

Peroksimonosülfat (okson)/UV-C fotokimyasal prosesi ile dimetil ftalatın giderimi

Ceren İMREN*, Tuğba ÖLMEZ-HANCI, Olcay TÜNAY, Işık KABDAŞLI, İdil ARSLAN-ALATON

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Ftalik asit esterleri (ftalatlar) kağıt, karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun, tıbbi malzeme, plastik kap ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılmaktadır. Endüstrilerde, malzemelerin esneklik özelliğini arttırmak için kullanılan ftalatlar, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikme potansiyeline sahip maddelerdir. Ftalatların arıtımında konvansiyonel arıtma prosesleri ile yüksek giderme verimleri elde edilememekte ve bu nedenle arıtımlarında adsorpsiyon ve ileri oksidasyon proseslerinden yararlanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında endokrin bozucu ve toksik etkileri nedeniyle kullanımlarında yasal düzenlemeler yapılmış ftalatlara örnek teşkil etmek üzere seçilen dimetil ftalat (DMF) model kirleticisinin sulu çözeltisinin fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinden olan peroksimonosülfat (PMS-okson)/UV-C ile arıtımı incelenmiştir. Giriş PMS konsantrasyonunun ve başlanıç pH değerinin proses giderim verimi üzerine etkisi araştırılmış ve prosesin arıtma performansı DMF ve TOK ölçümleri yapılarak değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda PMS/UV-C prosesi ile DMF'nin gideriminin birinci dereceden hız kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir. Belirli bir değere kadar (50mM) artan PMS konsantrasyonu ile DMF giderimi için birinci dereceden hız sabitinin arttığı tespit edilmiştir. En yüksek hız sabiti $k_{40mM} = 0.276$ L/dk olarak bulunmuştur ve PMS konsantrasyonu 50 mM'a arttırıldığında hız sabiti $k_{50mM} = 0.246$ L/dk değerine düşmüştür. TOK giderimi incelendiğinde ise artan PMS konsantrasyonu ile tam mineralizasyonun sağlandığı arıtma süreleri azalmaktadır. Optimum PMS konsantrasyonunda (40mM) 40. dakikanın sonunda tam mineralizasyon sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında DMF gideriminde PMS/UV-C prosesinin uygulanabilir etkin bir arıtma prosesi olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dimetil ftalat; elektrik enerjisi tüketimi; endokrin bozucu maddeler; fotokimyasal arıtma; kimyasal oksidasyon; peroksimonosülfat (okson).

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ceren İMREN. ceren.imren@gmail.com; Tel: (535) 648 79 75.

Bu makale, 16-18 Haziran 2010 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen XII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu'nda sunulan bildiriler arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 31.08.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 30.09.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Dimethyl phthalate degradation by Peroxymonosulfate (oxone)/UV-C photochemical process

Extended abstract

Phthalate esters (PAEs) are used as plasticizers to impart flexibility and resilience to plastic products. Other uses of phthalates are in ceramic, paper, cosmetic, ink, and paint industries. In recent years, PAEs have become a controversial issue because many phthalates are suspected to be mutagens, hepatotoxic agents and endocrine disruptors, and can lead to adverse effects on organisms even in a low concentration. The short-chained esters such as dimethyl phthalate (DMP), which mainly originate from industrial wastewater discharge and leaching and volatilization from plastic products during their usage and after disposal, are among the most frequently, identified PAEs in diverse environmental samples including marine water, surface waters and sediments. Studies of DMP's biodegradation in fresh water, marine water, sediment, wastewater and sludge, have revealed a low degradation rate in the range of several days to a few months. Thus the destruction of these bio-recalcitrant organic pollutants requires the application of vigorous oxidizing agents, such as those used in advanced oxidation processes (AOPs). Recently, sulfate radical based-AOPs have attracted great scientific and technological interest in the area of wastewater treatment and other environmental applications.

Oxone®, the commercial name of potassium peroxy-monosulfate, is a triple salt with the composition of $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ is a convenient source of generating sulfate radical (SO_4^\bullet). Peroxymonosulfate (PMS), is a mono- SO_3^- substituted hydrogen peroxide (H_2O_2) and has been used in a restricted way as an oxidant in light induced processes. Radiolysis, photolysis, or thermal activation of PMS leads to the formation of both SO_4^\bullet and hydroxyl radical (HO^\bullet). The use of UV light leads to the generation of SO_4^\bullet and HO^\bullet through the photolysis of the PMS. SO_4^\bullet is a very strong oxidant ($E^\circ = 3.1 \text{ eV}$) and engages in at least three reaction modes with organic compounds similar to HO^\bullet : by abstracting a hydrogen atom from saturated carbon, by addition to unsaturated or aromatic carbon, and by removing one electron from carboxylate anions and from certain neutral molecules which may eventually lead to the mineralization of the organic substance.

