

itüdergisi/e**su kirlenmesi kontrolü**

Cilt:16, Sayı:1-3, 103-114

2006

Çoklu substrat sistemlerinde bentazonun ozon oksidasyonu ile giderim mekanizmasının incelenmesi

Tuğba ÖLMEZ*, Olcay TÜNAY, Detlef BAHNEMANN***İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul*

Özet

Zor ayrışabilir organik maddelerin sulara ve atık sulara gerek miktar gerek çeşit olarak giderek yükselen düzeylerde bulunması ve buna bağlı olarak artan ileri arıtma ihtiyacı, kimyasal oksidasyon proseslerinin kullanımını gerekli kılmaktadır. Ozon, oksidasyon proseslerinde kullanımına en sık rastlanan oksidanlardan biridir. Uygulamada ozon reaksiyonları, organik madde içeren sulu çözeltilerden, ozon gazının geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Organik maddelerin ortamda beraber bulunması durumunda oksidasyon kinetiğinin belirlenmesi ve ozon proseslerinin değerlendirilmesinde karmaşık olması nedeni ile güçlükler yaşanmaktadır. Bu bağlamda, pratikteki uygulamaların daha doğru değerlendirilebilmesi için "çoklu substrat oksidasyonu" nun karakterizasyonu büyük önem taşımaktadır. Bentazon, büyük yapraklı bitkilerde yaygın olarak kullanılan bir herbisittir. Bu maddenin distile su içinde, kararlılık koşullarda, bozunumu 120 gün sonunda dahi görülmemektedir. Fenol ve fenolik maddeler toksisiteleri, ayrışmaya dirençli yapıları ve sudaki yüksek stabiliteleri nedeni ile büyük önem taşımaktadır. Bu neden ile fenol ve fenolik maddeler oksidasyon proseslerinin incelenmesinde, genellikle örnek madde olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmanın amacı, kabarcıklı kolon reaktörlerinde, asidik koşullarda, bentazonun tek başına veya fenol ile birlikte bulunması durumunda, moleküler ozon ile oksidasyon reaksiyon mekanizmasının ve kinetiğinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda sentetik olarak hazırlanmış numunelerde bentazon ve fenol giderimi, ara ürün oluşumu ve giderimi, TOK giderim mekanizması ve çözelti içindeki çözünmüş ozon konsantrasyonları izlenmiştir. 3.0 mg/dak ozon dozunda gerçekleştirilen tekil bentazon ozonlama deneysel çalışmalarından elde edilen görünümler 1. derece kinetik katsayıları 0.044-0.0953 1/dak olarak hesaplanmış, bentazonun fenol ile beraber bulunması durumunda ise bu katsayılar 0.0450-0.0253 1/dak olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ara ürün oluşumu, bentazon, çoklu substrat oksidasyon sistemleri, fenol, giderim kinetiği.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Tuğba ÖLMEZ. tolmez@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 42.

**Detlef BAHNEMANN: Technical Chemistry Institute, TCI-Hannover, Callin str. 3, 30167 Hannover, Germany.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Evaluation of the mechanism of multiple substrate removal by ozone oxidation" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.10.2006 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 09.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of the ozonation kinetics of bentazone in multiple substrate oxidation systems

Extended abstract

Increasing amount and number of resistant organics present in water and wastewaters and the increasing demand for advanced treatment have resulted in increasing use of chemical treatment processes. Chemical oxidation is the most effective process for the removal of organic pollutants present in water. Ozone is a very powerful oxidizing agent, which is able to participate in numerous reactions with organic and inorganic compounds. The role of ozonation and its related oxidation processes in the removal of organic compounds have been studied by different researchers. However, most of these studies have been conducted on systems that include single compound and also paid little attention to the influence of intermediates formed during the oxidation reactions on mechanism and chemical kinetics. In natural waters and wastewaters organic compounds cannot be found alone in the medium. Therefore for a better understanding the ozone oxidation process the removal pattern and kinetic evaluations of organics compounds should be analyzed as they exist alone and together within the aqueous medium. For this purpose phenol and bentazone was selected as model compounds to carry out the analysis mentioned above. Bentazone formulations are used as post-emergence herbicides for the control of broad-leaved weeds and Cyperaceae in a range of crops. Bentazone is not degraded after 120 days in either distilled water or WHO Standard Hard Water (FAO, 1991). Thus, bentazone was chosen as a model compound because it is commonly used as herbicide all over the world. Phenol and phenolic substances are abundantly present in wastewaters from agro-industries. Phenol is also considered to be an intermediate product in the oxidation pathway of higher molecular weight aromatic hydrocarbons. Thus it is usually taken as a model compound for treatment systems.

In this respect, this study was devoted to analyze the ozone oxidation process for multiple substrate removal systems. The main objective of this study was to investigate the mechanism and kinetics of oxidation reactions of bentazone with molecular ozone when it exists individually or together with phenol in the aqueous medium under acidic conditions and in bubble column reactors. The parameters monitored were, organic compound removal, intermediate formation and removal, dissolved ozone concentration in the solution for an accurate evaluation of the ki-

netic behavior and the process of multiple substrate oxidation systems.

Cis, cis-muconic acid and phenol were the intermediates monitored during the ozone oxidation of bentazone. For single bentazone oxidation experiments with initial concentrations of 25-100 mg/l, the peak concentration of phenol was ranged between 1.21-5.70 mg/l while the peak values of cis, cis-muconic acid formed for all experiments were less than 1 mg/l. The peak dissolved ozone concentrations were ranged between 7.64 and 9.75 mg/l for experiments with initial bentazone concentrations of 50-100 mg/l. In single substrate oxidation systems of organic compounds, overall removal has found to fit first-order model with respect to the organic compound concentration. Kinetic constants of single ozonation of bentazone have been found to range between 0.044-0.095 1/min at 3.0 mg/min ozone dosage.

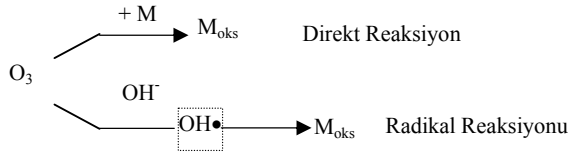
The kinetics and reaction pattern of bentazone in the multiple substrate oxidation systems were determined to be different from those of bentazone presents alone in the aqueous medium. This variation was considered to be due to the modification of reaction patterns by the interaction between the bentazone and phenol during their oxidation reactions, formation and oxidation of intermediates, as well as ozone transport limitations. In the mixture experiments a steady removal pattern was observed for both bentazone and phenol for all concentrations. Cis, cis-muconic acid was found to be the most important formed intermediate during the mixture oxidation experiments. The peak concentrations of cis, cis-muconic acid formed during the multiple substrate oxidation experiments increased with increasing initial phenol and bentazone concentrations. The peak concentration of cis, cis-muconic acid was ranged between 2.9-9.21 mg/l. The effect of dissolved ozone concentration in the mixture experiments was considered insignificant since it followed a close variation with those of single oxidation systems.

