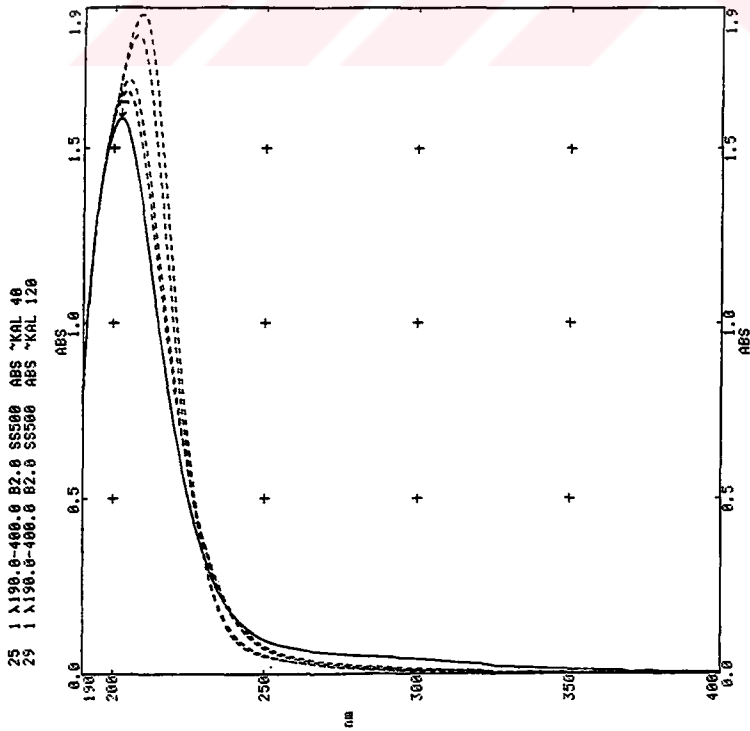
Ek. 1.19 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



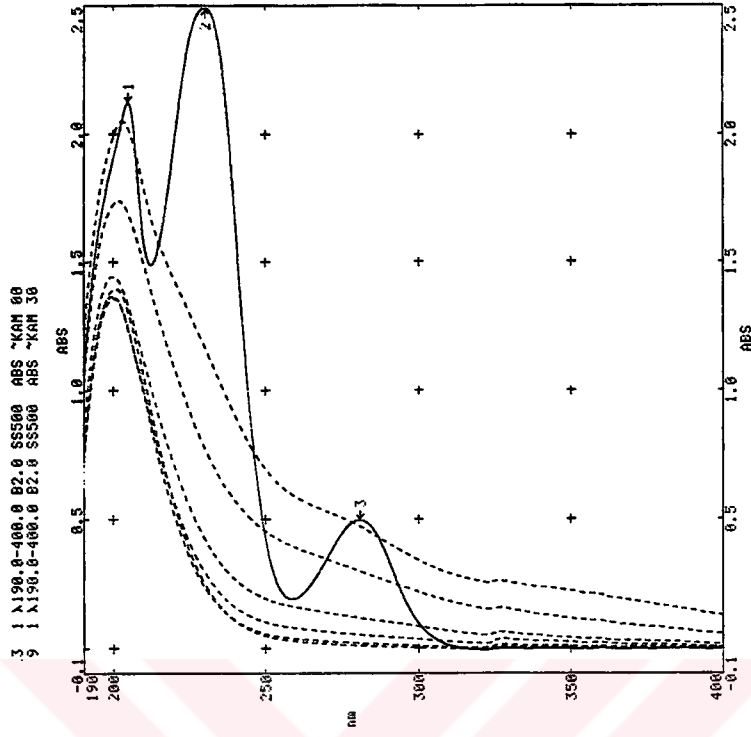
Ek. 1.20 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



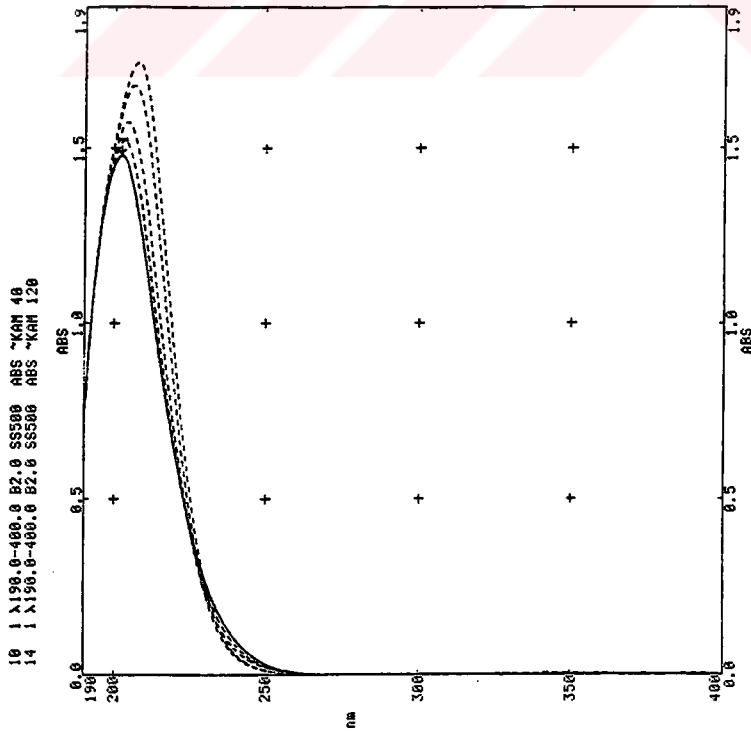
Ek. 1.21 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



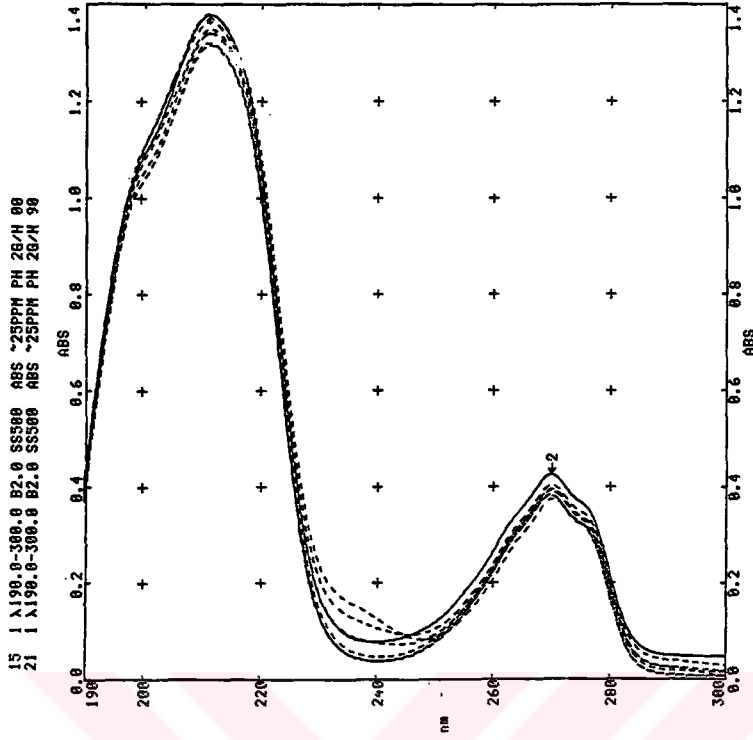
Ek. 1.22 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



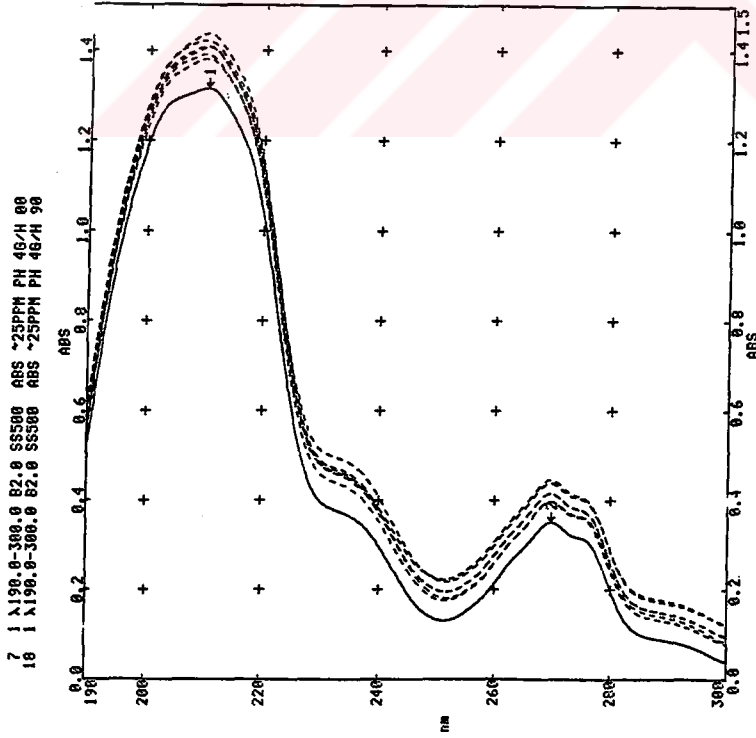
Ek. 1.23 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



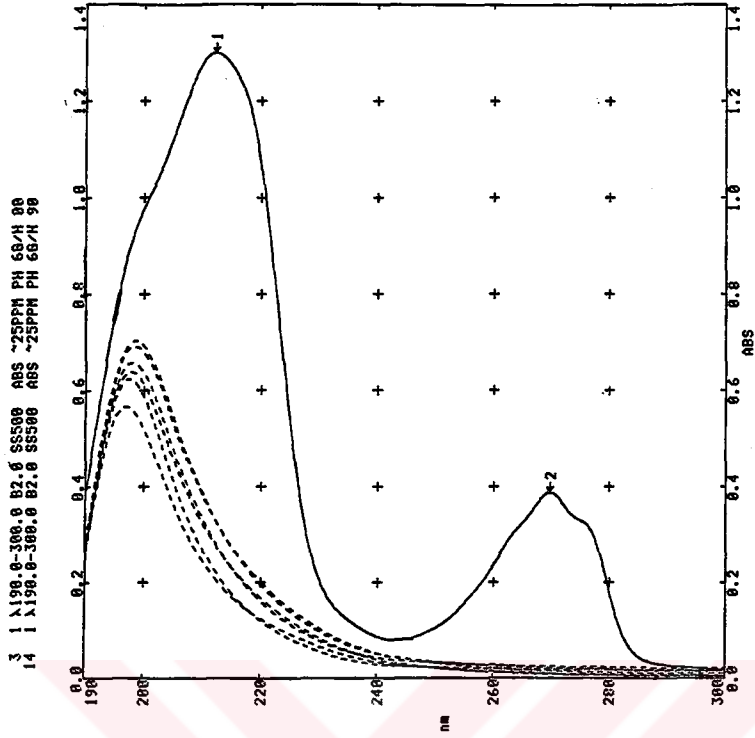
Ek. 1.24 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



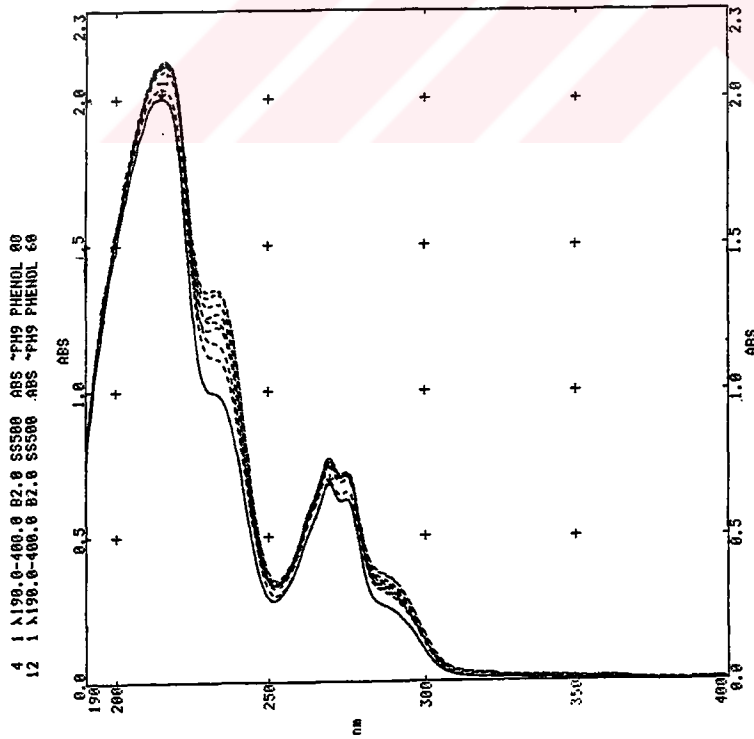
Ek. 1.25 25 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



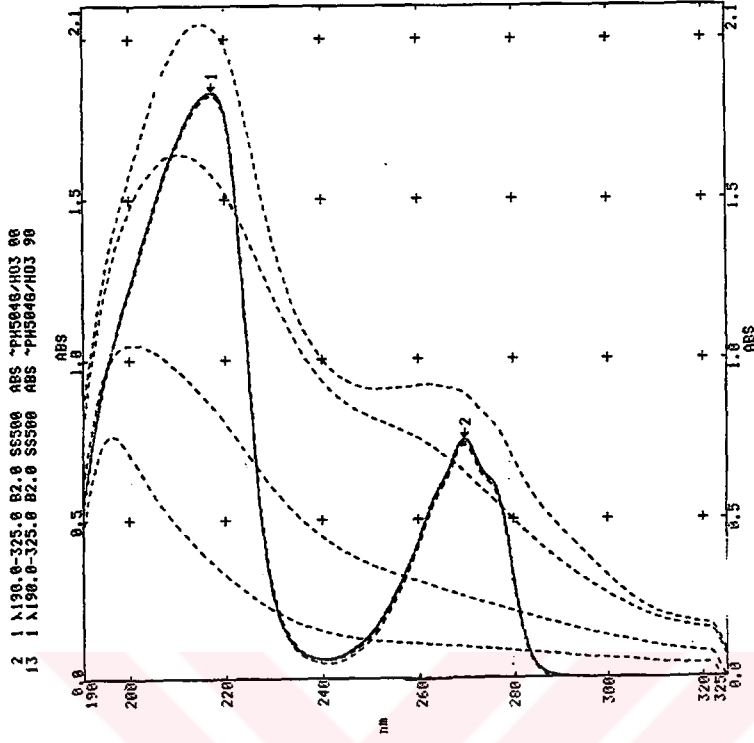
Ek. 1.26 25 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



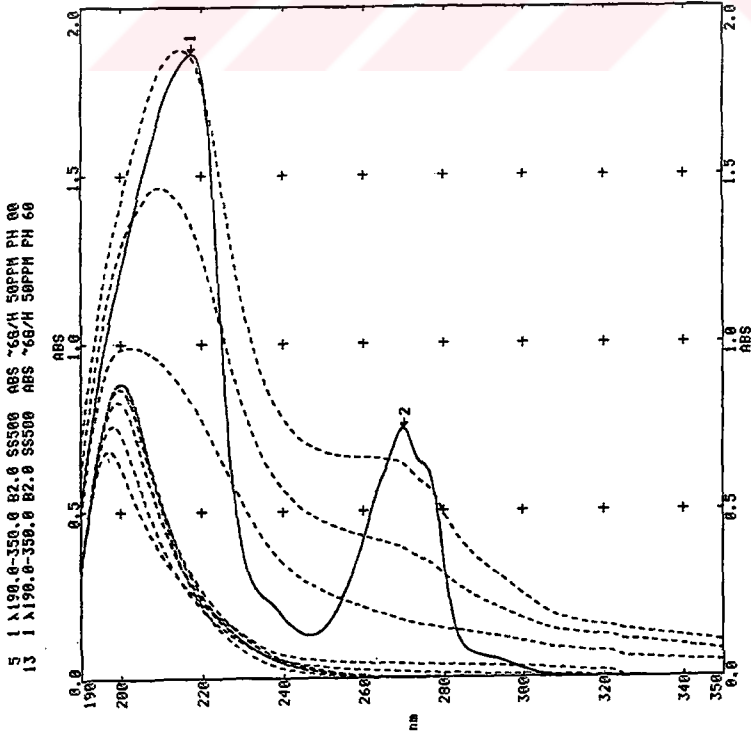
Ek. 1.27 25 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