The main targets of the present study were: to assess the performance of PMS/UV-C process in the treatment of aqueous solution of DMP (100 mg/L) selected as a model PAE and to explore the effect of some important operating parameters, such as reaction pH (3-9), initial PMS concentration (0-60 mM) and reaction time (0-120 min) on DMP and organic carbon abatement rates. The results of this study is expected provide fundamental and practical information as a guide for the treatment of bio-recalcitrant organic pollutants by the PMS/UV-C process.

For the initial pH values tested, it was found that lowering the initial pH of the aqueous DMP solution slightly improved the degradation rate of DMP. For instance, higher than 95% DMP abatement was achieved after 60 min at pH 3 while the extended reaction times, i.e. 90 and 120 min, required in order to achieve the same level of DMP reduction at initial pH values of 6 and 9 for 5 mM initial PMS concentration, respectively. However, TOC abatements were slightly enhanced with increasing the initial pH. Based on these results pH 3 was selected as the most effective pH for the degradation of DMP. DMP abatement increased with elevating initial PMS concentrations from 5 to 40 mM. Further increase in initial PMS concentration to 50 and 60 mM, however, slightly reduced the extent of DMP removal. With an initial DMP concentration about 100 mg/L, more than 95% of DMP could be removed at time of 20 min under an initial PMS concentration of 40 mM. DMP degradation by PMS/UV-C process successfully represented by a pseudo first-order kinetic model and the highest reaction rate constant was calculated as 0.276 L/min for 40 mM initial PMS concentration. As aforementioned further increase of the PMS concentration slightly reduces the DMP removal rates to 0.246 L/min for 50 mM and 0.243 L/min for 60 mM initial PMS concentrations.

The photodegradation of aqueous organic pollutant is an electrical-energy-intensive process, and electrical energy typically represents a major fraction of the operating costs. The lowest electrical energy per order (EE/O) value for DMP oxidation by PMS/UV-C process was calculated as $2.9 \text{ kWh m}^{-3} \text{ order}^{-1}$ at the case of 40 mM PMS concentration.

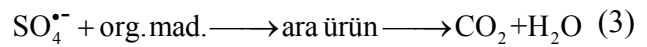
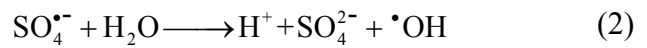
Keywords: Dimethyl phthalate; operating cost analysis; endocrine disrupting compounds; photochemical treatment; peroxy-monosulfate (oxone), chemical oxidation.

Giriş

Ftalik asit esterleri (ftalatlar) kağıt, karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun, tıbbi malzeme, plastik kap ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılmaktadır. Endüstrilerde esneklik özelliğini arttırmak için kullanılan ftalatlar, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikme potansiyeline sahip maddelerdir. Yüksek oktanol-su dağılım katsayıları sebebiyle ($\log_{K_{ow}} \geq 1.56$) bu kimyasalların hayvanların yağ dokularında birikme eğilimine sahip oldukları rapor edilmiştir (Bauer ve Herrmann, 1997). Ftalatlar son yıllarda yapılan çalışmalarla endokrin bozucu ya da hormonal aktif maddeler olarak sınıflandırılmışlardır (Heudorf vd., 2007). Bu özellikleri sebebiyle çok düşük konsantrasyonlarda bile organizmaların sağlığı üzerinde tehlikeli ve zararlı etkileri bulunmaktadır (Chen ve Sung, 2005). Endokrin bozucuların çevre üzerindeki etkileri; kuşların, balıkların ve kaplumbağaların yumurtlamasını azaltması, erkek balıkların dişileşmesine neden olması, balıkların, sürüngenlerin ve memelilerin üreme sistemlerinde problemlere sebep olması, deniz memelilerinin üremelerinde problemlere neden olması şeklinde sıralanabilir. Bu maddelerin insan sağlığı üzerine etkileri ise; sperm sayısında azalma, boğaz, burun ve göz gibi hassas organlarda tahrişe sebep olma, prostat kanserine ve endometriyoza sebep olma şeklinde özetlenebilmektedir (Esplugas vd., 2007). Ftalatlar, ABD, Avrupa Birliği ülkeleri, Çin ve diğer bir çok ülkede, öncelikli kirleticiler olarak kategorize edilmiş ve kalıcı organik kirleticiler listesine eklenmiştir. Ftalatların arıtımında konvansiyonel arıtma prosesleri ile yüksek giderme verimleri elde edilememekte ve bu nedenle arıtımlarında adsorpsiyon ve ileri oksidasyon proseslerinden yararlanılmaktadır (Yunrui vd., 2007; Yuan vd., 2008; Ölmez-Hancı vd., 2009). Şimdiye kadar ilgili literatürde ftalatların ileri oksidasyon prosesleri ile giderimini inceleyen az sayıda çalışma yer almaktadır. DMF'nin Ru/Al₂O₃ katalizörü varlığında ozonla (Yunrui vd., 2007), ferrat-TiO₂ ortamında fotokatalitik proses ile (Yuan vd., 2008) ve H₂O₂/UV-C prosesi ile oksidasyonu (Ölmez-Hancı vd., 2009) ile giderimi, DEF'nin ozon, UV, ozon/UV ve UV/H₂O₂ prosesiyle

(Soo Oh vd., 2006; Xua vd., 2007) ve foto-Fenton prosesiyle (Yang vd., 2005) giderimi, DIBF'nin Fenton prosesiyle (Wongniramaikul vd., 2007) arıtımı olarak sıralanabilmektedir.