The evaluation of the results showed that first-order model was also applicable for the oxidation of mixtures. However, the rate constant of bentazone was found always lower than those obtained for single oxidation kinetics. These changes in the rate constants were related to the accumulation of intermediates, particularly cis, cis-muconic acid.

Keywords: Bentazone, intermediate formation, multiple substrate oxidation systems, phenol, removal kinetics.

Giriş

Ozon, inorganik ve organik maddeleri aşağıda verilen iki yol ile oksitlemektedir (Hoigné ve Bader, 1976, 1977a, 1977b, 1978): i) moleküler ozon ile direkt reaksiyonlar, ii) ozonun bozunması yolu ile oluşan radikal türler üzerinden reaksiyonlar. Şekil 1'de temel ozon oksidasyonu mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 1. Ozon reaktivitesi (Langlais vd., 1991)

Ozon naftalen, antrasin ve hirosilli aromatikler gibi birçok poliaromatik hidrokarbonun, oksidasyonunda verimli olarak kullanılmaktadır. (Hoigné ve Bader, 1983). Ozon ile oksidasyon, moleküler seçiciliğe ve bozunma hızlarına bağlı olarak inorganik ve organik maddeleri oksidasyon düzeylerine bağlı olarak oksitlemekte ve nadiren tam mineralizasyon sağlanmaktadır (Hung, 1994). Bununla beraber organik maddelerin, kısmi oksidasyon ile biyolojik olarak daha kolay ayrışabilir, daha az dirençli ve daha az inhibisyona yol açan maddelere dönüşümü amaçlanmaktadır.

Bentazonun ozon ile oksidasyonunun incelenmesi bu çalışmadaki amaca ilave olarak azot ve sülfür içeren heterosiklik maddelerin ozon ile oksidasyon mekanizmalarının ve karakteristiklerinin aydınlanmasında yardımcı olacaktır. Bu inceleme, azotlu ve sülfürlü pestisit ve herbisitlerin arıtımı ve su kirliliğinin önlenmesi konusunda yeni değerlendirilmelerin yapılmasına da fırsat verecektir.

Fenol ve fenolik maddeler endüstriyel atıksularda sıkça rastlanan kirleticilerdendir. Aynı zamanda doğal organik maddeler de fenolik gruplar içermektedir. Fenolik maddeler, toksisiteleri, ayrışmaya dirençli yapıları ve sudaki yüksek stabiliteleri nedeni ile büyük önem taşımaktadır. Aynı zamanda yüksek moleküler ağırlığa sahip aromatik hidrokarbonların oksidasyon mekanizması sırasında oluşabilecek ara ürünlerden biri de fenol olarak karşımıza çıkmaktadır. Tüm bu hu-

suslar dikkate alındığında oksidasyon proseslerinin incelenmesinde, ve arıtma tekniklerinin geliştirilmesi ve giderim verimlerinin artırılması için yapılan araştırmalarda fenol örnek madde olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışma çerçevesinde yukarıda açıklanan nedenlerle fenol, çoklu substrat oksidasyon sistemlerinde model bileşik olarak ele alınmıştır.

Asidik koşullarda organik maddelerin ozon ile oksidasyonu direkt ozon reaksiyonları ile ifade edilmektedir. (Hoigné ve Bader, 1976). Uygulamada ozon reaksiyonları, organik madde içeren sulu çözeltilerden, ozon gazının geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Ozon direkt reaksiyonlarının kinetiği organik maddeye ve ozona göre birinci derece olarak kabul edilmektedir (Hoigné ve Bader, 1976; Beltran vd., 1994; Wu ve Wang, 2001). Ozon gazı beslemesinin sürekli yapılması ve çözelti içindeki çözünmüş ozon konsantrasyonunun yüksek seviyelerde bulunması durumunda, oksidasyon kinetiği;

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_d' C_A \quad (1)$$

görünür birinci derece hız denklemi ile ifade edilmektedir. Burada k_d' görünür birinci derece hız sabitini, C_A ise organik madde konsantrasyonunu göstermektedir.

Bu çalışmada çoklu substrat giderim sistemlerinde ozon oksidasyon prosesinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmanın amacı, kabarcıklı kolon reaktörlerde, asidik koşullarda, organik maddelerin tek başına veya beraber bulunmaları durumunda, moleküler ozon ile oksidasyon reaksiyonlarının mekanizmasının ve kinetiğinin incelenmesidir. Çoklu substrat oksidasyon sistemlerinin karakteristiklerinin ve kinetik davranışlarının değerlendirilebilmesi için organik madde giderimi, ara ürün oluşum ve giderimi, ve çözelti içindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu izlenmiştir. Çoklu substrat oksidasyon sistemlerinde belirlenen organik madde reaksiyon mekanizmaları ve giderim kinetikleri, organik maddelerin ortamda tekil olarak bulunmaları durumu ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmektedir.

Materyal ve metot

Deneysel yaklaşım

Çalışmanın amacına uygun olarak ve yukarıda sözü edilen esaslar göz önünde tutularak deneysel program planlanmıştır. Deneysel çalışma i) tekil bentazon oksidasyon deneyleri ii) bentazon ve fenol karışımı ile oksidasyon deneyleri olmak üzere iki aşamada planlanmıştır

Deneysel çalışmanın ilk aşaması 25-100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonlarına sahip sentetik numuneler üzerinde yürütülmüştür. İkinci aşamada çoklu substrat oksidasyon sistemlerinin daha iyi mukayese edilebilmesi ve değerlendirilebilmesi için, karışım numunelerinde kullanılan bentazon konsantrasyonları tekil numunelerdekine uyumlu olarak seçilmiş ve çoklu substrat oksidasyon karakterinin daha iyi analiz edilebilmesi için fenolün de karışımda yer aldığı uygun kombinasyonlar hazırlanmış ve karışım oksidasyon deneyleri bu kombinasyonlar üzerinde yürütülmüştür. Makale içerisinde tekil bentazon oksidasyon deneyleri B, karışım oksidasyon deneyleri M notasyonları ile gösterilmiştir. Karışım oksidasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, tekil oksidasyon deneysel çalışma sonuçları ve literatür verileri ile karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan giriş bentazon, fenol konsantrasyonları ve uygulanan ozon dozları Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Giriş bentazon ve fenol konsantrasyonları ve uygulanan ozon dozları