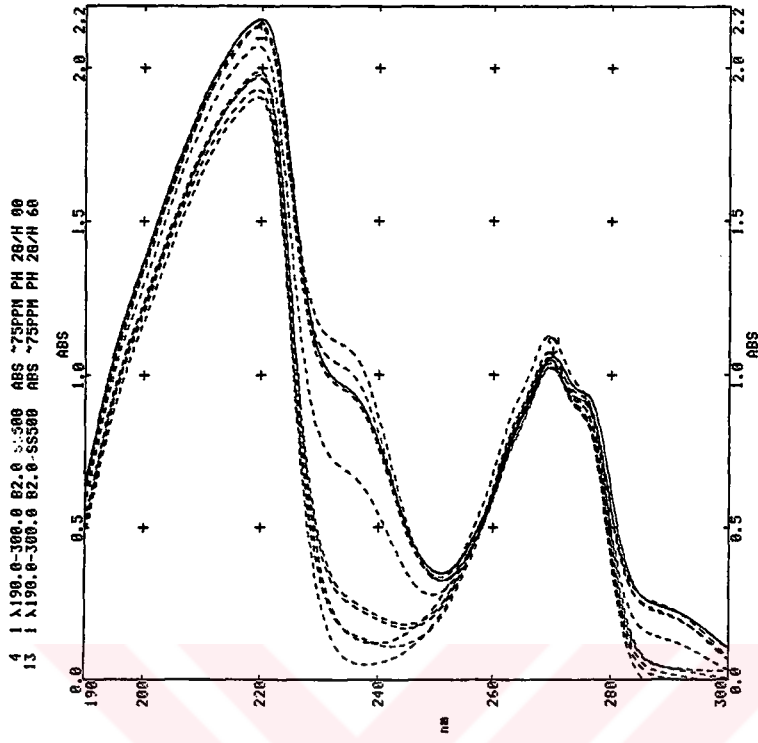
Ek. 1.28 50 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



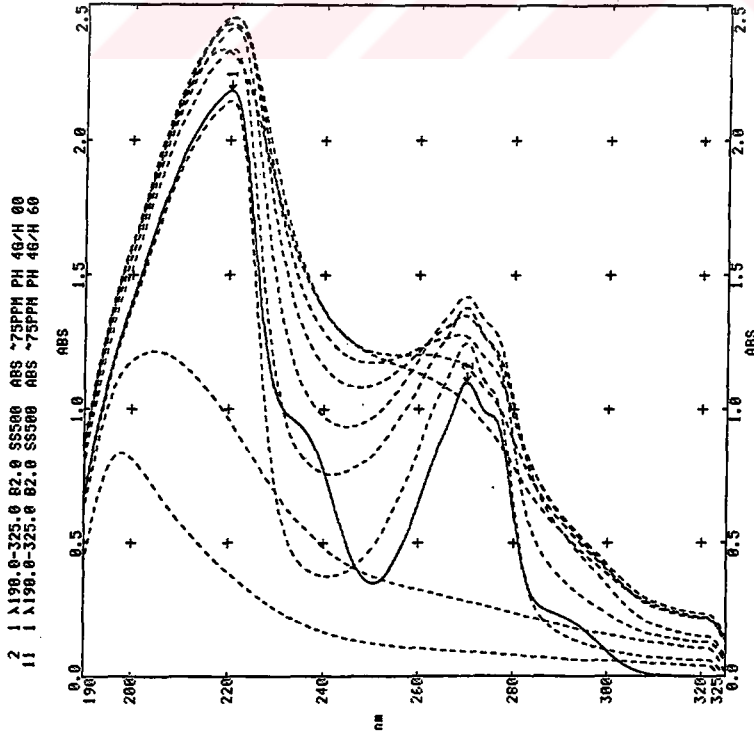
Ek. 1.29 50 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



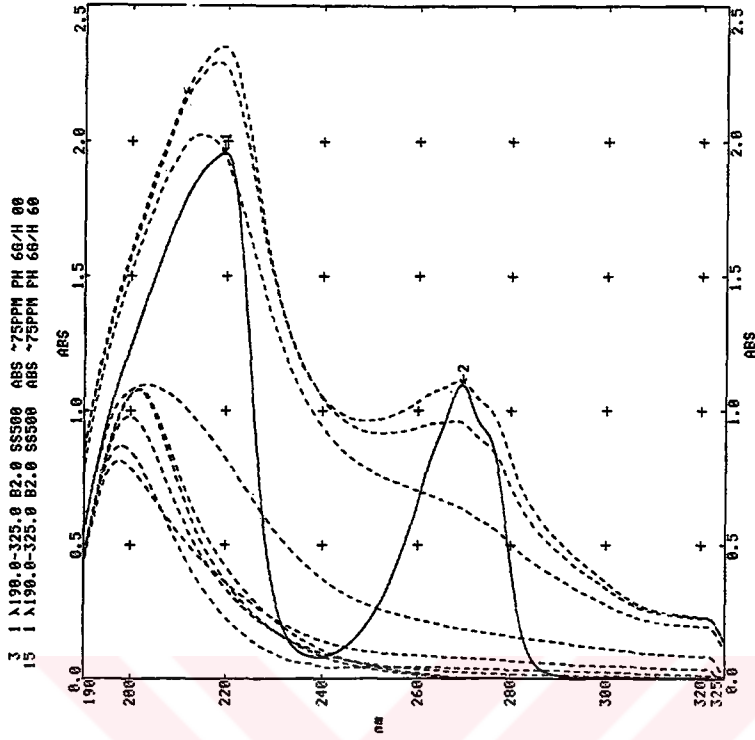
Ek. 1.30 50 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



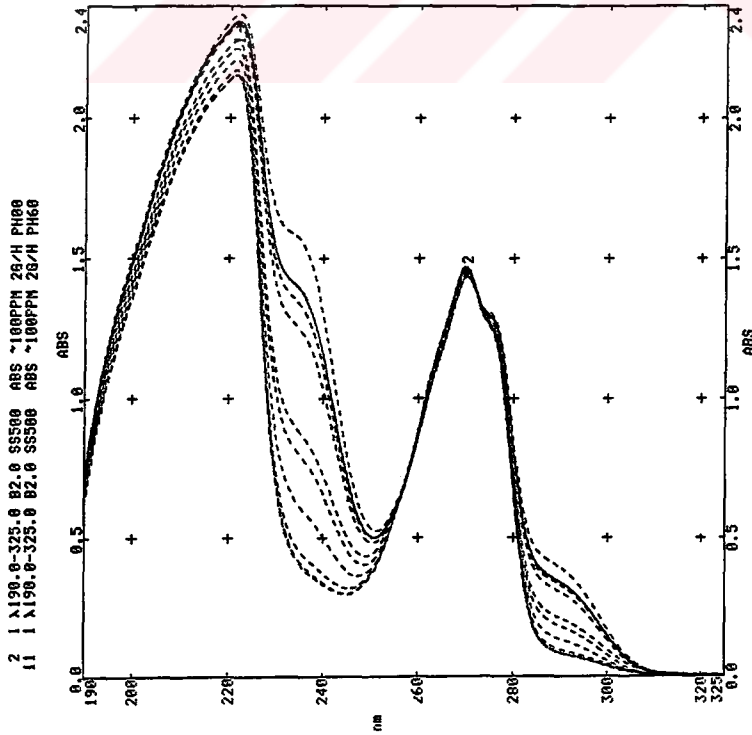
Ek. 1.31 75 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



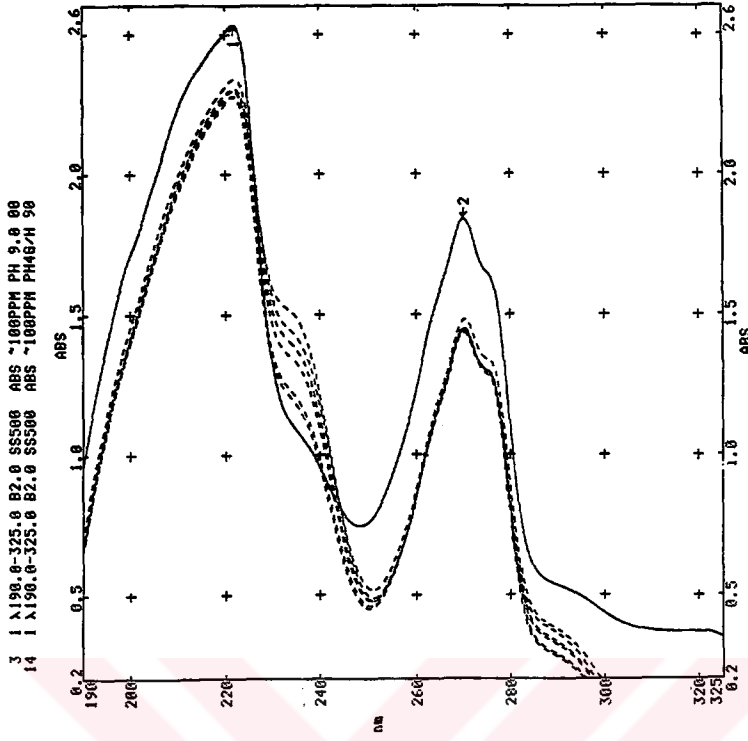
Ek. 1.32 75 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



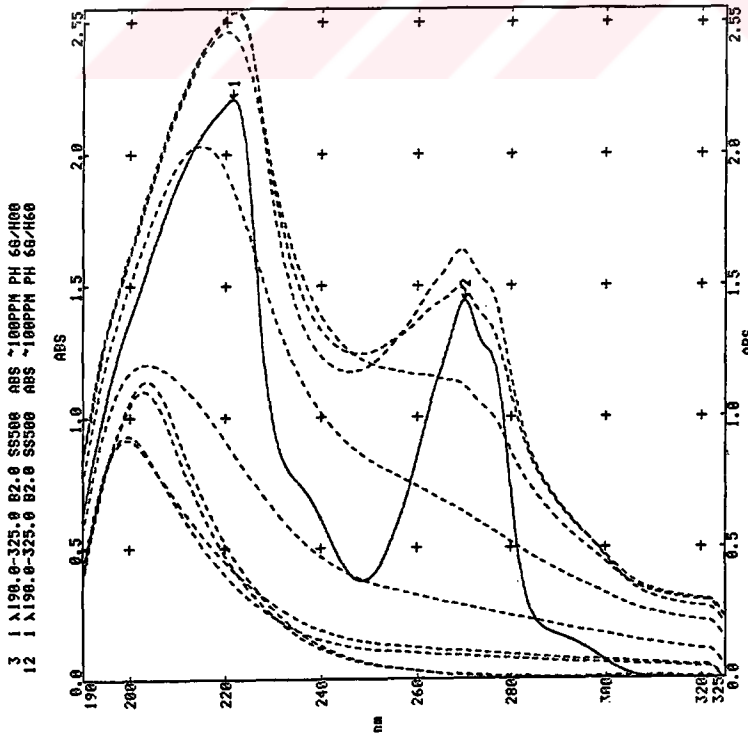
Ek. 1.33 75 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



Ek. 1.34 100 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu

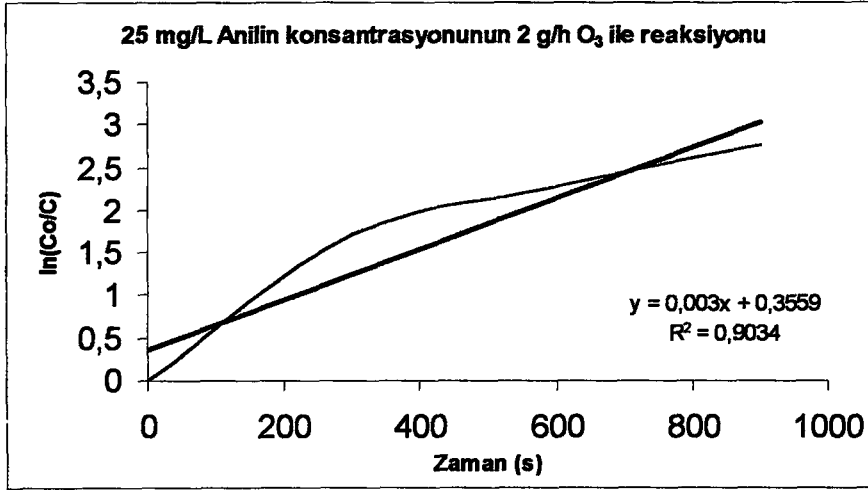
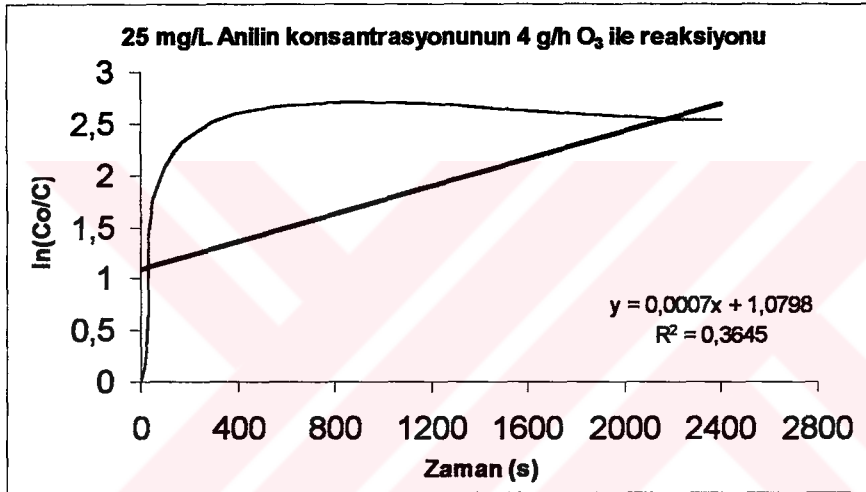
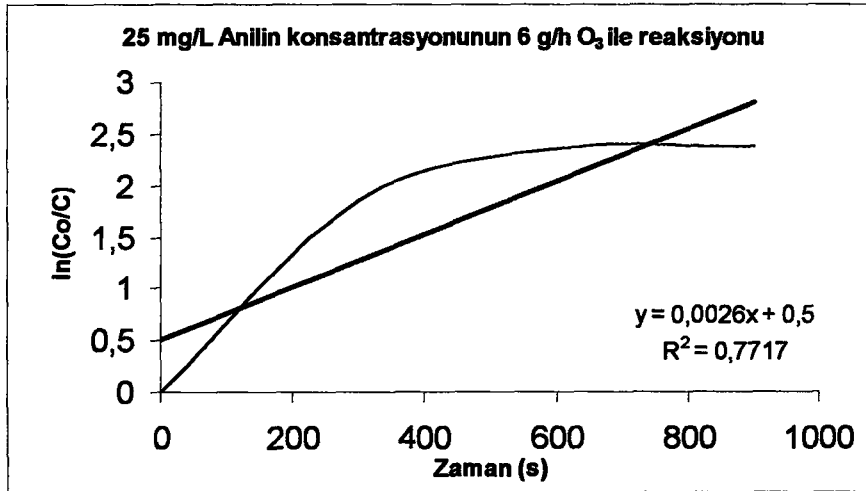


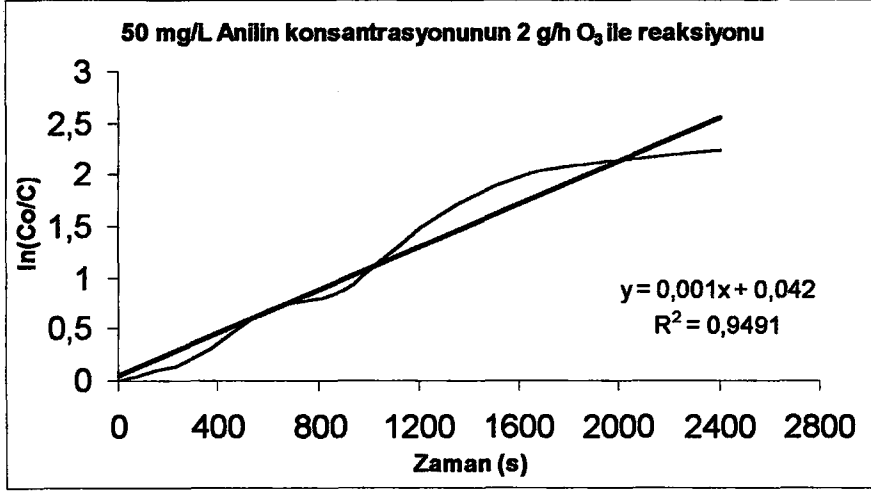
Ek. 1.35 100 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu



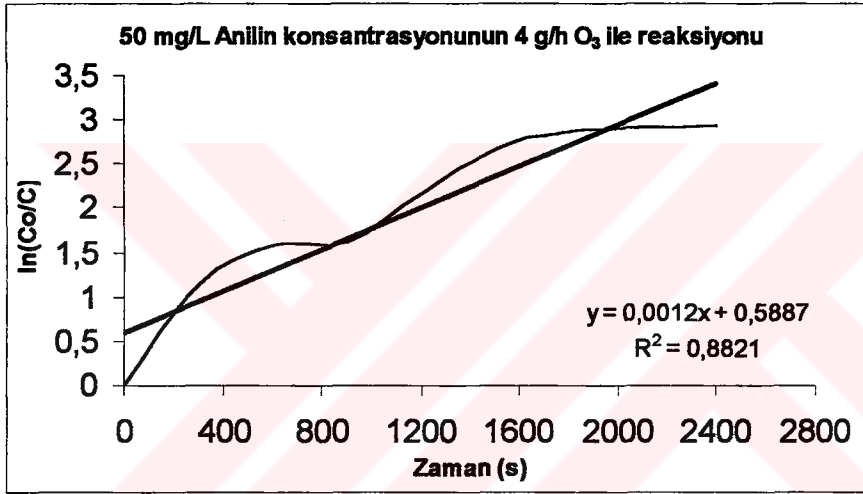
Ek. 1.36 100 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun UV spektrumu