	Giriş Konsantrasyonu (mg/l)		Ozon Dozu (mg/min)
	Bentazon	Fenol	
B-1	25	0	3.8
B-2	50	0	3.3
B-3	75	0	3.9
B-4	100	0	4.3
M-1	75	75	3.4
M-3	50	50	4.0
M-5	25	75	3.4
M-6	25	50	3.8

Bu çalışma çerçevesince ozon kaynağı olarak Erwin Sander Elektroapparatebau marka Labor-Ozonisator 301.7 model, hava ile beslenen bir

jeneratör kullanılmıştır. Oksidasyon deneysel çalışmalarında reaktöre giren ve kullanılmadan çıkan ozon Potasyum İyodat metodu kullanılarak ölçülmüştür (Standard Methods, 1998). Reaksiyon sonrasında kullanılmadan çıkan ozon, reaktörü takip eden içinde % 2 lik KI (potasyum iyodür) çözeltisi bulunan seri bağlı 3 adet 250 ml hacmindeki, gaz yıkama şişeleri içinde absorblanarak tutulmuştur. Sıvı fazdaki çözülmüş ozon ölçümleri İndigo Metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Bader ve Hoigné, 1981).

Oksidasyon deneysel çalışmaları, sabit oda sıcaklığında ve ozonun sürekli olarak beslendiği yarı-kesikli cam reaktörde yürütülmüştür. Ozon oksidasyonu deneysel çalışmalarında, ozon gazı giriş, çıkışı ve numune alımı için açıklıkları bulunan cam bir reaktör kullanılmıştır. Ozon-hava karışımı reaktörün altına yerleştirilmiş gözenekli cam difüzör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ozon jeneratörü ve diğer deneysel düzenekler arasındaki bağlantılar teflon ve paslanmaz çelik borular kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar 1 litre numune hacminde yürütülmüştür. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde bentazon, ara ürünler ve çözülmüş ozon konsantrasyonu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Ölçümler sırasında kullanılan tüm deneyler Standart Yöntemlere uygun şekilde gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998).

Materyal ve metot

Bentazon aktif materyali, BASF Corp. Kimya Bölümü’nün ürettiği Basagran Herbisit zirai kimyasal maddesinden süblimasyon yolu ile ekstrakte edilmiştir. Bentazon aktif materyalinin saflığı erime noktası tayini ve kütle spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. Deneysel çalışmalarda $\geq 99.5\%$ saflığa sahip fenol kimyasalı kullanılmıştır (Fluka). Bentazon ve ara ürün konsantrasyonları, ECOM SPOL. S R.O. LCP4100 model pompa ve ECOM SPOL. S R.O. LCD2084 UV model detektöre sahip HPLC kullanılarak izlenmiştir. HPLC ölçümlerinde ters faz olarak, C-18, 5µm çaplı silis partiküllerinden oluşan Inertsil ODS2 kolonu kullanılmıştır. Sırası ile 250×4.6 mm ve 40×4.6mm ebatlarına sahip kolon ve koruyucu

kolon deneysel çalışmaları için seçilmiştir. HPLC ölçümlerinde, 60/40 (hacim/hacim) oranında Asetonitril/ Distile Su ve 0.1 % fosforik asit bileşenlerini içeren mobil faz kullanılmıştır. Mobil faz debisi 1.7 ml/dak olarak seçilmiştir. HPLC ölçümlerinde kullanılan H₃PO₄ ve asetonitrile MERCK kimya firmasından sağlanmıştır. HPLC kalibrasyon çözeltileri stok çözeltilerden seyreltme yolu ile hazırlanmıştır. Tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

Ozon ile oksidasyon deneysel çalışmalarının tamamı pH 3.0'de yürütülmüştür.

Deneysel sonuçlar

Tekil oksidasyon deneysel çalışma sonuçları

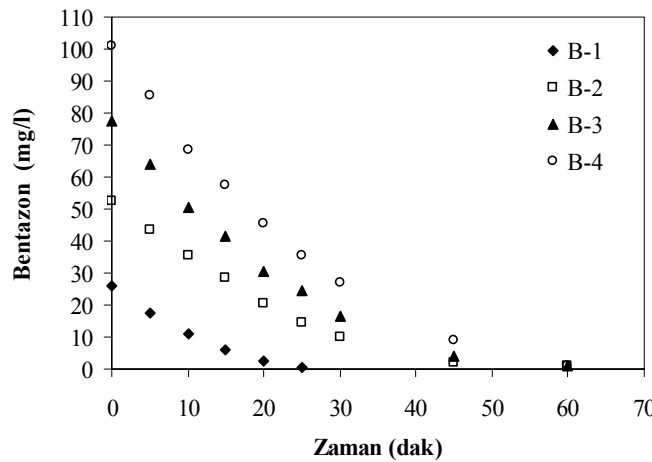
25-100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonuna sahip sentetik numuneler üzerinde yürütülen tekil oksidasyon deneysel çalışma sonuçları Şekil 1'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere 25 mg/l giriş bentazon konsantrasyonuna sahip sentetik numunede bentazonun tamamı 25 dakika içerisinde giderilmiştir. 50, 75 ve 100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonlarında %50 giderim ilk 20 dakikada elde edilirken bentazonun tamamının giderimi için 60 dakikaya ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuçlardan da görüldüğü üzere bentazonun ozon oksidasyonu ile giderimi kısa süreler içinde sağlanabilmektedir.

Bu deneysel çalışma sonuçları, literatürde karşılaşılan azot içeren, heterosiklik yapıya sahip organik maddeler üzerinde yürütülen ozonlama

deneysel çalışmaları ile uyum göstermektedir. Andreozzi vd. (1992) ozon oksidasyonu ile kuinolin giderimini incelemiş, 775 mg/l giriş konsantrasyonunda ve pH 1.8'de kuinolin tamamının giderimi için 125 dakikaya ihtiyaç duyulduğunu belirtmiştir.

Yürütülen deneysel çalışmalar sırasında belirli zaman aralıklarında alınan örnekler üzerinde gerçekleştirilen HPLC ölçümleri, bentazonun oksidasyonu sırasında oluşan en önemli ara ürünlerden ikisinin fenol ve cis, cis-mukonik asit olduğunu göstermiştir. 25-100 mg/l bentazon giriş konsantrasyonuna sahip sentetik numunelerde ozon oksidasyonu sırasında oluşan fenol ve cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 2'den de görüldüğü üzere, fenol ve cis, cis-mukonik asit, bentazonun ozon ile oksidasyonu sırasında oluşan önemli ara ürünlerden ikisidir ve bentazonun giderim mekanizmasının incelenmesinde ve kinetik değerlendirilmede, oluşum ve giderim karakteristikleri dikkatle incelenmelidir.