Ek 2 : Anilin ve Fenolun $\ln(C_0/C)$ -Zaman Grafikleri

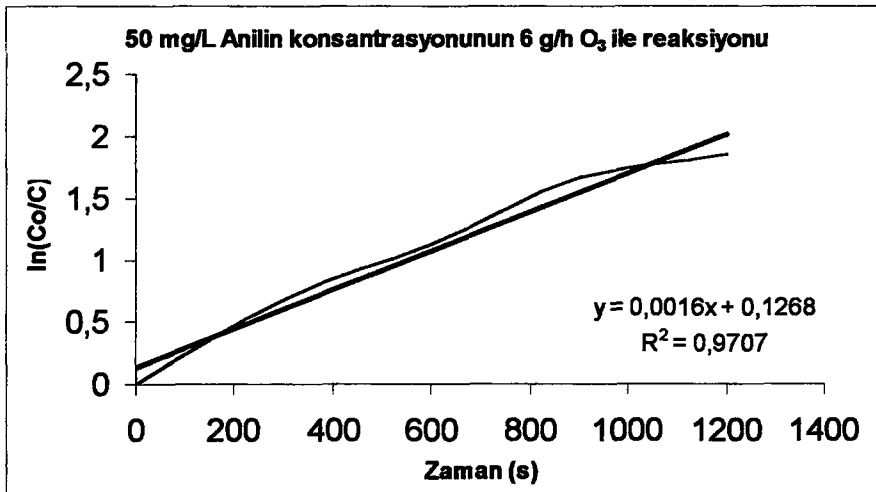
Ek 2.1 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(Co/C)$ -zaman grafiğiEk 2.2 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(Co/C)$ -zaman grafiğiEk 2.3 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(Co/C)$ -zaman grafiği



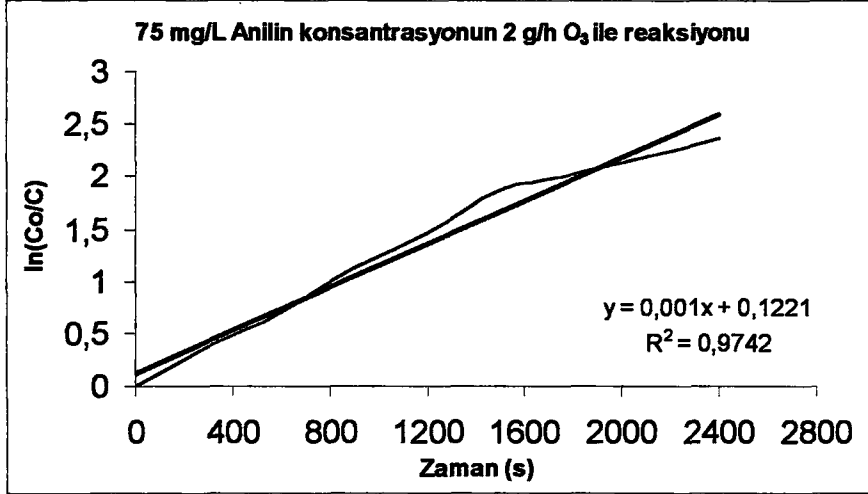
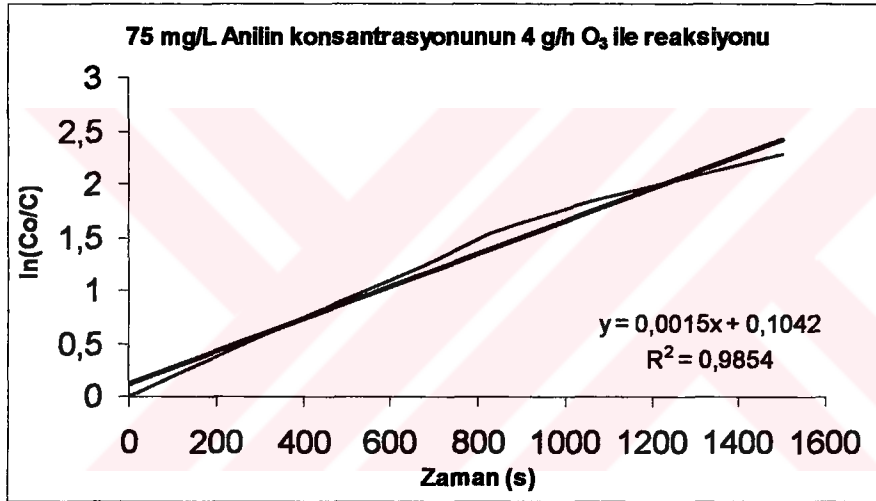
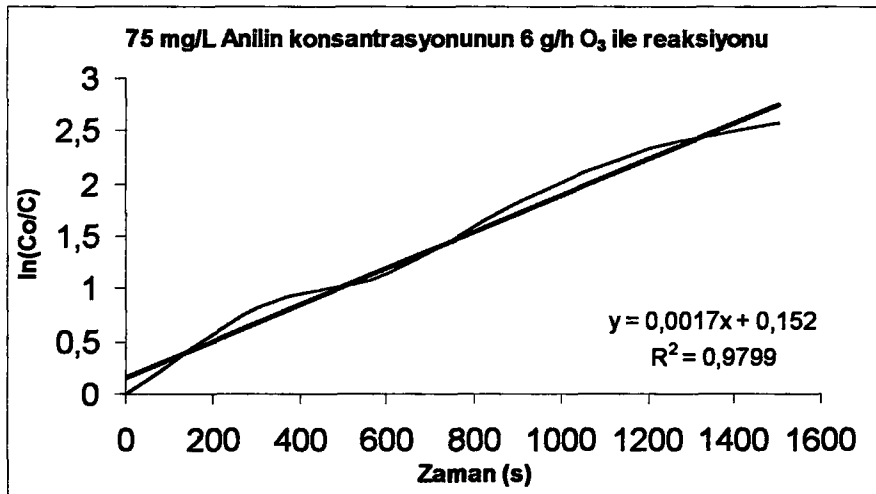
Ek 2.4 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(C_0/C)$ -zaman grafiği

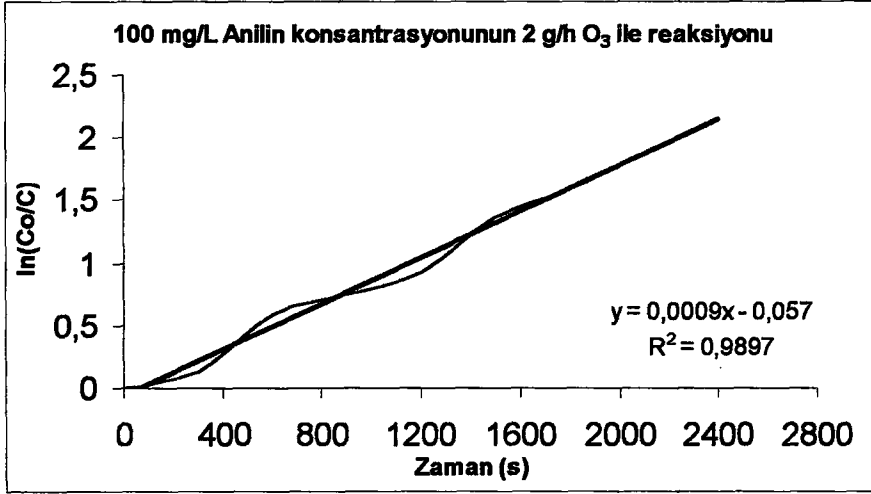
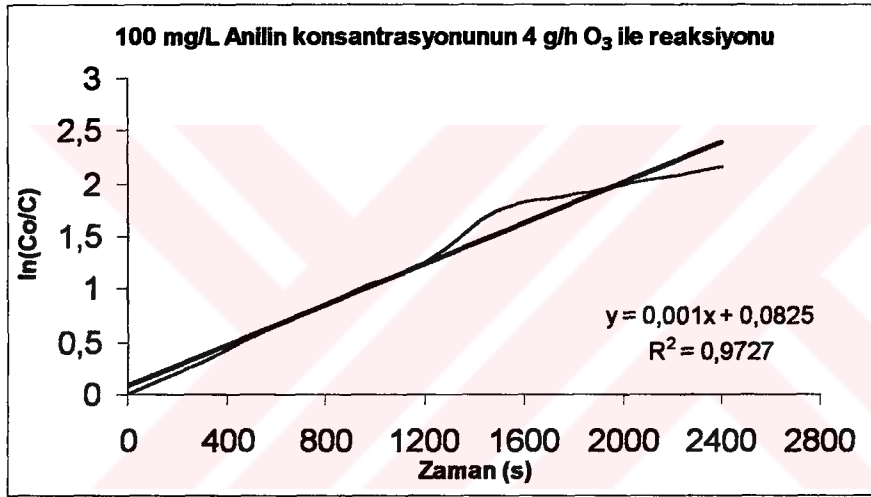
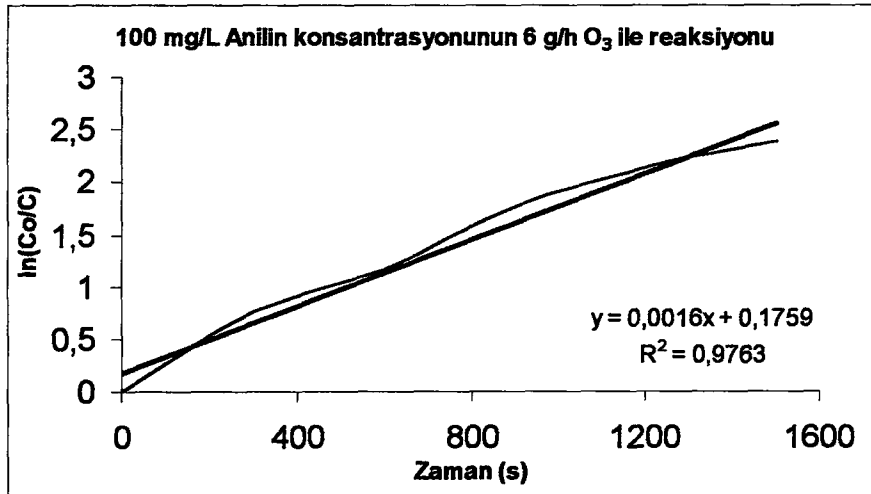


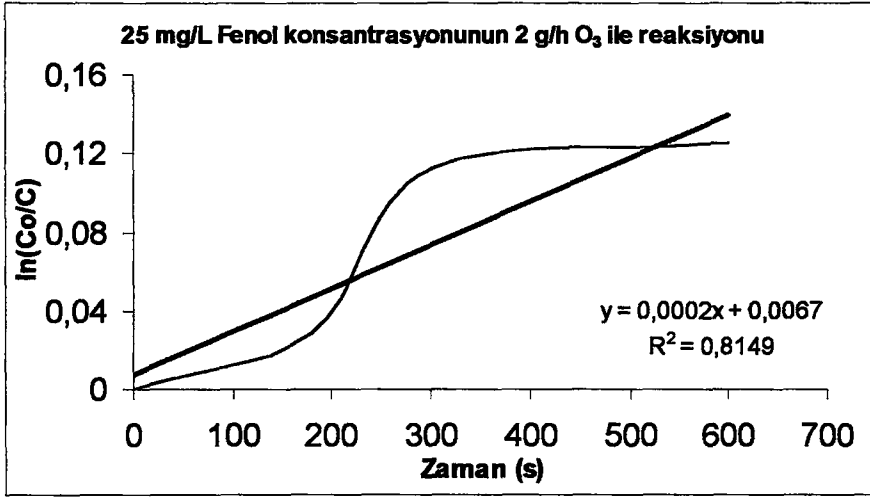
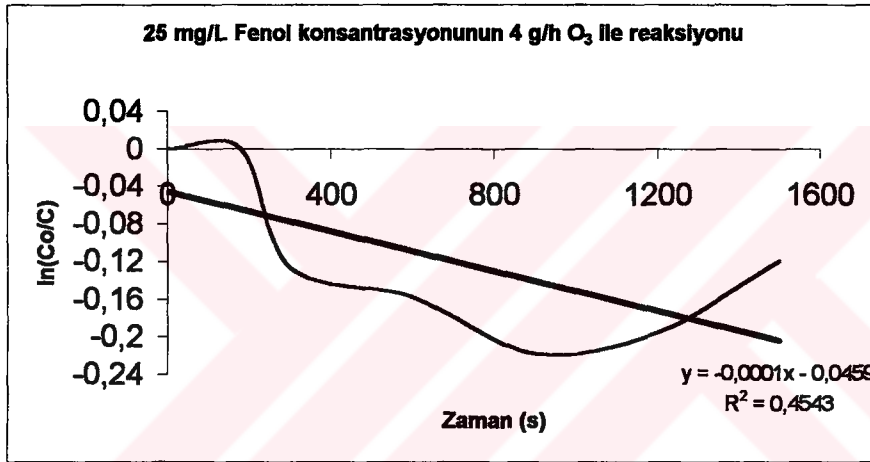
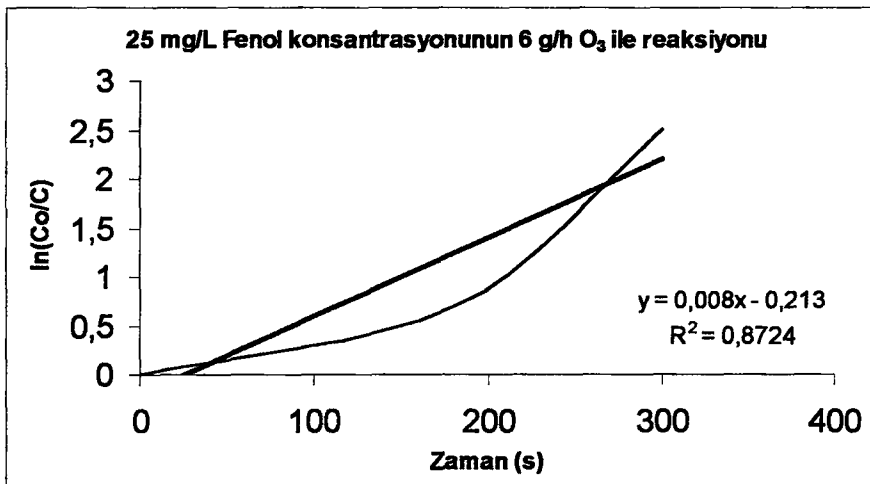
Ek 2.5 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(C_0/C)$ -zaman grafiği

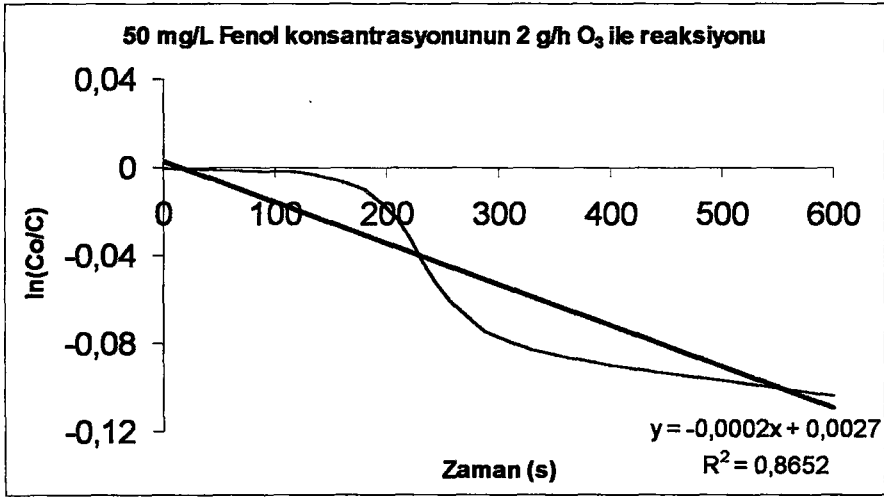
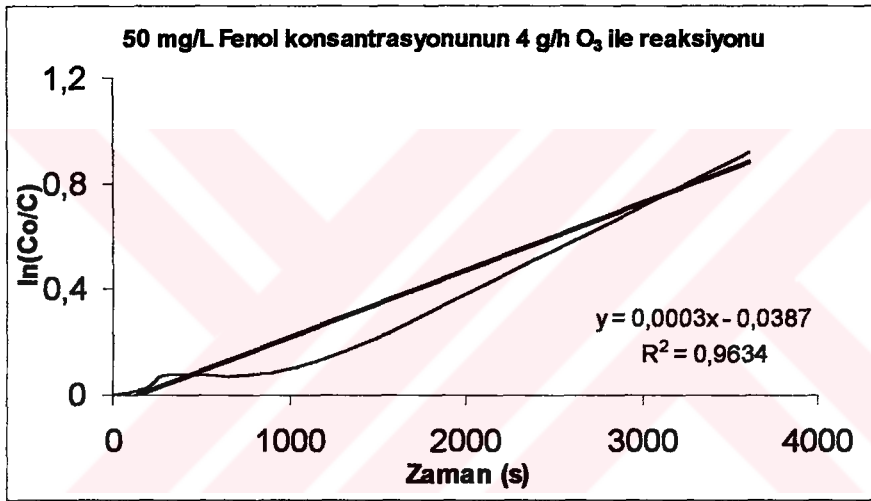
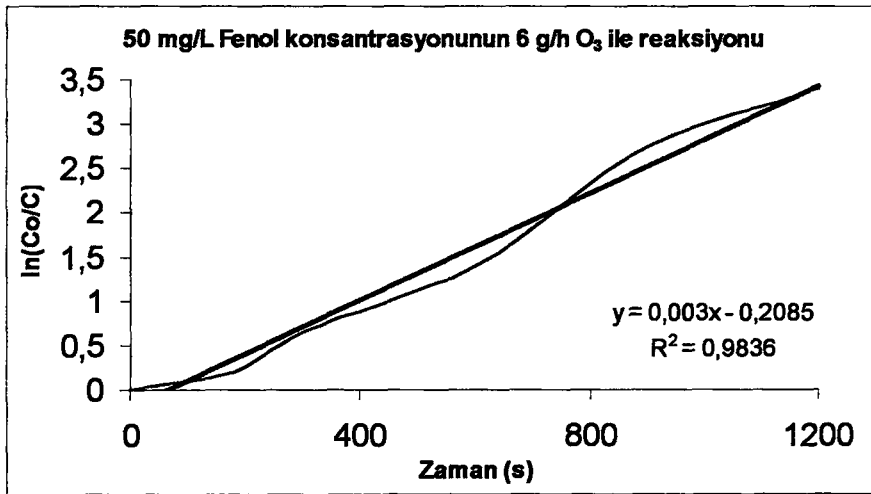


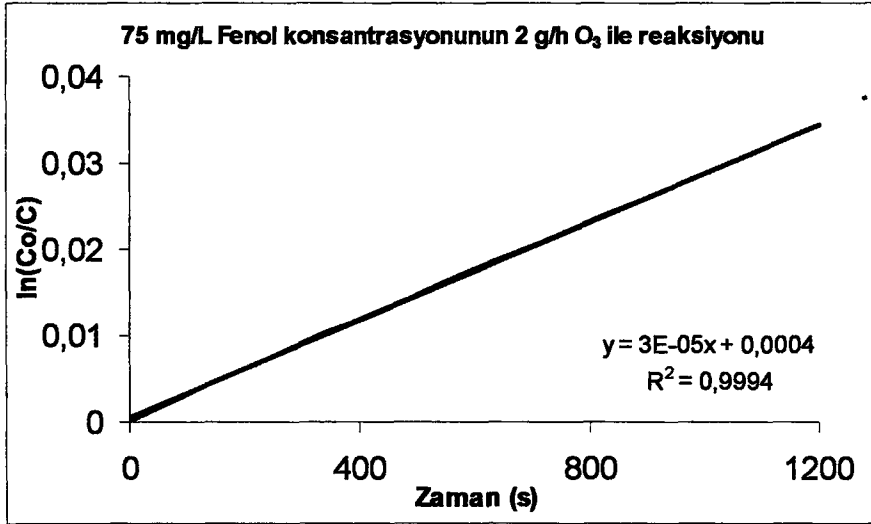
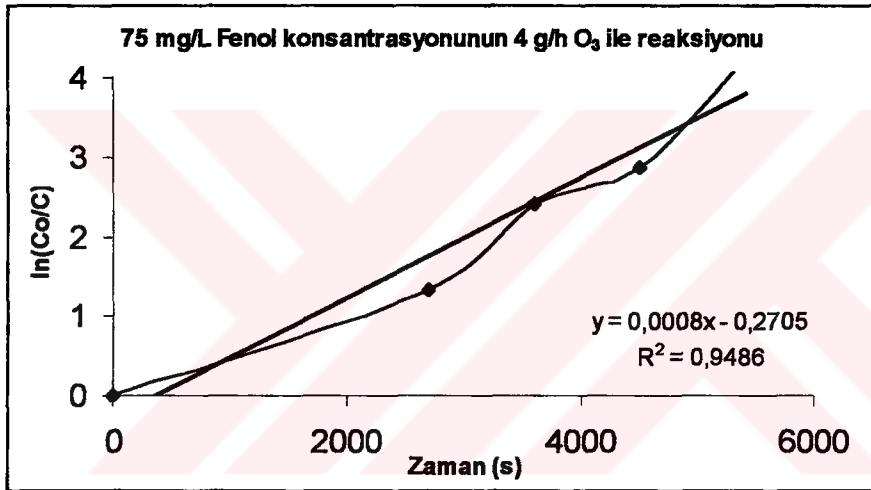
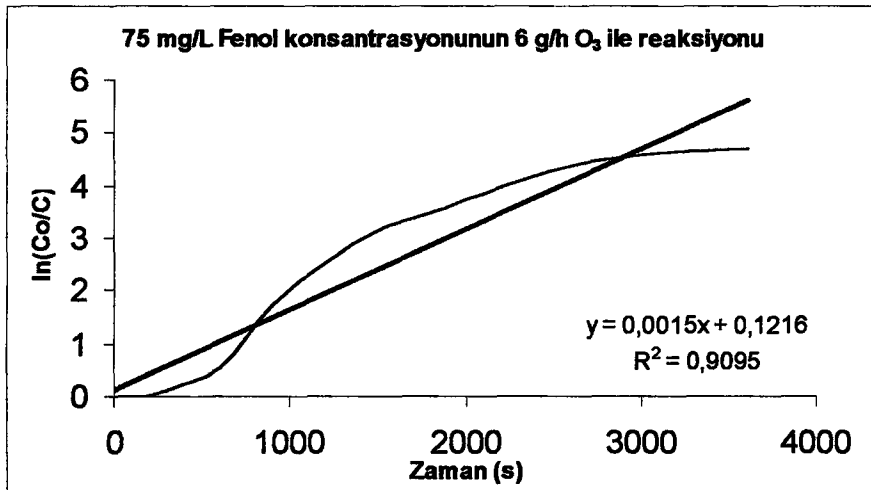
Ek 2.6 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(C_0/C)$ -zaman grafiği

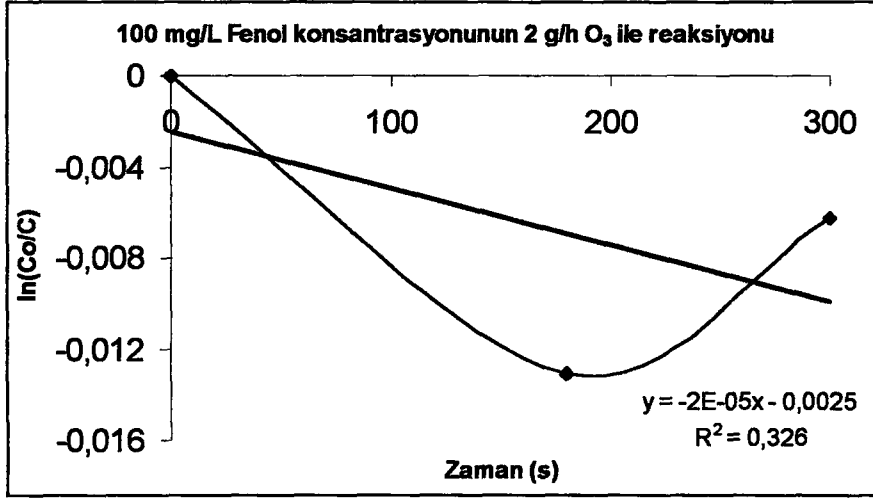
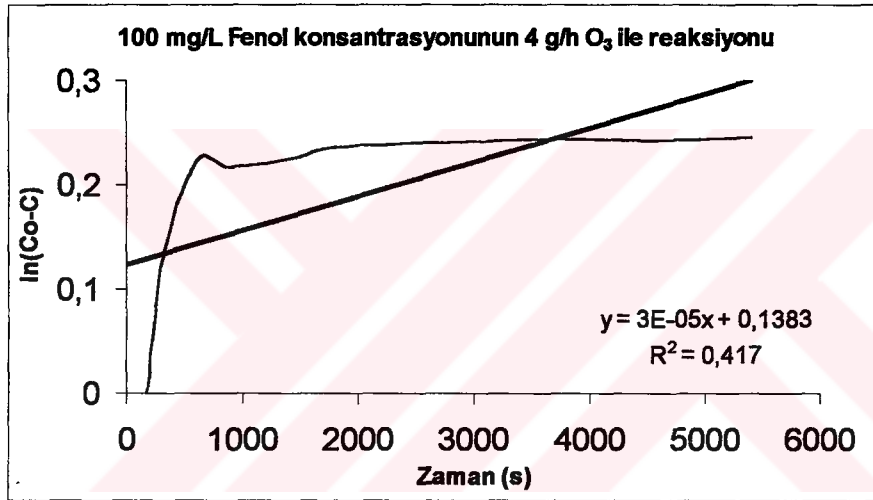
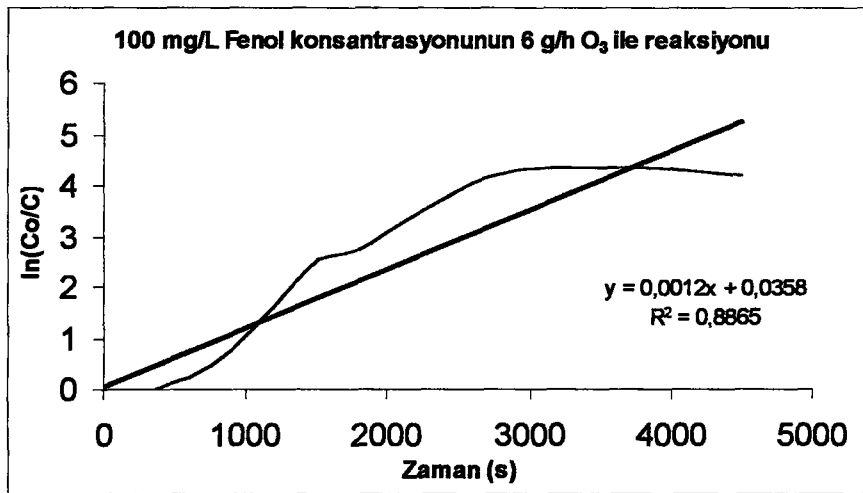
Ek 2.7 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(Co/C)$ -zaman grafiğiEk 2.8 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(Co/C)$ -zaman grafiğiEk 2.9 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(Co/C)$ -zaman grafiği

Ek 2.10 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiğiEk 2.11 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiğiEk 2.12 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiği

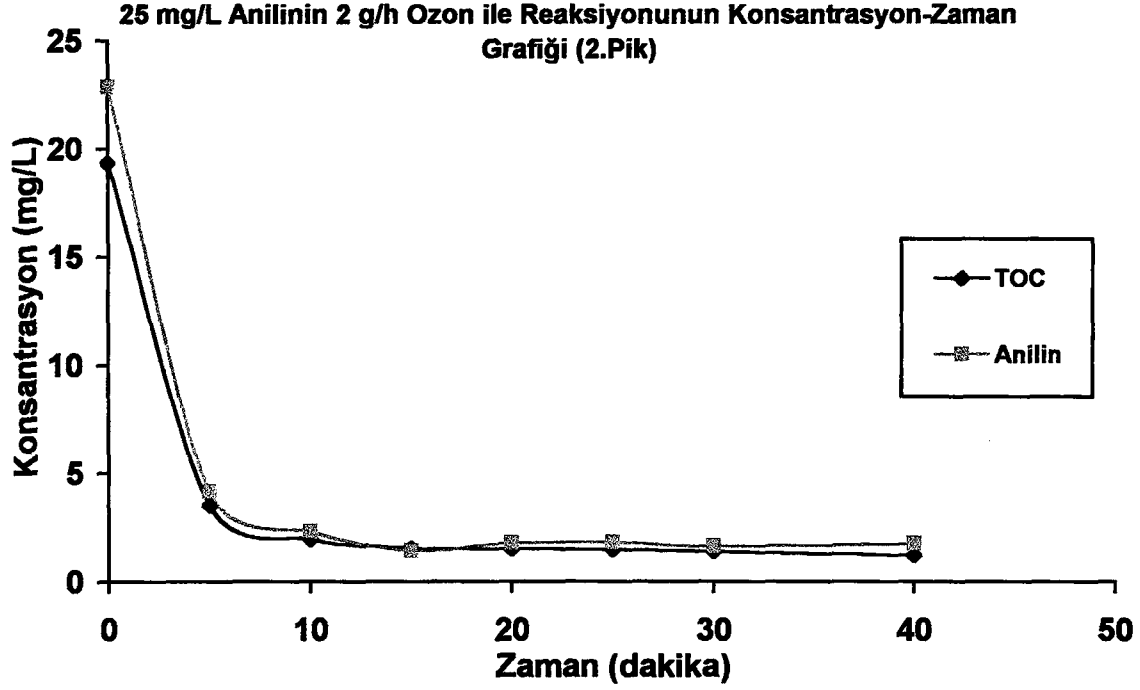
Ek 2.13 25 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(Co/C)$ -zaman grafiğiEk 2.14 25 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(Co/C)$ -zaman grafiğiEk 2.15 25 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun $\ln(Co/C)$ -zaman grafiği

Ek 2.16 50 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiğiEk 2.17 50 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiğiEk 2.18 50 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiği

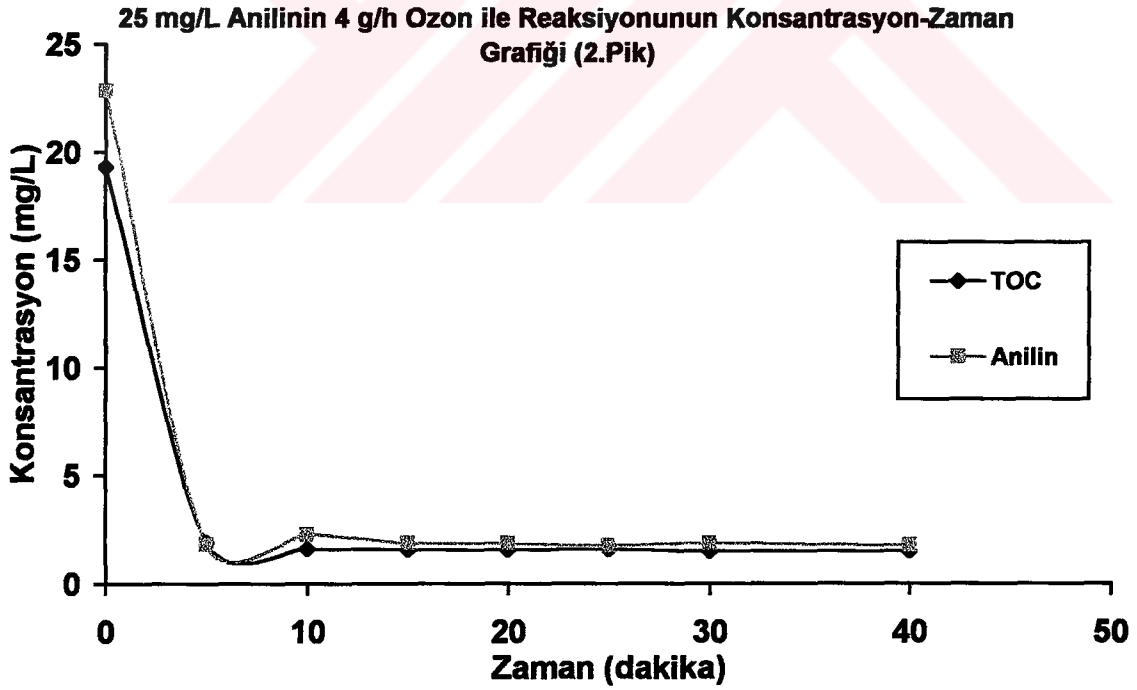
Ek 2.19 75 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiğiEk 2.20 75 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiğiEk 2.21 75 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiği

Ek 2.22 100 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiğiEk 2.23 100 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiğiEk 2.24 100 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonunun ln(Co/C)-zaman grafiği