Şekil 2a'dan da görüldüğü üzere B-1 deneysel setinde fenol pik değerine 10 dakikada ulaşmış ve 1.27 mg/l değerini almıştır. 50-100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonlarında, artan giriş konsantrasyonu ile artan fenol pik değerleri elde edilmiştir. Fenol pik değerlerine bu konsantrasyonlarda 20-30 dakika arasında ulaşılmıştır. 50, 75 ve 100 mg/l giriş bentazone oksidasyon deneylerinde ulaşılan pik fenol değerleri sırası ile 0.86, 3.90 ve 5.70 mg/l olarak ölçülmüştür.



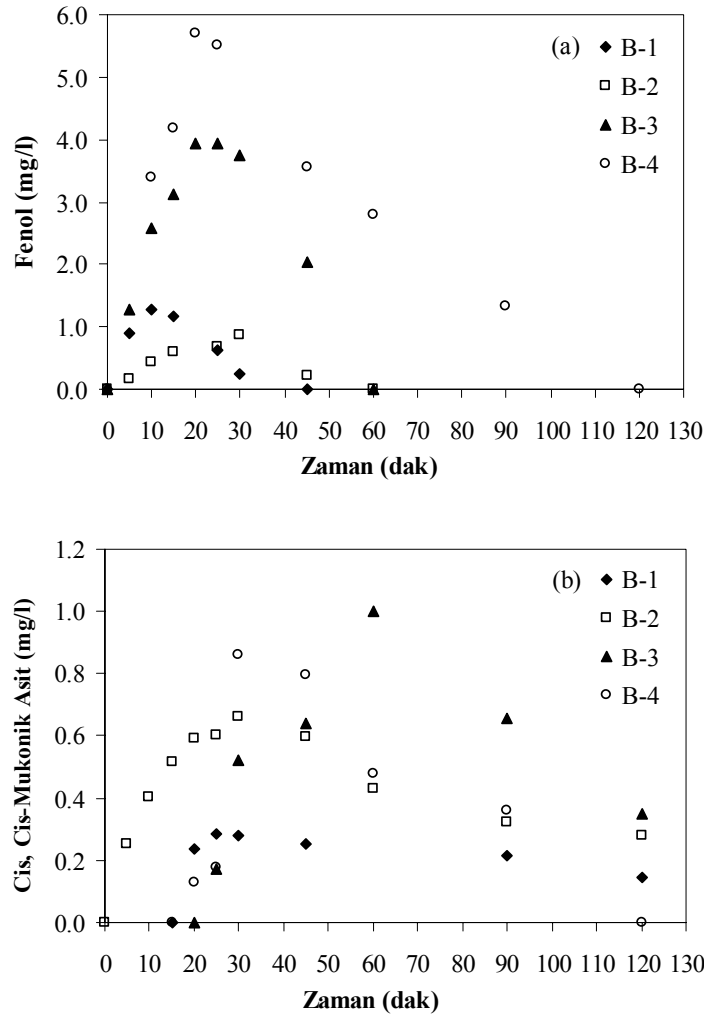
Şekil 1. Farklı giriş konsantrasyonlarındaki bentazonun ozon oksidasyonu ile giderimi

Şekilden de görüldüğü üzere ara ürün olarak oluşan fenolün giderimi için gerekli süre artan giriş bentazon konsantrasyonu ile artmaktadır.

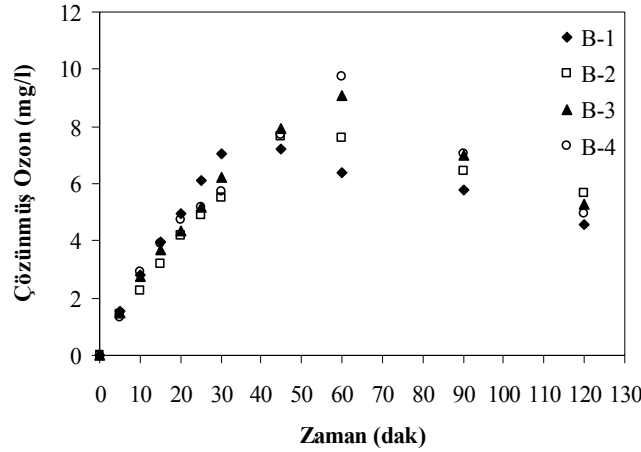
Bentazon tekil oksidasyon deneyleri sırasında oluşan cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonları 25-100 mg/l giriş konsantrasyonlarında sırası ile 0.28, 0.66, 0.99 ve 0.86 mg/l olarak elde edilmiştir. 50 mg/l giriş bentazon konsantrasyonu üzerinde yürütülen deneysel çalışma dışında cis, cis-mukonik asit oluşumu 10 dakika sonrasında başlamıştır. Pik konsantrasyonuna 30-60 dakikalar arasında ulaşan cis, cis-mukonik asit, ileri ozonlama ile tüm tekil oksidasyon deneylerinde giderilmeye başlanmıştır.

Tekil bentazon oksidasyon deneysel çalışmaları sırasında çözelti içinde bulunan çözünmüş ozon konsantrasyon profilleri Şekil 3'te verilmektedir. 25 mg/l giriş bentazon konsantrasyonuna sahip tekil oksidasyon deneysel çalışmasında çözünmüş ozon pik konsantrasyonu 45 dakikada elde edilmiştir. Bu oksidasyon süresinde bentazon tamamen giderilmiştir, ozonlamanın sürdürülmesi ile çözünmüş ozon konsantrasyonunda cis, cis-mukonik asit ve tanımlanamayan ara ürünlerin oksidasyonu neticesinde azalma görülmüştür.

Şekil 3'den de görüldüğü üzere B-2, B-3 ve B-4 deneysel çalışma setlerinde çözünmüş ozon konsantrasyonu bentazonun tamamen giderildiği oksidasyon sürelerinde elde edilmiştir.



Şekil 2. Bentazonun ozon ile oksidasyonu sırasında oluşan fenol(a) ve cis, cis-mukonik asit (b) konsantrasyon profilleri



Şekil 3. Bentazonun ozon ile oksidasyonu sırasında ölçülen çözülmüş ozon konsantrasyon profilleri

Çözülmüş ozonun pik konsantrasyona ulaştığı süreler sırası ile B-2 için 45 dak, B-3 ve B-4 için 60 dakika olarak belirlenmiştir. Bu deneylerde çözülmüş ozon pik konsantrasyonları B-2 için 7.64, B-3 ve B-4 için sırası ile 9.08 ve 9.75 mg/l olarak ölçülmüştür. Tüm tekil bentazon oksidasyon deney setlerinde çözülmüş ozon konsantrasyonu ozonlamanın sürdürülmesi ile azalmaya başlamıştır. Çözülmüş ozon konsantrasyonundaki bu azalma oluşan ara ürünlerin ve yavaş okside olan son ürünlerin oksidasyonu ile izah edilmektedir.

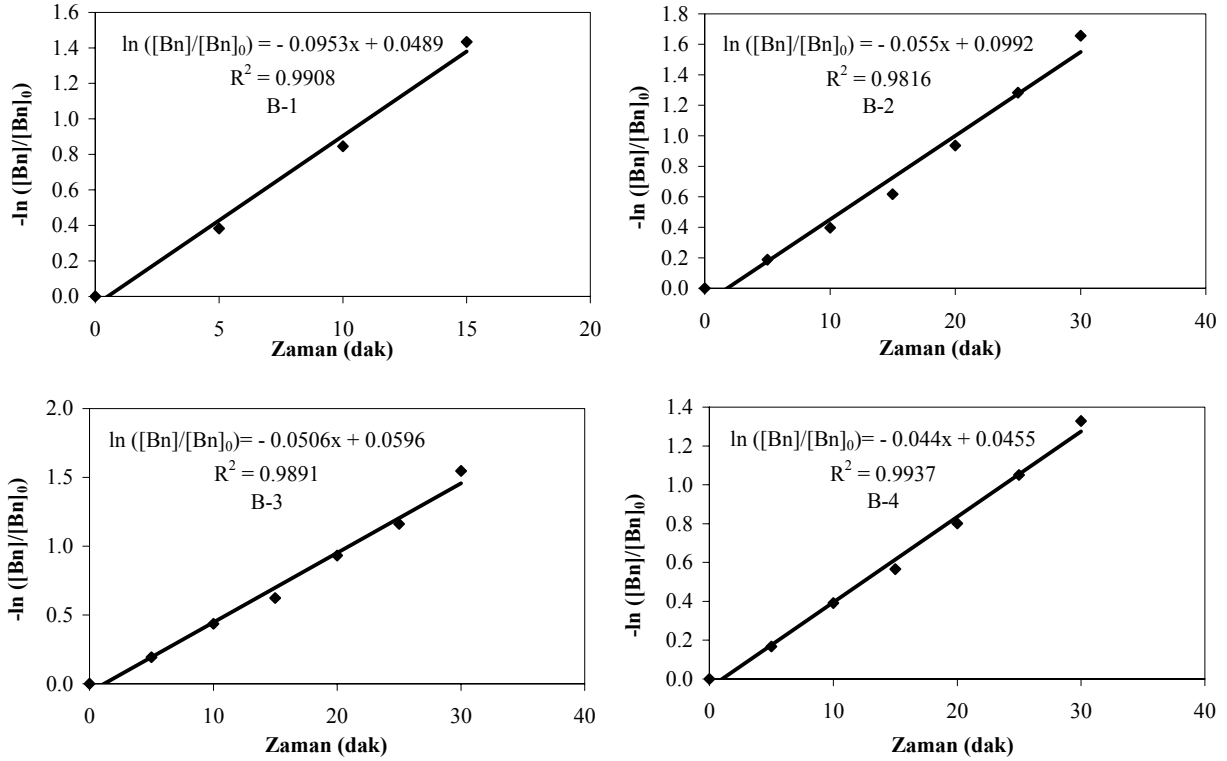
Çözülmüş ozon konsantrasyonları bentazon tekil oksidasyon deneylerinde artan giriş bentazon konsantrasyonları ile yükselmiştir. Reaktör içindeki çözülmüş ozon seviyesinin değişimi, organik maddelerin kütle transfer karakteristiği üzerindeki etkileri göz önüne alındığında anlamlı bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Aynı zamanda tüm deney setleri için çözülmüş ozon konsantrasyonu ilk 10 dakika içinde 2.0 mg/l değerine ulaşmakta ve tüm reaksiyon süresi boyunca bu değer üzerinde kalmaktadır. Çözülmüş ozon profilinden görüldüğü üzere tüm reaksiyon süresi boyunca çözülmüş ozon açısından bir kısıtlamanın olmadığı sonucuna varılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan modelleme yaklaşımının başlangıç noktası, substrat dönüşümü için mekanizmanın tanımlanmasında, genel bir substrat giderim modelinin, sistem değişkenlerinin belirlenmiş aralıklarında kullanımının araştırılmasıdır. Bu çalışmada kullanılan model, organik madde konsantrasyonuna göre görünür 1. derece kinetik ifa-

desi ile benzerdir. Bu ifade bir kinetik açıklamayı belirtmekle birlikte, bu çalışmada uygulanan sistem için genel bir substrat dönüşüm modelinin tanımlanmasında kullanılmıştır. 3.0 mg/dak ozon dozunda gerçekleştirilen tekil bentazon ozonlama deneysel çalışmalarından elde edilen giderim kinetikleri Şekil 4'de verilmektedir.

Şekil 4'den de görüldüğü üzere giderim kinetiği B-1 deney setinde ilk 15 dakikalık ve diğer setlerde ilk 30 dakikalık zaman dilimi için değerlendirilmiştir. Şekil 1'de verildiği üzere bu dakikalar sonrasında ortamda kalan bentazon konsantrasyonu tüm tekil oksidasyon deneyleri için 10 mg/l değeri altına düşmektedir. Bu değer altındaki konsantrasyonlarda kinetik değerlendirmenin uygun sonuçlar vermediği görülmüştür.

Ortamda tek bir maddenin bulunduğu sistemlerde bentazon oksidasyonunun çalışmada kullanılan giderim modeli ile uyum sağlandığı gözlenmiştir. B-2 ve B-3 deney setlerinde hesaplanan giderim hız katsayıları birbirine yakın bulunmakla birlikte oluşan fenol konsantrasyonları birbirinden oldukça farklıdır. Bu iki deney seti için elde edilen ozon profilleri de birbirinden farklılık göstermektedir. B-4 deney seti için elde edilen katsayının bu değerlerden düşük olması bentazon oksidasyonu sırasında oluşan fenol ara ürününün etkisinden kaynaklandığı söylenebilmektedir. Çünkü B-3 ve B-4 deney setlerinde ölçülen çözülmüş ozon profilleri birbirine yakınlık göstermektedir. Tüm bu sonuçlar ışığında artan fenol oluşumunun giderim hızını azalttığı, çözülmüş ozon konsantrasyonunun ise artırdığı söylenebilmektedir.