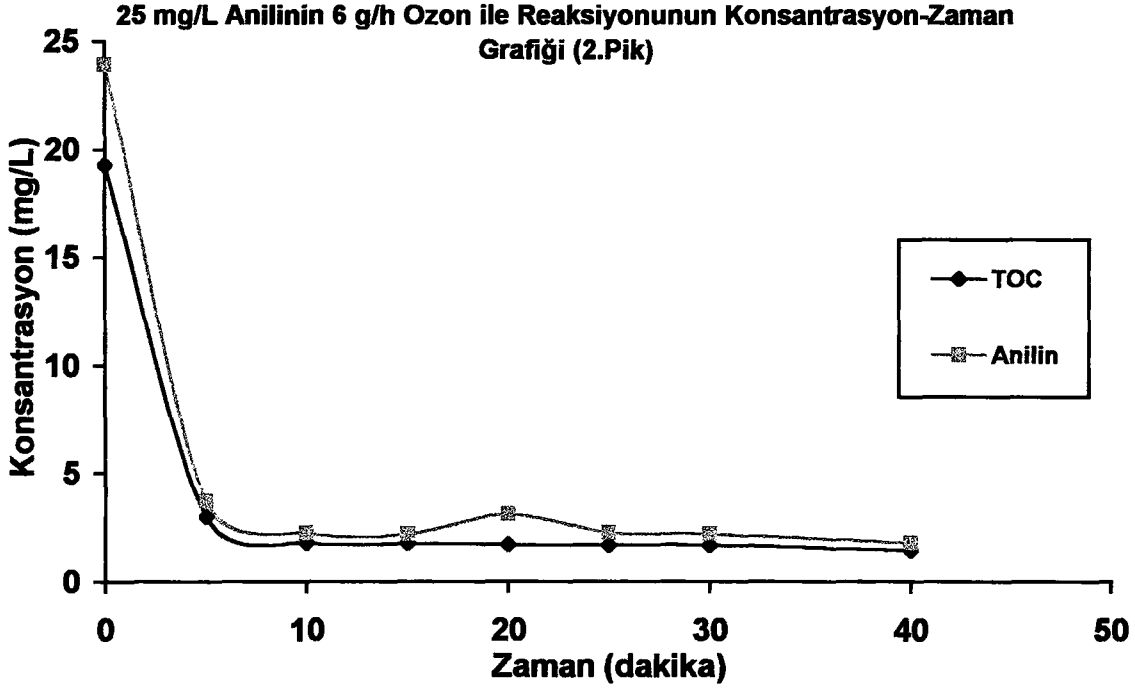
**Ek 3 : Anilin ve Fenolun Karşılaştırmalı
Konsantrasyon/TOC-Zaman Grafikleri**



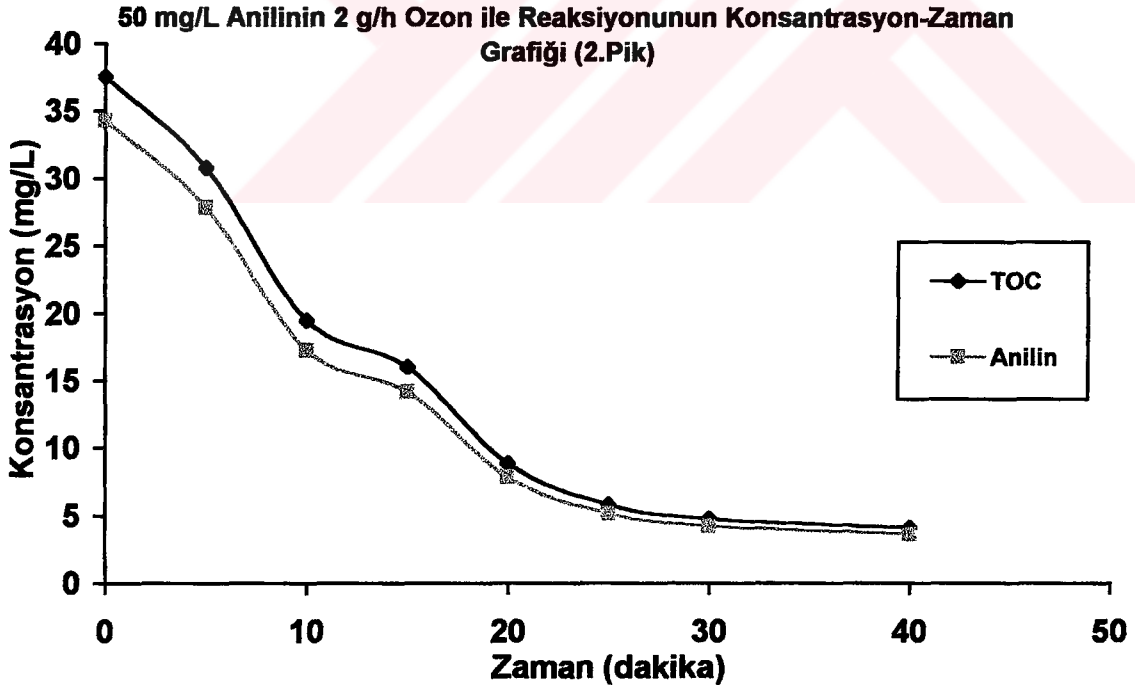
Ek 3.1 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



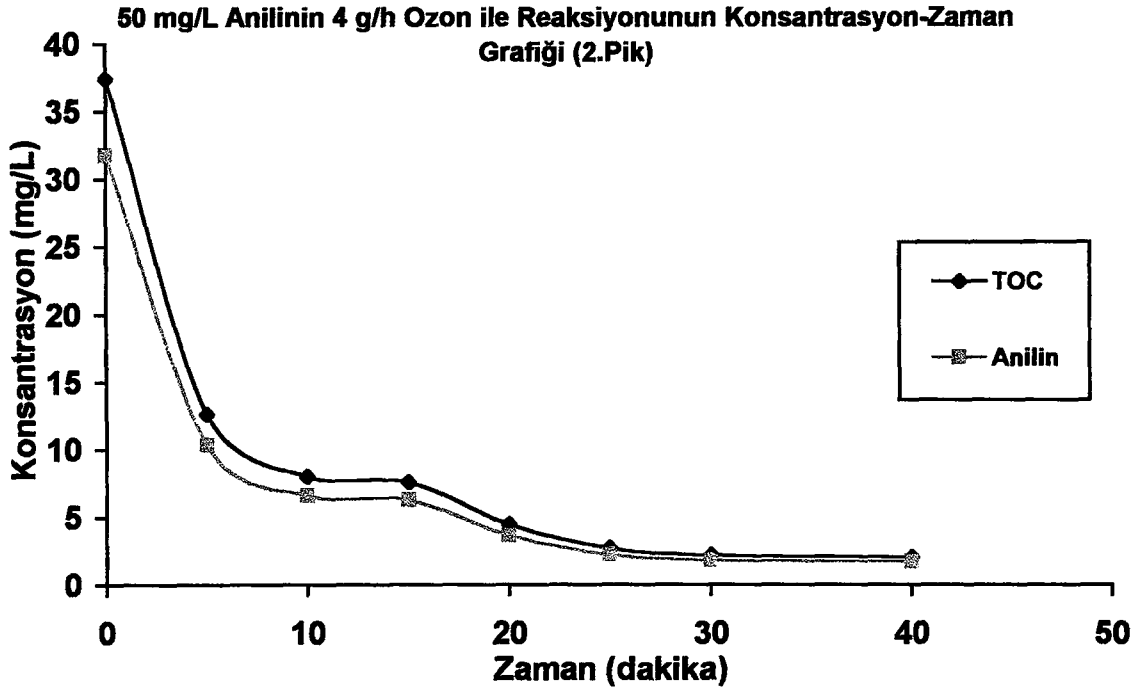
Ek 3.2 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



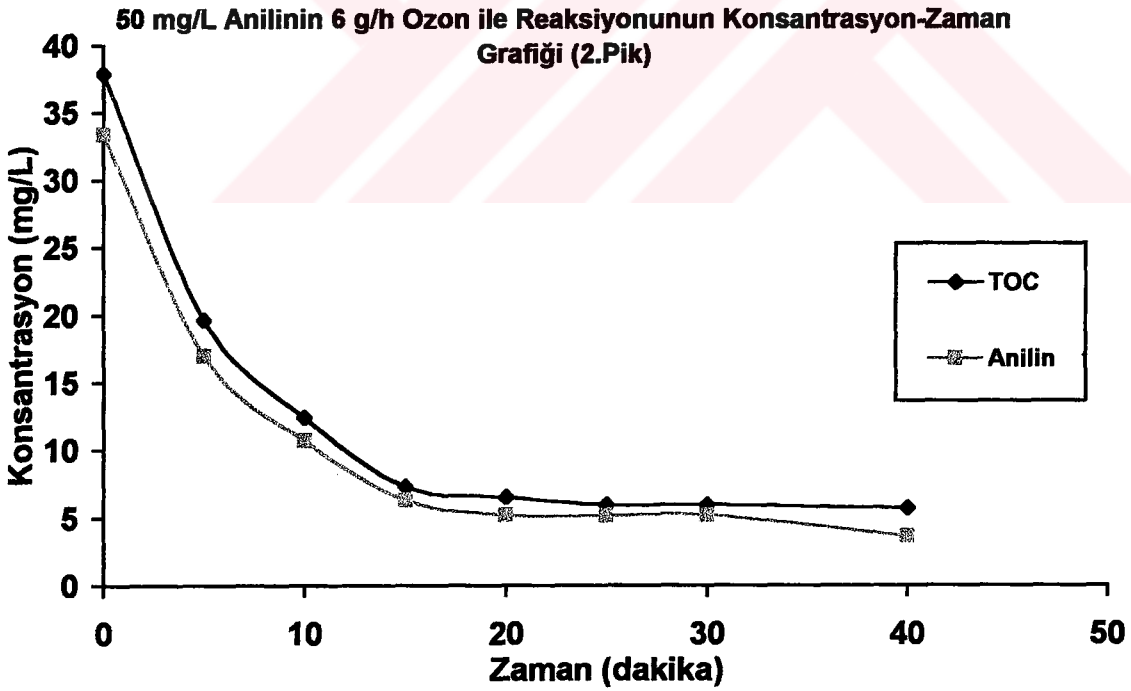
Ek 3.3 25 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



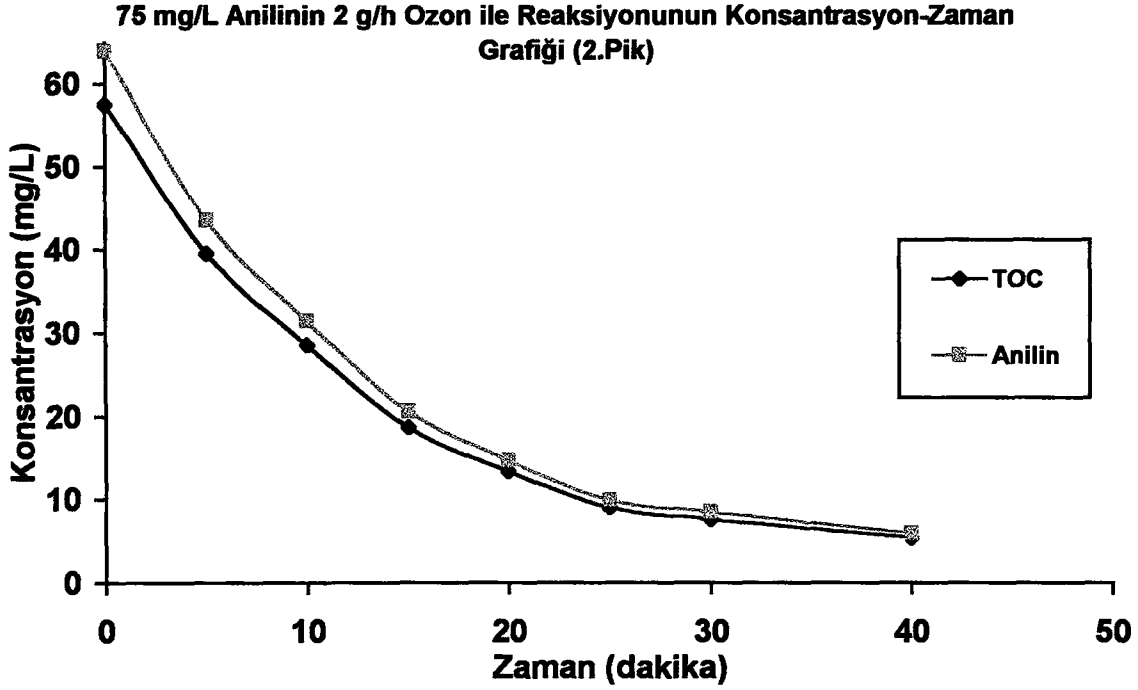
Ek 3.4 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



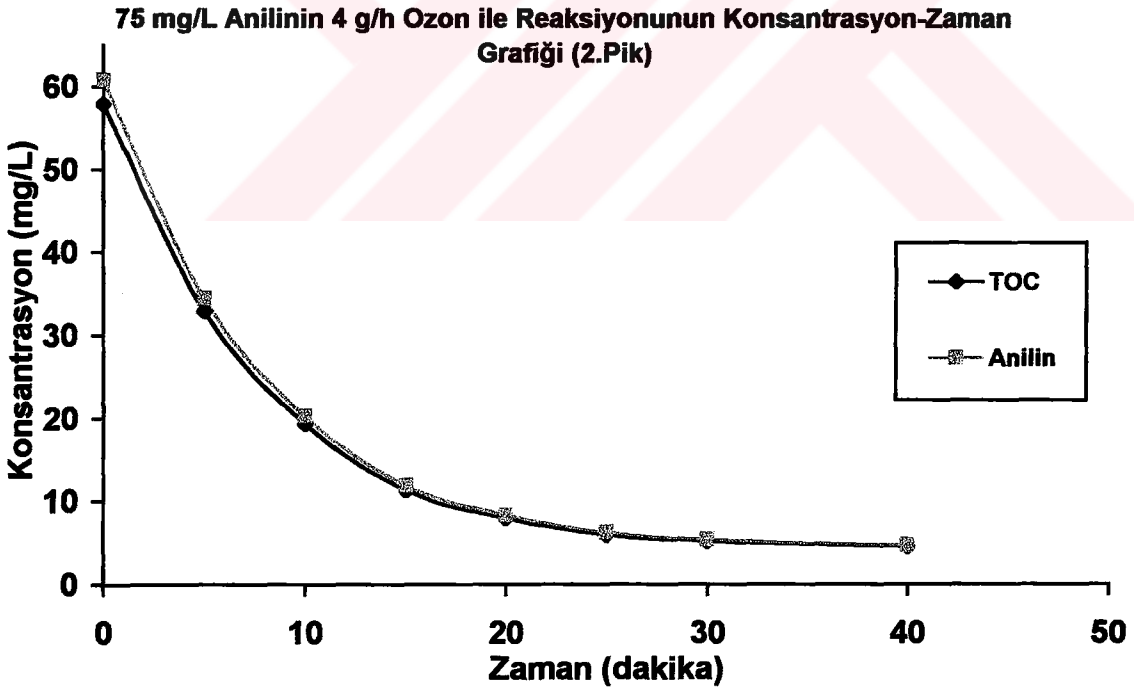
Ek 3.5 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



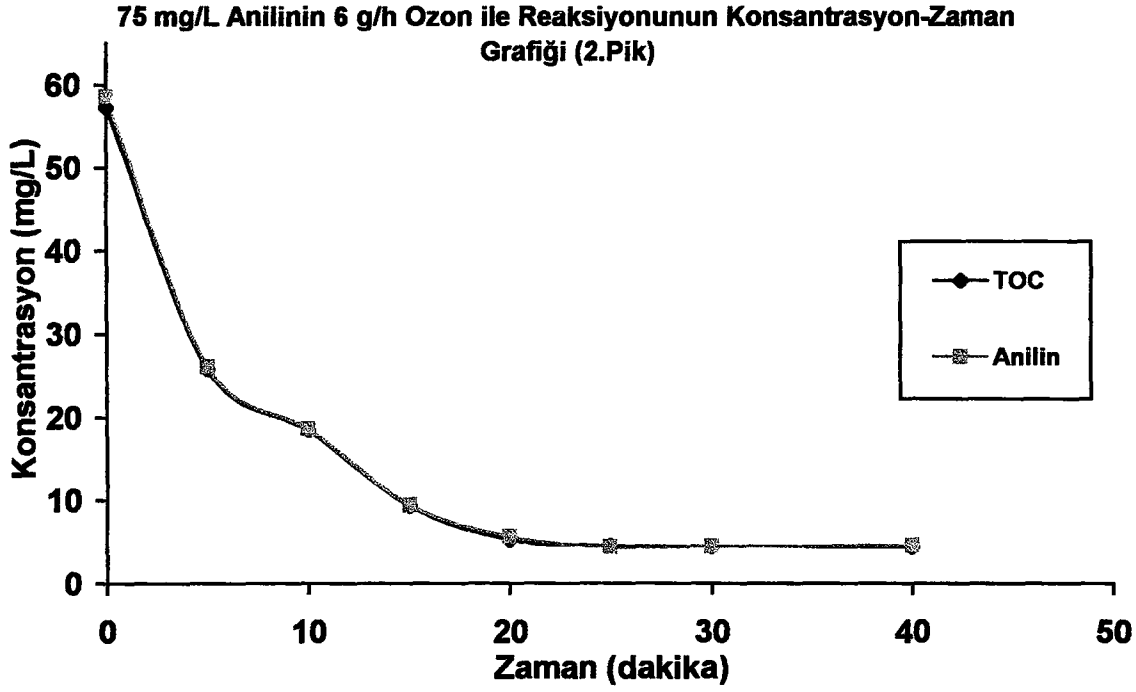
Ek 3.6 50 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