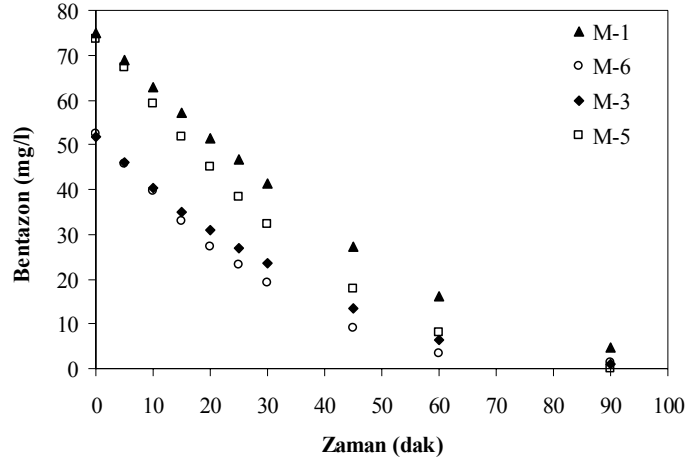
Şekil 4. Tekil bentazon oksidasyon deneylerinde elde edilen görünür birinci derece reaksiyon ifadeleri

Karışım oksidasyon deneysel çalışma sonuçları
Bentazonun fenol ile beraber karışım halinde bulunduğu oksidasyon deneysel çalışma sonuçları Şekil 5’de verilmektedir. Şekil 5’den de görüldüğü üzere çalışılan tüm deney setlerinde bentazon için kararlı bir giderim gözlenmiştir. Karışım oksidasyon deneylerinde bentazon oksidasyonu fenol oksidasyonuna paralel olarak gerçekleşmektedir. Tekil bentazon ve karışım oksidasyon deney setlerinde elde edilen bentazon konsantrasyonları karşılaştırılması çoklu oksidasyon sistemlerinin değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Karışım deney setlerinde kullanılan bentazon konsantrasyonlarına eşdeğer konsantrasyonlarda yürütülen tekil oksidasyon deneylerinde bentazonun tamamen giderimi daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Bu süreler tekil bentazon oksidasyon deney setlerinde 25 ve 60 dakika bulunurken karışım oksidasyon deney setlerinde 90 dakikaya kadar uzamaktadır.

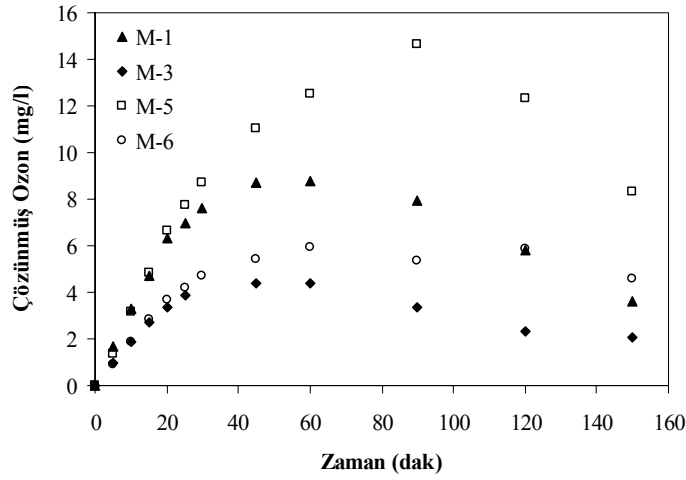
Karışım oksidasyon deney setlerinde elde edilen cis, cis-mukonik asit konsantrasyon profilleri Şekil 6’da verilmektedir. Şekil 6’dan da görüldüğü

üzere tüm karışım oksidasyon deney setlerinde ilk 10 dakika sonrasında reaktör içindeki çözülmüş ozon konsantrasyonları 2 mg/l değerine ulaşmış ve tüm reaksiyon süresi boyunca bu değer üstünde kalmıştır. Bentazon ve fenolün karışım halinde bulunduğu deney setlerinde ölçülen çözülmüş ozon konsantrasyonları tekil oksidasyon deneylerinde karşılaşılan konsantrasyonlardan yüksek veya aynı seviyede değerler olarak bulunmuştur. Karşılaşılan bu çözülmüş ozon profilleri nedeni ile bentazon gideriminin karışım deney setlerinde, tekil oksidasyon deneyleri ile aynı düzeyde veya daha hızlı gerçekleşmesi beklenmelidir, fakat giderim hızında bir yavaşlamaya sebep olmaması gerekmektedir.

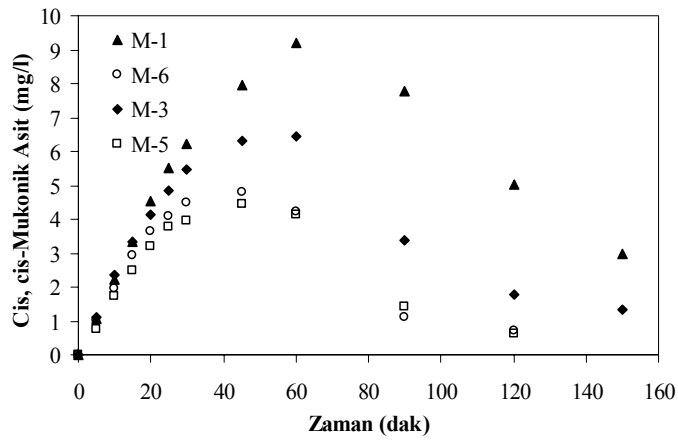
Karışım oksidasyon deneyleri sırasında elde edilen cis, cis-mukonik asit konsantrasyon profilleri Şekil 7’de verilmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere bentazonun fenol ile beraber bulunduğu karışım deneylerinde karşılaşılan cis, cis-mukonik asit konsantrasyon profilleri, tekil bentazon oksidasyon deneylerinde elde edilen değerlerden oldukça yüksektir.