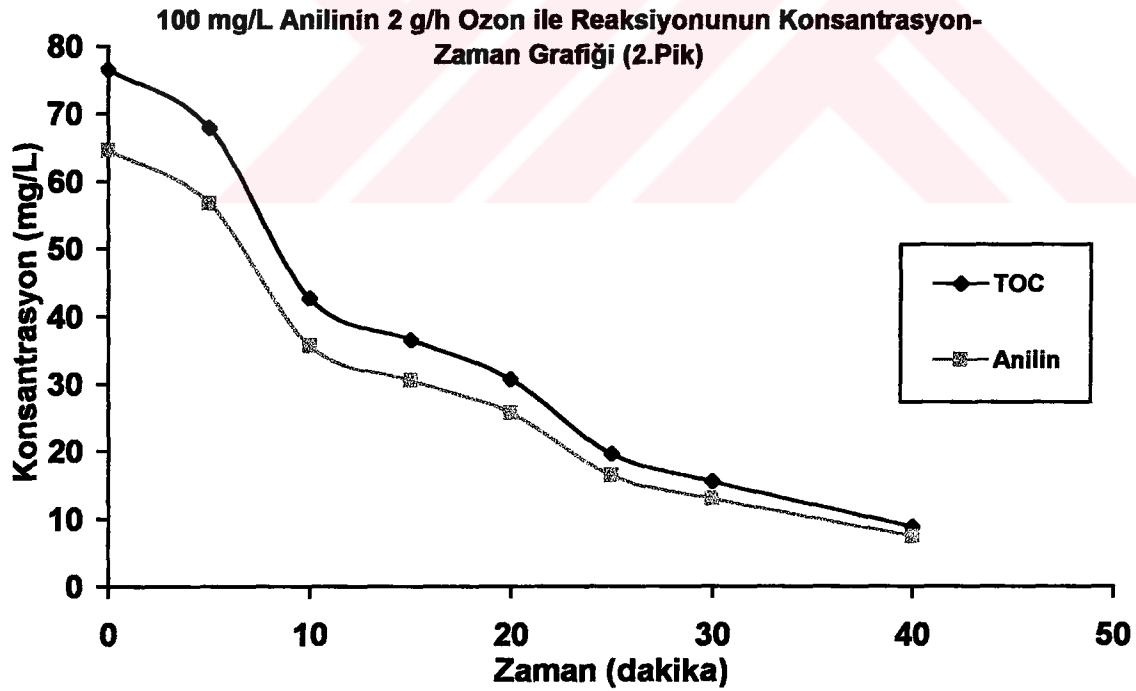
Ek 3.7 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



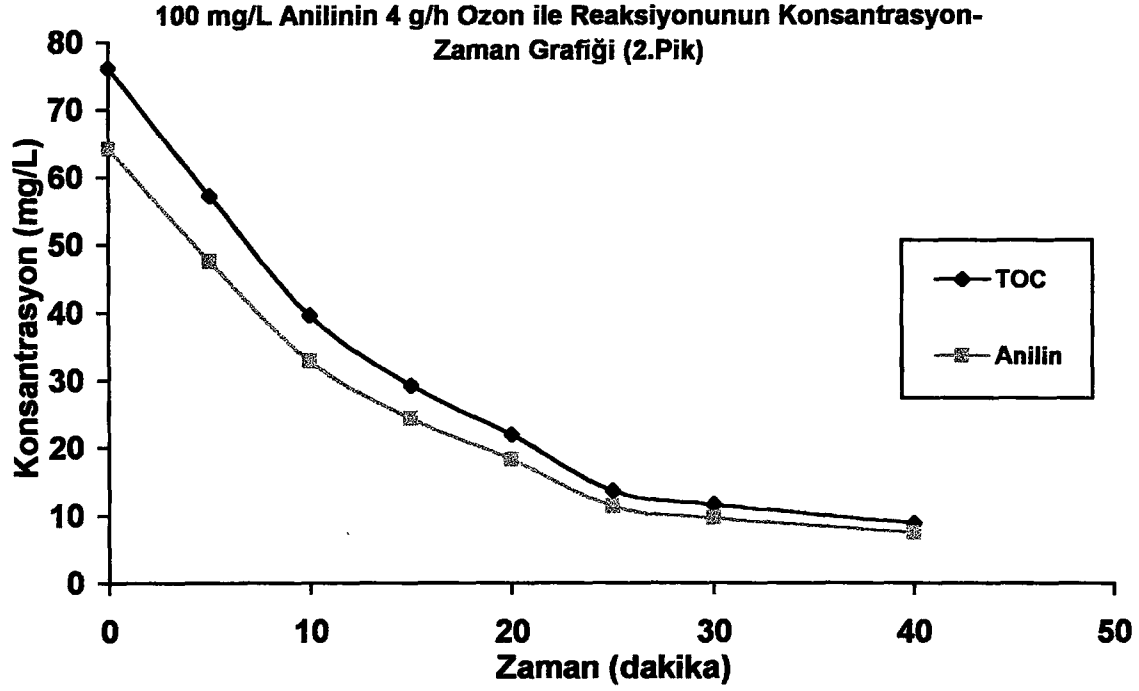
Ek 3.8 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



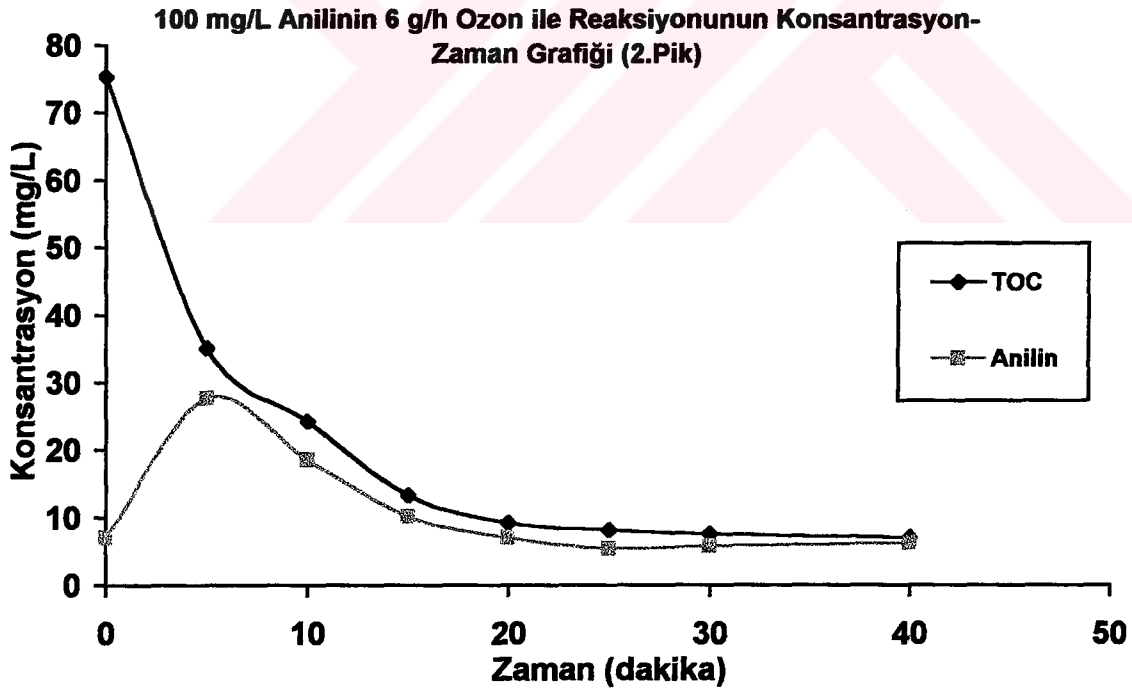
Ek 3.9 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



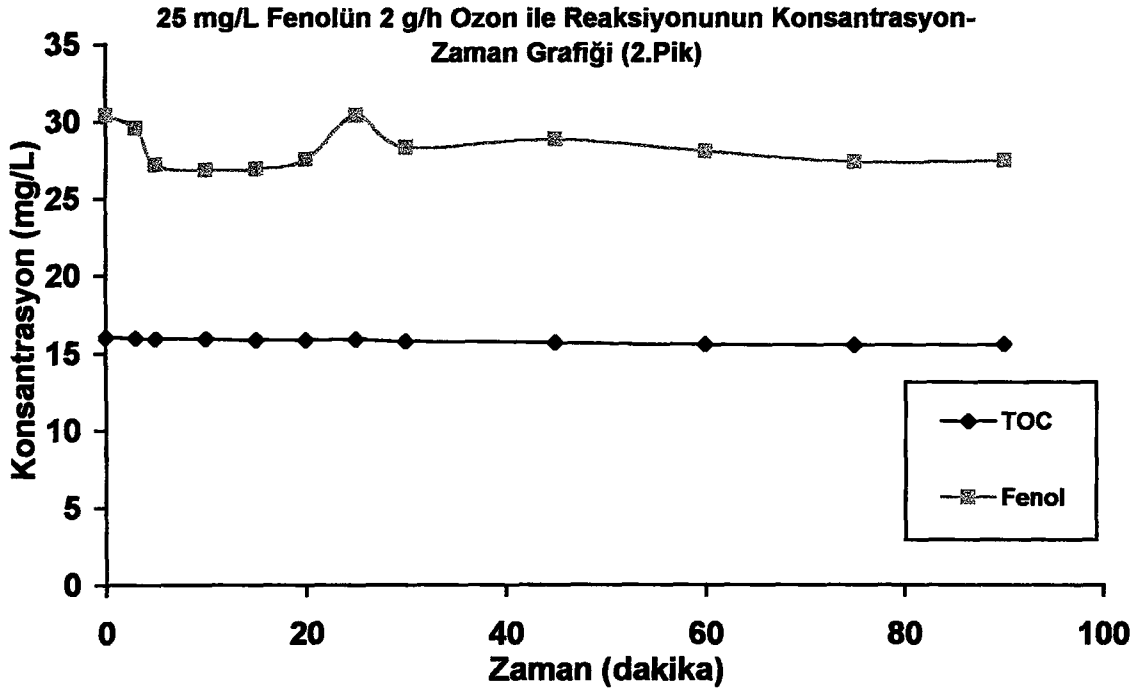
Ek 3.10 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



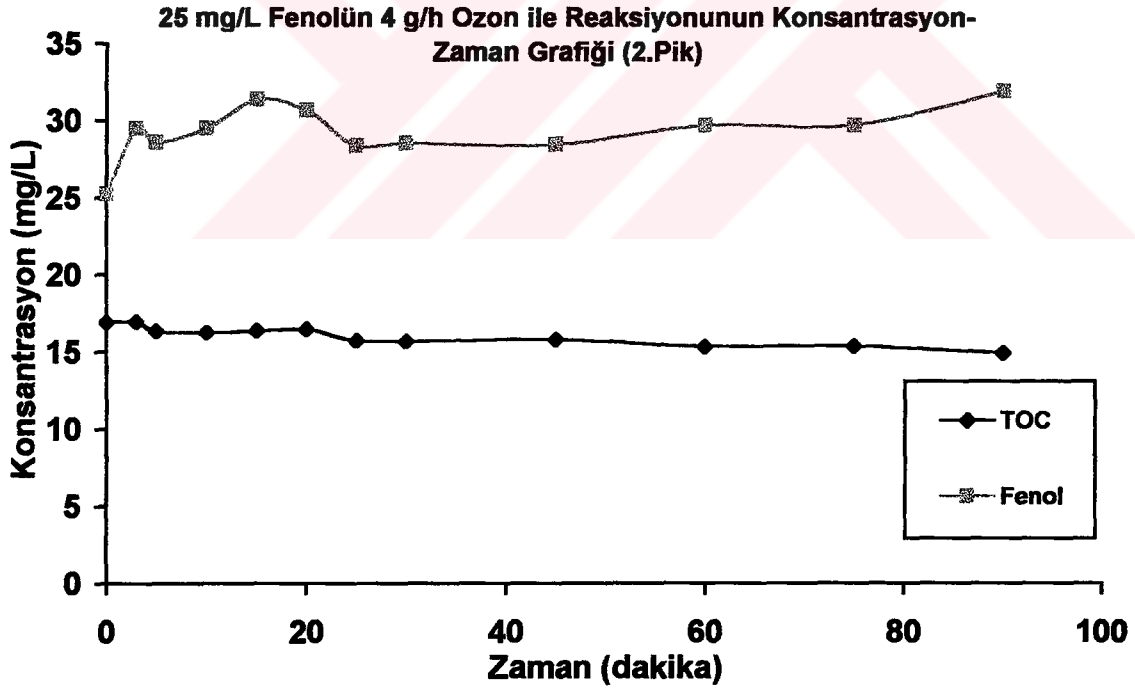
Ek 3.11 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



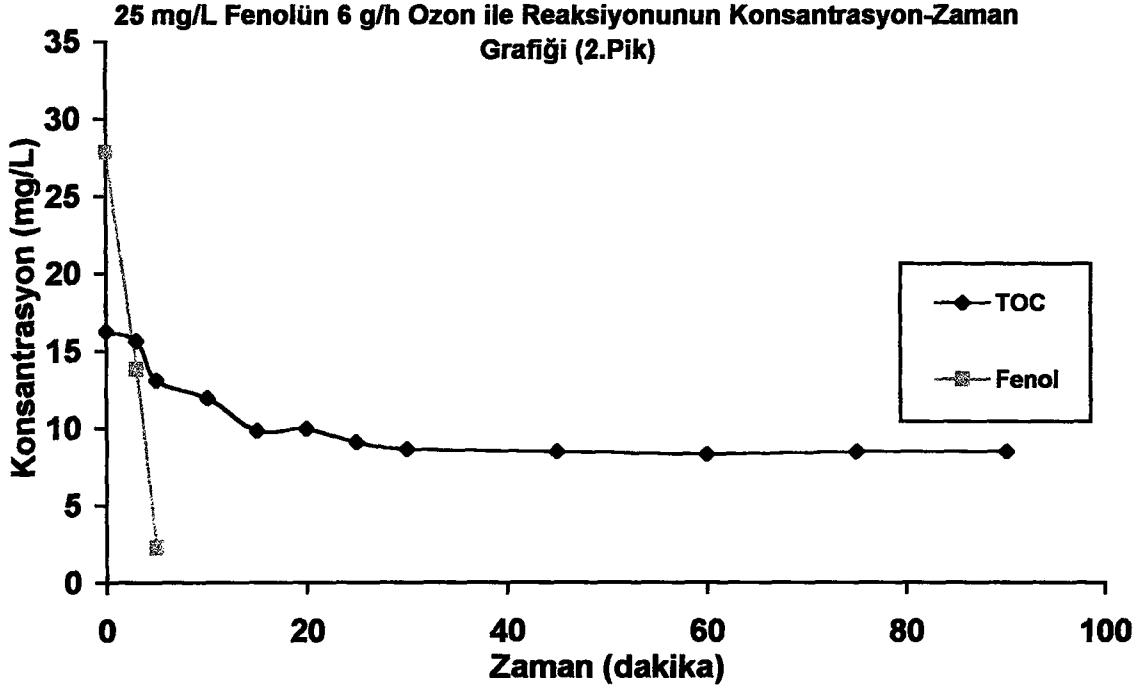
Ek 3.12 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (230 nm)



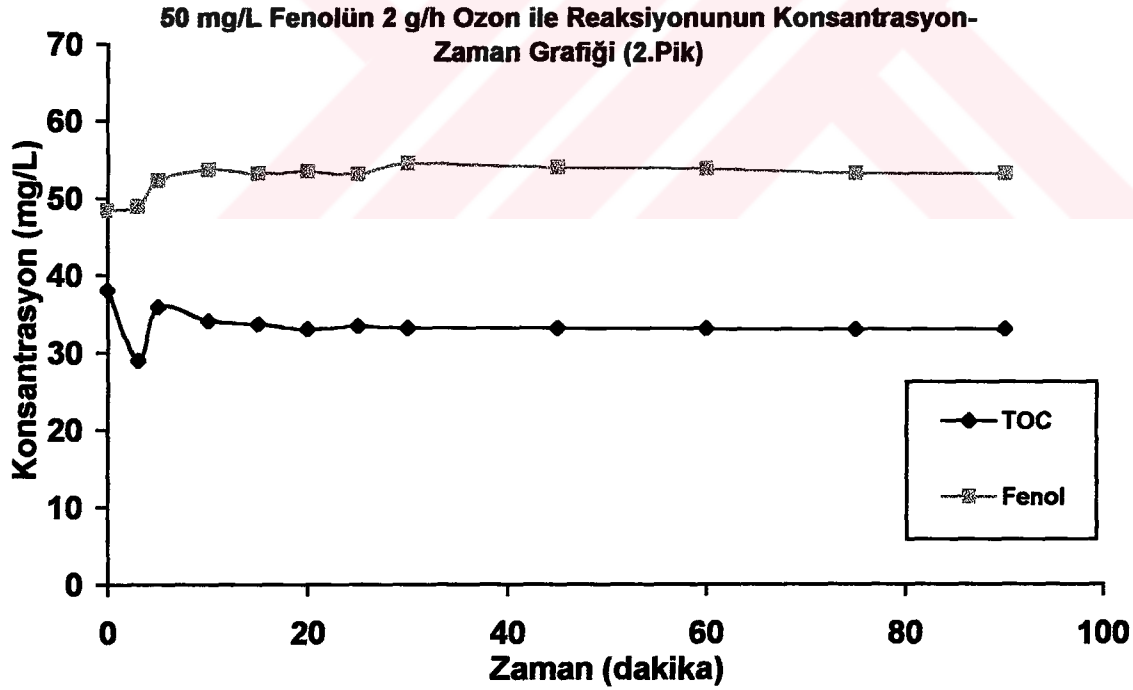
Ek 3.13 25 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



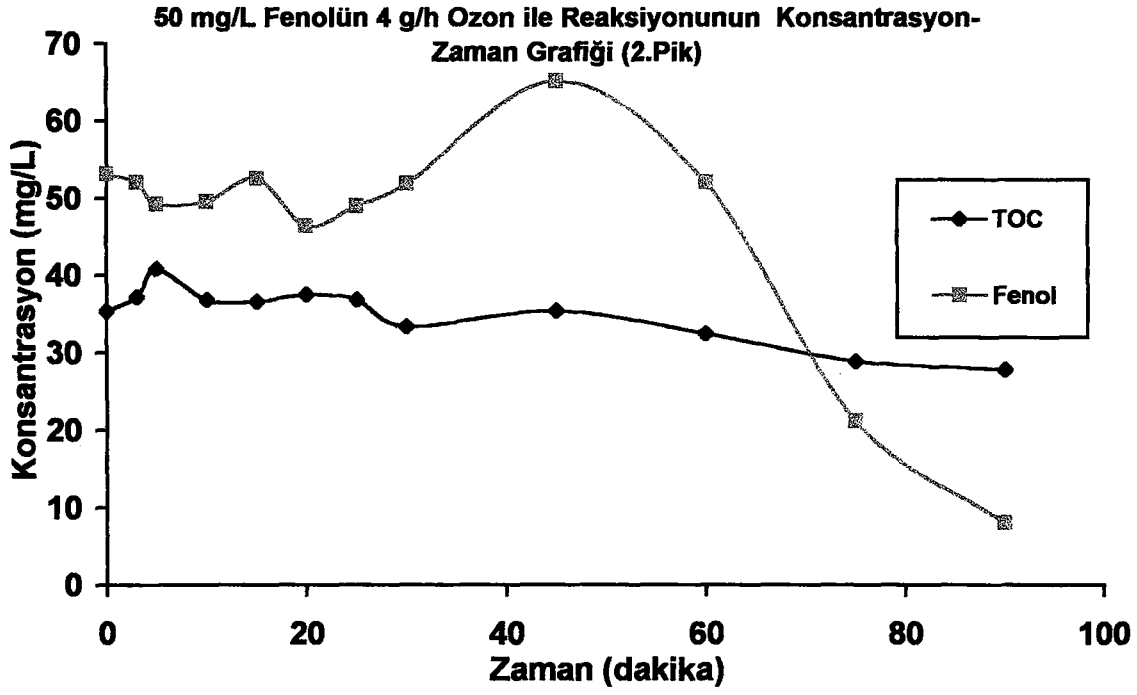
Ek 3.14 25 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



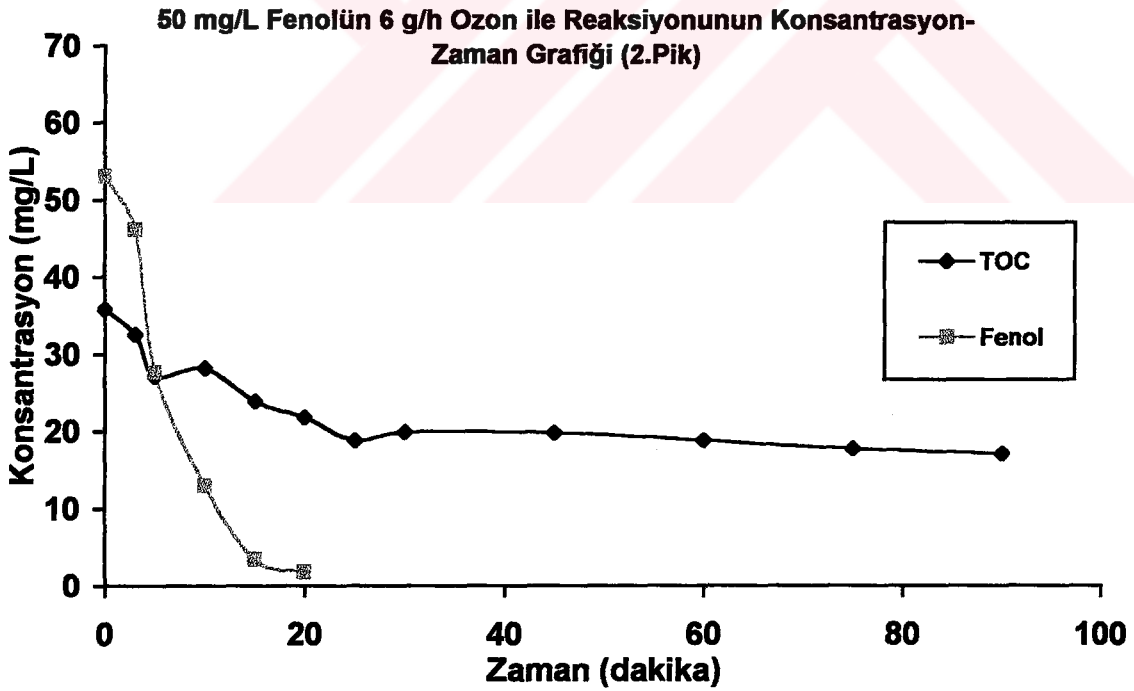
Ek 3.15 25 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



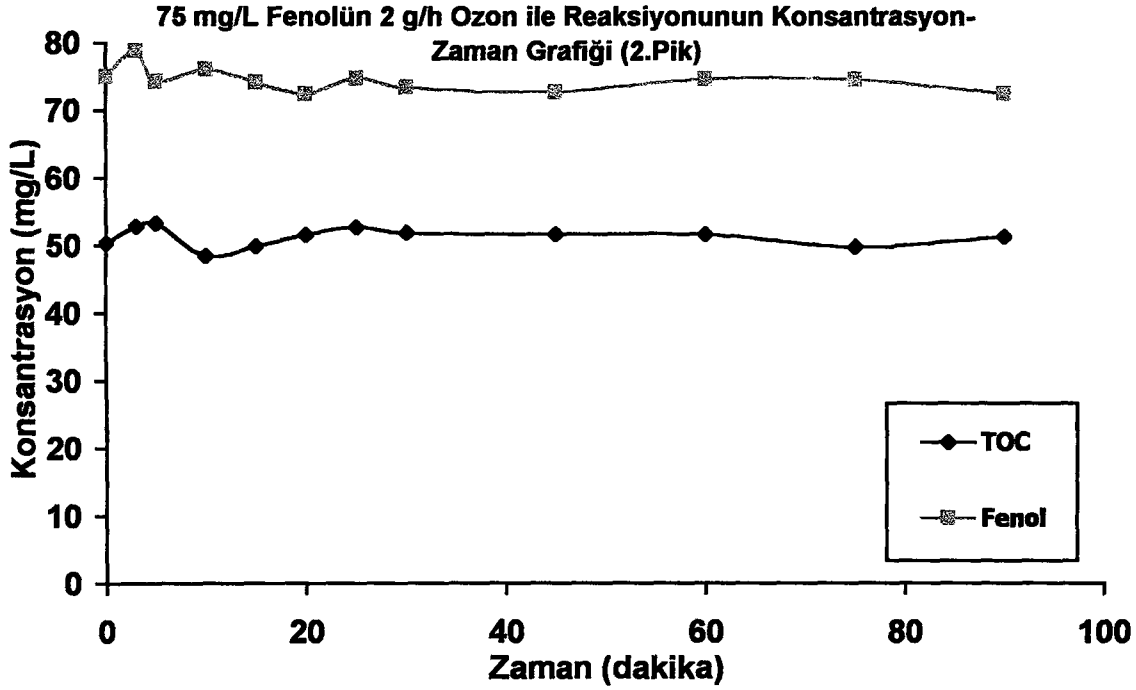
Ek 3.16 50 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



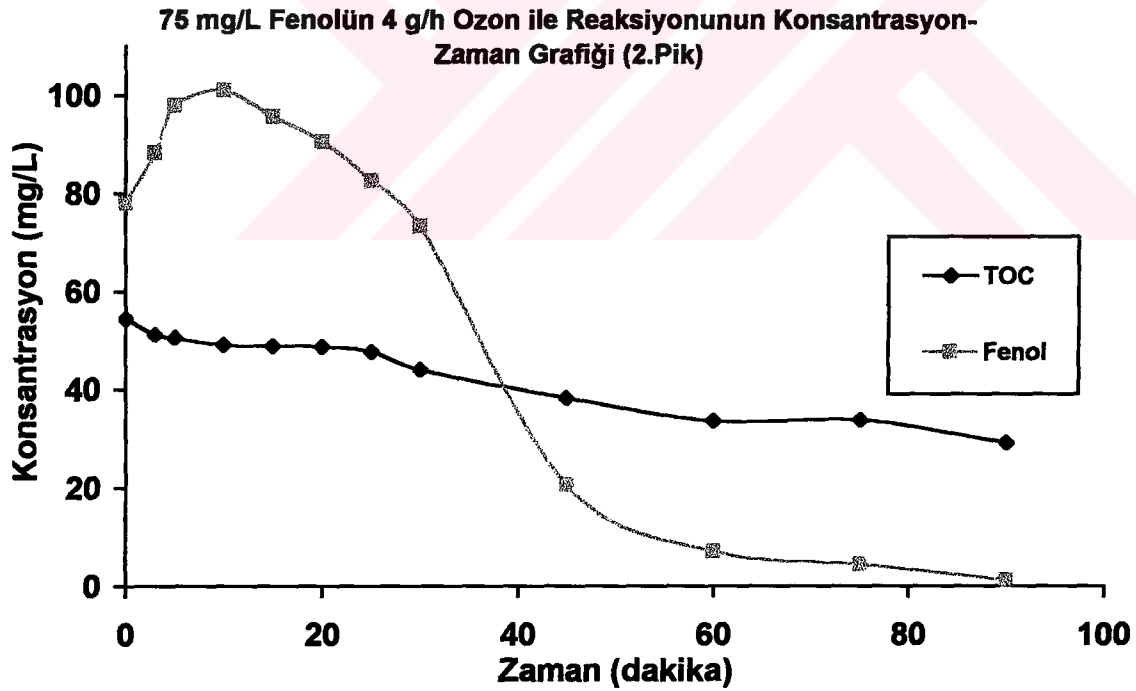
Ek 3.17 50 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



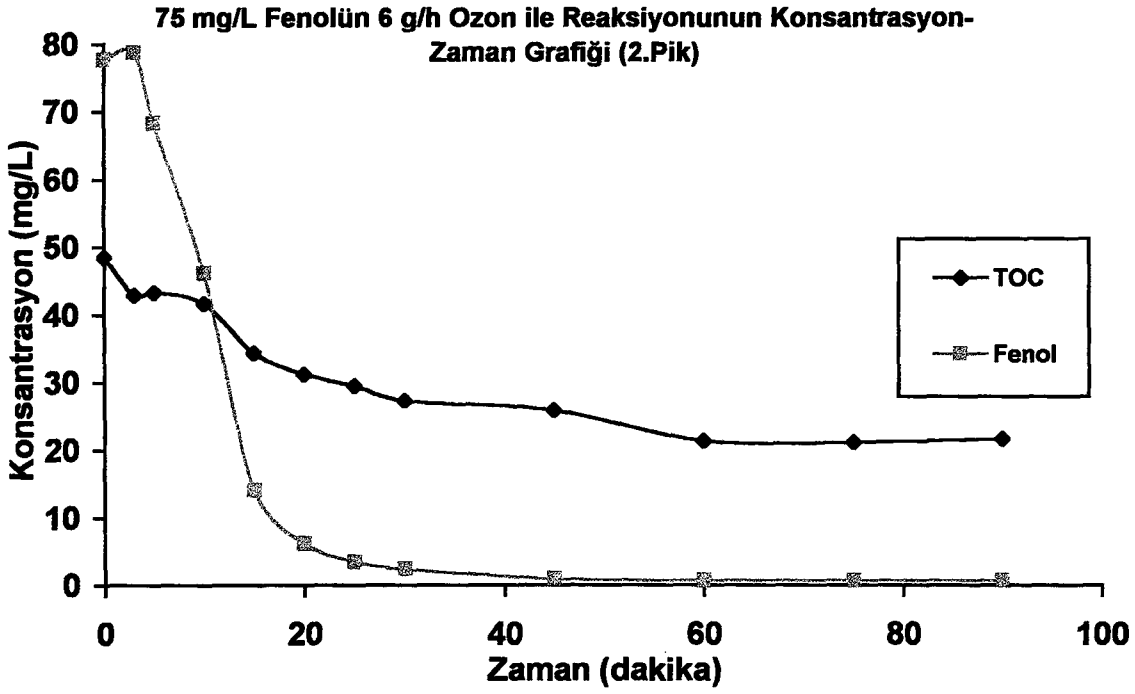
Ek 3.18 50 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



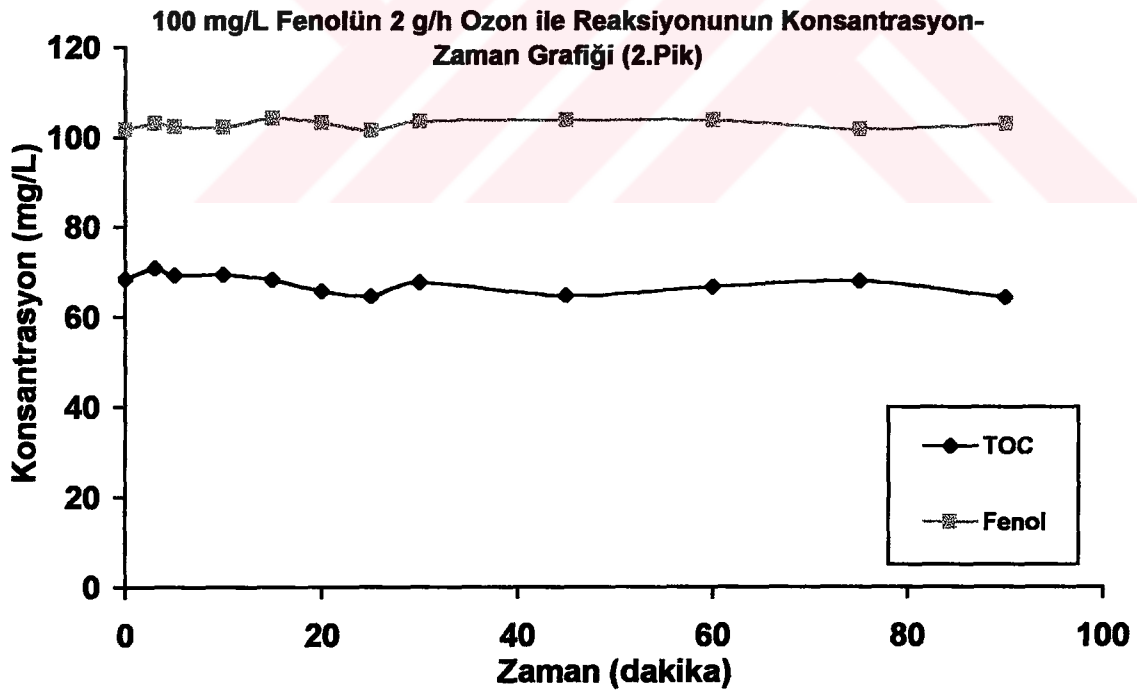
Ek 3.19 75 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



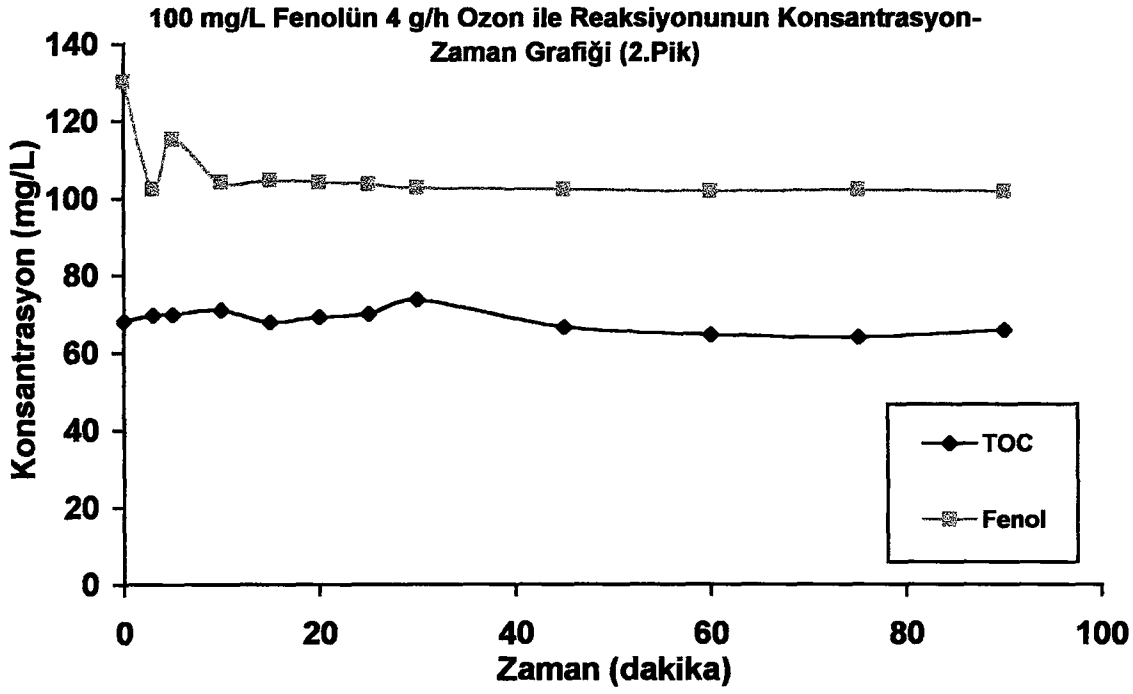
Ek 3.20 75 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