Şekil 5. Ozon oksidasyonu ile karışım deneylerinde elde edilen bentazon giderimleri



Şekil 6. Karışım oksidasyon deneyleri sırasında ölçülen çözülmüş ozon konsantrasyon profilleri



Şekil 7. Karışım oksidasyon deneyleri sırasında oluşan cis, cis-mukonik asit konsantrasyon profilleri

Fenolün ozon ile oksidasyonu sırasında cis, cis-mukonik asit oluşumu birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve düşük pH'larda oluşan ara ürünler içerisinde mukonik asidin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu rapor edilmiştir. Tekil bentazon oksidasyon deneylerinde oluşan cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonları 1 mg/l altında kalmaktadır. Bu çalışma kapsamında yürütülen karışım deneylerinde söz konusu pik değerler M-1 için 9.21, M-3 için 6.45, M-5 için 4.45 ve M-6 için 4.82 mg/l olarak ölçülmüştür. Artan fenol konsantrasyonu ile karışım oksidasyon deneyleri sırasında ölçülen pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları da artmaktadır.

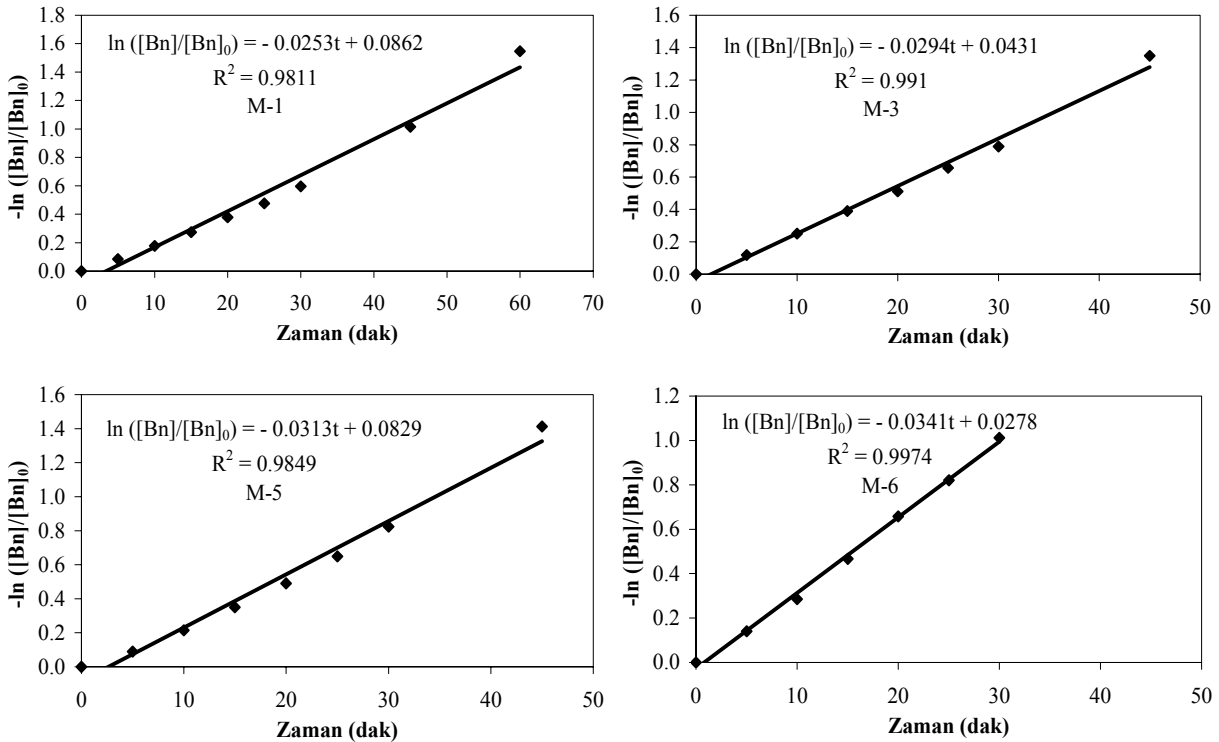
Değerlendirilen deneysel sonuçlar, tekil oksidasyon sistemlerinde kullanılan giderim modelinin, karışımların giderim kinetiği için de uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Bentazonun fenol ile birlikte karışım halinde bulunması durumları için elde edilen giderim hızı ifadeleri Şekil 8'de verilmektedir.

Tablo 2'de hem tekil hem karışım oksidasyon deneysel çalışmalarında elde edilen giderim hızı

sabitleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Tabloda aynı zamanda cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları değerlendirmeye yardımcı olması amacıyla verilmiştir.

75 mg/l giriş bentazon konsantrasyonunda yürütülen tekil oksidasyon deneysel çalışmasında bulunan giderim hızı sabiti 0.0506 1/dak iken aynı giriş bentazon konsantrasyonuna sahip karışım deneyinde elde edilen hız sabiti 0.0253 1/dak olarak hesaplanmıştır. Tekil 75 mg/l bentazon oksidasyon deneysel çalışmasında ulaşılan pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonu 1 mg/l değerinin altında bulunmuştur.

M-1 deney setinde ise elde edilen pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonu 9.21 mg/l değeriyle oldukça yüksek bir seviyededir. Pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonunun çok yüksek değerler alması ve oksidasyon süresi boyunca 2 mg/l değerinin üstünde ortamda bulunması, bentazon giderim hızlarını yavaşlatma etkisi göstermektedir.



Şekil 4. Karışım oksidasyon deneylerinde elde edilen görünür birinci derece reaksiyon ifadeleri

50 mg/l giriş bentazon ve fenol konsantrasyonuna sahip karışım oksidasyon deneyinde giderim hızı katsayısı 0.0294 1/dak olarak bulunmaktadır. Hesaplanan bu hız katsayısının değeri yukarıdaki açıklamalara uyum sağlamaktadır. Tekil 50 mg/l giriş bentazon konsantrasyonuna sahip oksidasyon deney seti için hesaplanan hız katsayısı 0.0550 1/dak olarak karşımıza çıkmaktadır. Bulunan bu değer M-1 için hesaplanan değerden yüksektir ve bu durum her iki deneysel çalışma sırasında oluşan cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları ile uyumludur. M-3 karışım deney setinde oluşan pik cis, cis-mukonik asit konsantrasyonu 6.45 mg/l değeri ile M-1 deney setinde oluşan miktardan düşüktür. Elde edilen cis, cis-mukonik asit konsantrasyonları arasındaki fark, hız katsayılarında ki değişimi açıklamaktadır.

Benzer şekilde diğer karışım oksidasyon deneylerinde elde edilen hız sabitleri, tekil oksidasyon kinetik hesaplamalarından elde edilen değerlerden daha düşüktür. Hız sabitlerindeki bu değişimler, ara ürünlerin birikimine özellikle cis, cis-mukonik aside bağlı olduğu söylenebilir.

Tablo 2. Giderim modeli hız sabitleri

	Cis, cis-Mukonik Asit Pik Konsantrasyonu (mg/l)	Hız sabiti
Tekil Bentazon Deneyleri		
B-1a	0.28	0.0953
B-2	0.66	0.0550
B-3	0.99	0.0506
B-4	0.86	0.0440
Karışım Deneyleri		
M-1	9.21	0.0253
M-3	6.45	0.0294
M-5	4.45	0.0313
M-6	4.82	0.0341

Sonuçlar

Bu çalışmada, kabarcıklı kolon reaktörlerde, asidik koşullarda, organik maddelerin tek başına veya beraber bulunmaları durumunda, moleküller ozon ile oksidasyon reaksiyonlarının mekanizmasının ve kinetiğinin incelenmiştir. Çoklu substrat oksidasyon sistemlerinin karakteristik-

lerinin ve kinetik davranışlarının değerlendirilebilmesi için organik madde giderimi, ara ürün oluşum ve giderimi, TOK giderim mekanizması ve çözelti içindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu izlenmiştir. Çoklu substrat oksidasyon sistemlerinde belirlenen organik madde reaksiyon mekanizmaları ve kinetikleri, organik maddelerin ortamda tekil olarak bulunmaları durumuna göre farklılık göstermiştir. Bu farklılıklara, organik maddelerin oksidasyonu sırasında birbirleri ile etkileşimlerine bağlı olarak reaksiyon mekanizmasının değişimi, ara ürünlerin oluşum ve oksidasyonu ve aynı zamanda ozonun taşınımının kısıtlanmasının sebep olmaktadır. Bu çalışma çerçevesince elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ❖ 100 mg/l konsantrasyona kadar incelenen tekil bentazon oksidasyon deneysel çalışmalarında, bentazonun tamamen giderimi 60 dakika gibi kısa bir reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir.
- ❖ Bentazon oksidasyonu sırasında oluşan cis, cis-mukonik asit ve fenol reaksiyon süresi boyunca izlenmiştir. Tekil bentazon oksidasyonu sırasında oluşan pik fenol konsantrasyonları 1.21-5.70 mg/l değerleri arasındadır. Tüm tekil bentazon oksidasyon deneysel çalışmalarında oluşan cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonları 1 mg/l değerinin altındadır.
- ❖ Tekil bentazon oksidasyon deneysel çalışmalarında çözünmüş ozon konsantrasyonları artan giriş bentazon konsantrasyonu ile artmıştır. Pik çözünmüş ozon konsantrasyonları 50-100 mg/l giriş bentazon konsantrasyonlarında 7.64-9.75 mg/l değerleri arasındadır. Reaksiyon süresi boyunca pik ozon değerlerine ulaşıldıktan sonra çözünmüş ozon konsantrasyonları ozonlamanın sürdürülmesi ile ara ürünleri ve yavaş okside olan son ürünlerin oksidasyonu ve aynı zamanda ozon taşınım veriminin azalması nedeni ile düşmüştür.
- ❖ Karışım oksidasyon deneysel çalışmalarında çalışılan tüm konsantrasyonlar için hem bentazon hem fenol için karlı bir giderim gözlenmiştir.
- ❖ Bentazon giderim hızı, karışım oksidasyon deneylerinde belirgin şekilde azalmıştır. Artan giriş fenol konsantrasyonu ile bentazonun

tamamen giderimi için gerekli sürenin arttığı gözlenmiştir.

- ❖ Karışım oksidasyon deneysel çalışmalarında elde edilen cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonları artan giriş fenol ve bentazon konsantrasyonu ile artmaktadır. Çalışılan tüm karışımlarda cis, cis-mukonik asit pik konsantrasyonu 4.45-9.21 mg/l değerleri arasında değişmektedir.
- ❖ Karışım oksidasyon deneylerinde bentazon giderim hızındaki azalma fenol ve cis, cis-mukonik asit konsantrasyonlarının tekil bentazon oksidasyon deneylerinde gözlenenenden yüksek olması ve buna bağlı olarak bu maddelerin bentazon ile simültane oksidasyonuna bağlanmaktadır.
- ❖ Karışım oksidasyon deneylerinde çözünmüş ozon konsantrasyonu tüm reaksiyon süresi boyunca 2 mg/l değerinin üstünde kalmıştır. Pik çözünmüş ozon konsantrasyonları incelenen karışım oksidasyon deneylerinde 4.39-14.65 mg/l değerleri arasında değişmektedir.
- ❖ Karışım oksidasyon deneylerinde ve tekil bentazon oksidasyon deneylerinde giderim kinetiğinin ifadesi için kullanılan model, organik madde konsantrasyonuna göre görünür 1. derece kinetiği ile benzerdir. Bu ifade bir kinetik açıklamayı belirtmekle birlikte, bu çalışmada uygulanan sistem için genel bir substrat dönüşüm modelinin tanımlanmasında kullanılmıştır. Karışım oksidasyon deneylerinde bentazon için hesaplanan giderim hızı sabitleri, tekil oksidasyon kinetik hesaplamalarından elde edilen değerlerden daha düşüktür. Giderim hızı sabitlerindeki bu değişimler, ara ürünlerin birikimine özellikle cis, cis-mukonik aside bağlıdır. Çalışılan karışım deneylerinde hız sabitlerindeki düşüş %50 oranlarındaki değişimle önemli bir farkı göstermektedir. Karışım oksidasyon deneylerinde hesaplanan giderim hızı sabitleri 0.0253-

0.0341 1/dak değerleri arasında değişim göstermiştir.

Kaynaklar

- Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V. ve Damore, M.G., (1992). Quinoline ozonation in aqueous solution, *Water Research*, **26**, 639-643.
- APHA, (1989). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 17th ed., American Public Health Association, Washington D.C.
- Bader, H. ve Hoigné, J., (1981). Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Research*, **15**, 449-456.
- Beltrán, F.J., Garcia-Araya, J.F. ve Acedo B., (1994). Advanced oxidation of atrazine in water-I. ozonation, *Water Research*, **28**, 2095-2100.
- 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., (1977a). Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, Proc. 3rd IOA Congress, Paris, France.
- Hoigné, J. ve Bader, H., (1977b). Rate constants for reactions of ozone with organic pollutants and ammonia in water, IOA Symp., Toronto, Canada.
- Hoigné, J. ve Bader, H., (1978). Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Water Technology*, **10**, 657.
- Hoigné, J. ve Bader, H., (1983). Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part I. Non-Dissociating organic compounds, *Water Research*, **17**, 173-183.
- Hung Y. S., (1994). Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process. A case study of acid red 1 and acid yellow 23, *Chemosphere*, **29**, 2597-2607.
- Wu J., Rudy K. ve Spark J. (2000). Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. *Advances in Environmental Research*, **4**, 339-346.