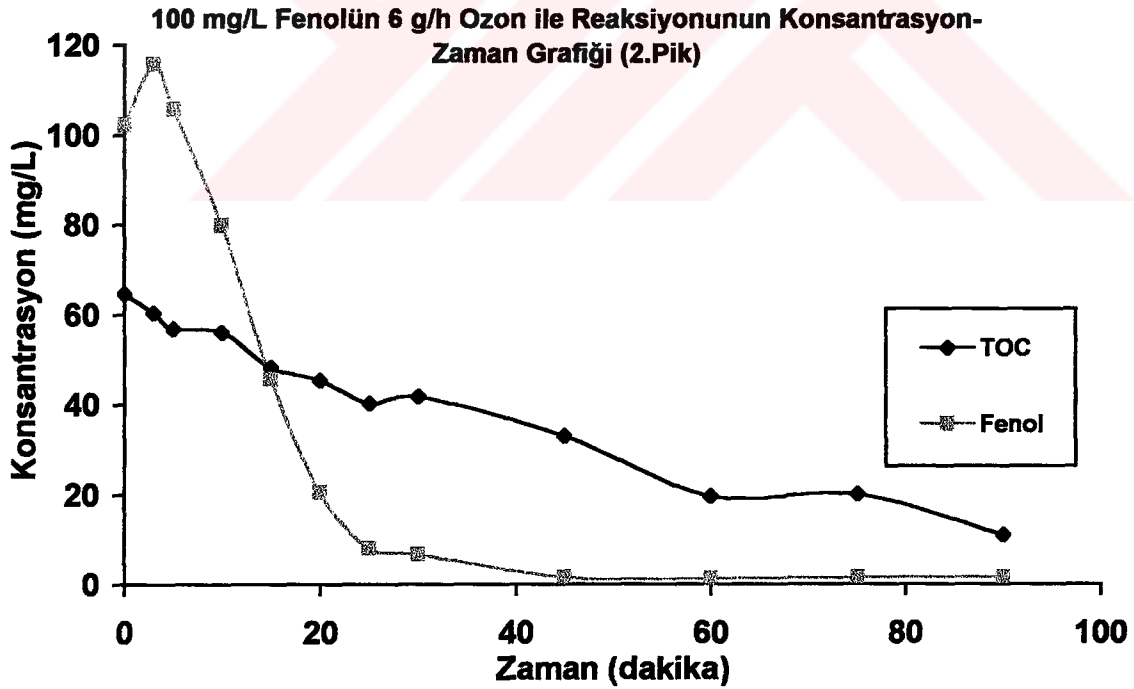
Ek 3.21 75 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



Ek 3.22 100 mg/L Fenol konsantrasyonunun 2 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)



Ek 3.23 100 mg/L Fenol konsantrasyonunun 4 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)

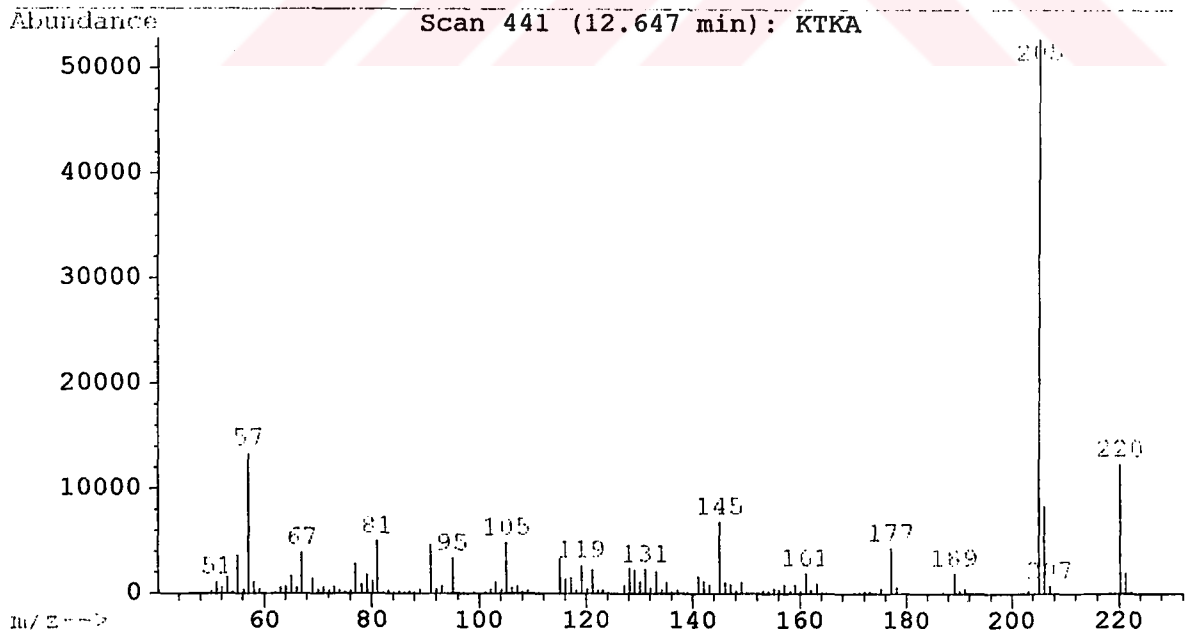
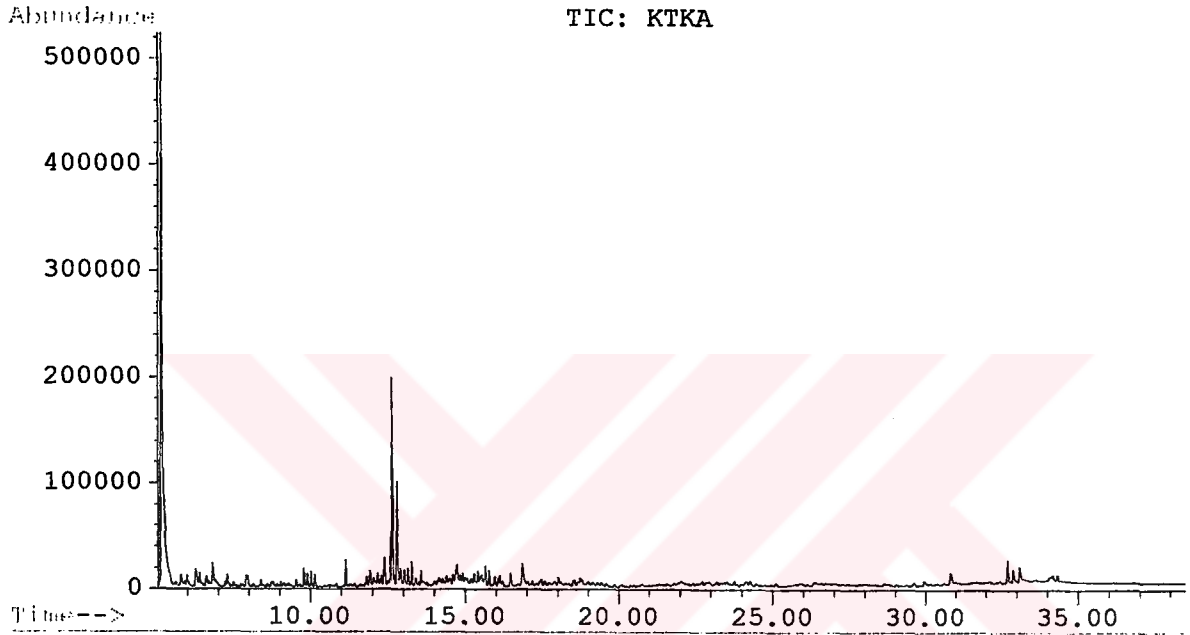


Ek 3.24 100 mg/L Fenol konsantrasyonunun 6 g/h ozon ile reaksiyonunun konsantrasyon-zaman grafiği (260 nm)

Ek 4 : GC/MS Spektrumları

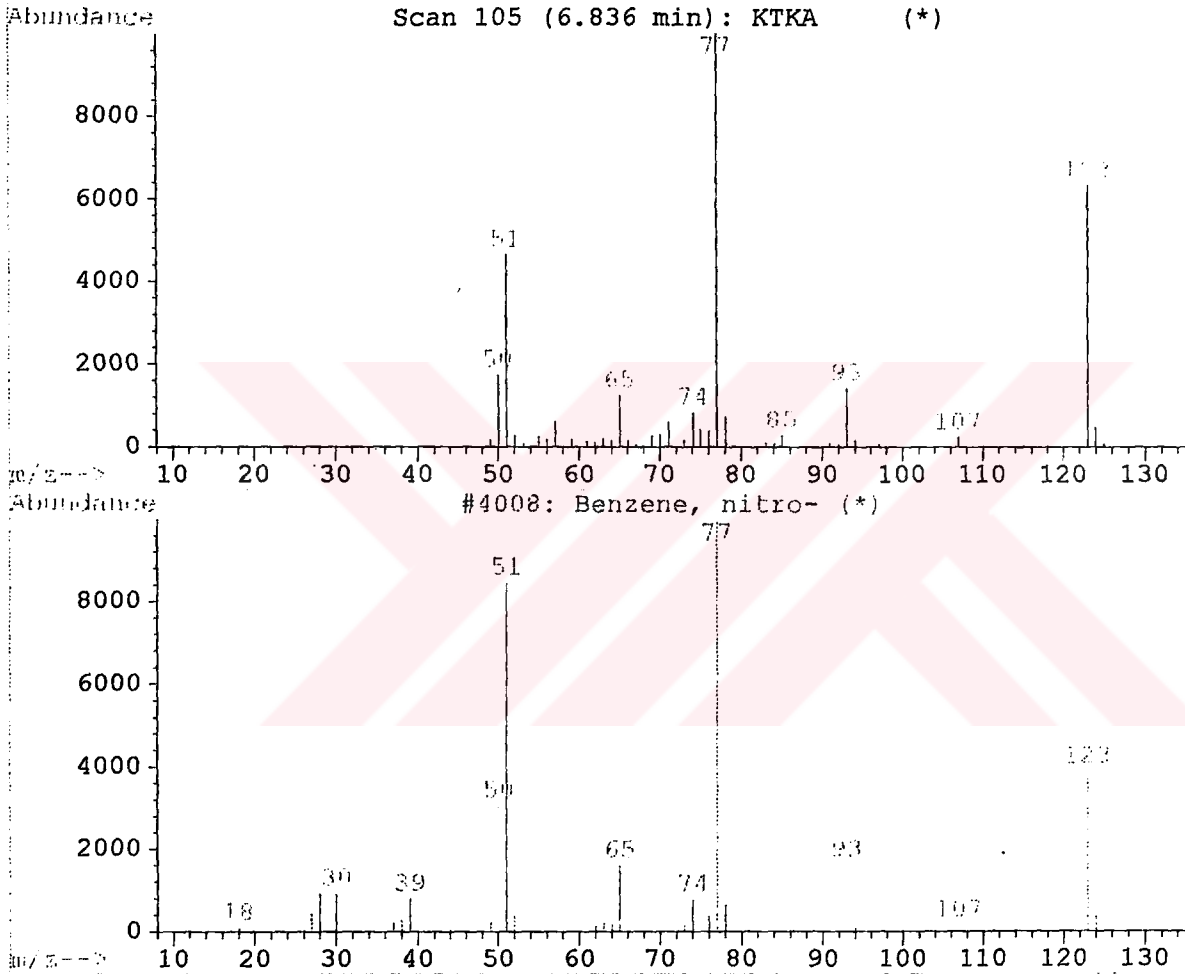


File : C:\HPCHEM\1\DATA\KTKA
Operator : oktay
Acquired : 20 Mar 97 2:42 pm using AcqMethod EKOLOR
Instrument : 5972-inst
Sample Name: ktka
Misc Info : analysis
Vial Number: 2



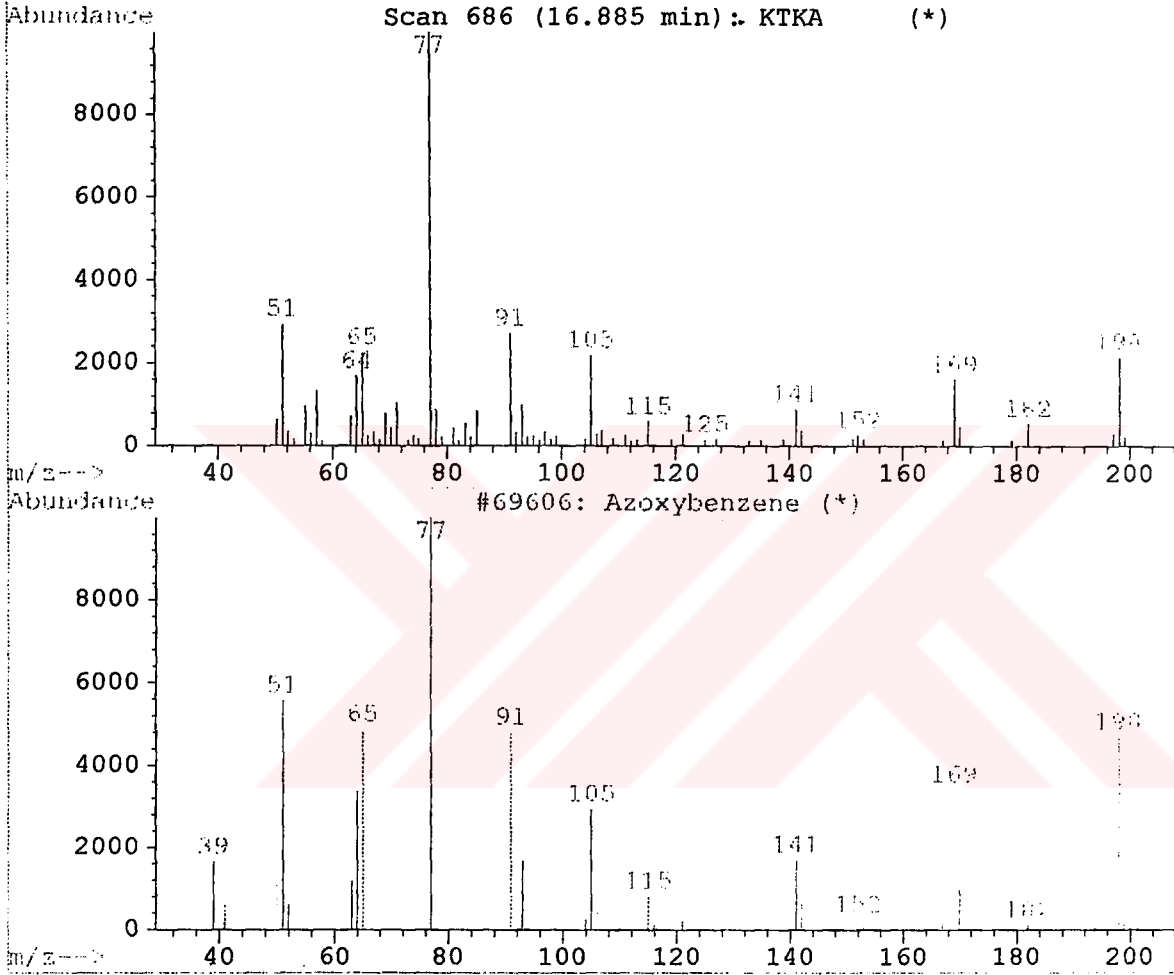
Ek 4.1 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonundan 10. dakikada alınan numunenin GC/MS spektrumu

Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 94
ID : Benzene, nitro-



Ek 4.2 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonundan 10. dakikada alınan numunenin GC/MS spektrumunun, bilinen verilerle taranarak karşılaştırma spektrumu

Library Searched : C:\DATABASE\NBS75K.L
Quality : 96
ID : Azoxybenzene



Ek 4.3 100 mg/L Anilin konsantrasyonunun 6 g/h O₃ ile reaksiyonundan 10. dakikada alınan numunenin GC/MS spektrumunun, bilinen verilerle taranarak karşılaştırma spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	05.11.1968	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1982-1985	Kadırga Endüstri Meslek Lisesi
Lisans	1986-1990	Yıldız Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	1990-1993	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı
Doktora	1993-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı
Çalıştığı kurumlar	1991-	YTÜ Fen Edebiyat Bölümü, Araştırma Görevlisi