Peroksimonosülfat (PMS)/UV-C prosesi, spesifik kirleticilerin arıtımında son yıllarda araştırılmaya başlanmış, yüksek giderim verimlerinin elde edilebildiği bir fotokimyasal ileri oksidasyon prosesi (İOP) olarak karşımıza çıkmaktadır. PMS/UV-C prosesi, ticari ismi okson olan PMS'nin (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄) UV-C ışığı altında SO₄^{•-} ve [•]OH oluşturmaya dayanmaktadır (Denklem 1). PMS'nin sulu çözeltilerde bozunması SO₄^{•-} ve [•]OH oluşumu için en önemli adımdır (Eberson, 1987; Liang vd., 2008). Yüksek oksidasyon potansiyeline sahip SO₄^{•-} (3.1 V) ve [•]OH (2.7 V) oluşumu, bu prosesin etkinliğini arttırmaktadır (Bard vd., 1985; Neta vd., 1988). Bununla birlikte Denklem 2'de görüldüğü üzere, SO₄^{•-} su ile reaksiyona girerek daha fazla [•]OH oluşumunu sağlamaktadır (Hayon vd., 1972; Peyton, 1993). Ancak bu reaksiyonun hız sabiti oldukça düşüktür ($k < 60$ 1/M s) ve SO₄^{•-}'nin tüketimine sebep olmamaktadır. SO₄^{•-}'nin tüketildiği ana reaksiyonlar, organik maddelerle girdiği oksidasyon reaksiyonlarıdır (Denklem 3);



PMS'nin UV-C (254 nm) ışığı ile aktive edilmesinin yanı sıra ısı indüksiyon da SO₄^{•-} oluşumunu arttırmaktadır (Hayon ve Dogliotti, 1967; Hayon vd., 1972). Tüm bu avantajlarının yanı sıra PMS, hidrojen peroksitten (H₂O₂) termodinamik olarak daha kuvvetli ve kinetik olarak da daha reaktif bir üçlü tuzdur. Bu özelliği PMS'yi H₂O₂'ye göre fotokimyasal oksidasyon uygulamalarında üstün kılmaktadır (Betterton ve Hoffmann, 1990). PMS'nin alternatif bir elektron tutucu olarak endokrin bozucu kimyasalların fotokimyasal İOP lerle arıtımında kulla-

nımı henüz ayrıntılı olarak araştırılmamıştır. Bununla birlikte PMS'nin kobalt (Co(II)) ile aktive edildiği PMS/Co(II) prosesinin arıtma uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırıldığı sınırlı sayıda çalışmaya literatürde rastlanmaktadır. Anipsitakis ve Dionysiou (2004) tarafından gerçekleştirilen 2,4- diklorofenolün PMS/Co(II) oksidasyon prosesi ile arıtımı UV ışığının kullanılması veya kullanılmaması durumları için yapılan çalışma, Chan ve Chu (2009) atrazinin PMS/Co(II) prosesi ile gideriminin incelendiği çalışma, Sun ve diğerleri (2009) çöp sızıntı suyunun arıtımında Fenton prosesi ile PMS/Co(II) oksidasyon prosesinin karşılaştırılması için yürüttükleri çalışma, Madhavan ve diğerleri (2009) tarafından yürütülen bir mono azo tekstil boyası oksidasyonunda görünür ışık altında, Co(II) ve PMS'nin kullanıldığı çalışma, Huang ve Huang (2009) tarafından yürütülen ppb seviyesinde Co(II) dozajı kullanarak PMS/Co(II) oksidasyon prosesi ile Reaktif Black 5'in (RB5) gideriminin araştırıldığı çalışma bunlardan bazılarıdır.

Bu çalışmanın amacı, ftalatlara örnek teşkil etmek üzere seçilen dimetil ftalatın (DMF) peroksimonosülfat/UV-C fotokimyasal oksidasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi ve bu prosese etki eden değişkenlerin arıtma performansına etkilerinin belirlenerek optimum işletme koşullarının tanımlanmasıdır.

Materyal ve yöntem

Materyaller

Deneylerde Sigma-Aldrich marka dimetil ftalat (DMF; CAS: 131-11-3; $C_{10}H_{10}O_4$; 194.19 g/mol; Safiyet: >%99) ve Merck marka peroksimonosülfat ($2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4$) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. pH ayarlamaları için NaOH ve H_2SO_4 (Fluka) çözeltileri kullanılmıştır.

Deneylerin yürütülüşü

Fotokimyasal ileri oksidasyon deneyleri 1900 mL hacimde silindirik, paslanmaz çelik materyalden üretilmiş fotoreaktörde (uzunluk = 95 cm, çap = 6 cm) gerçekleştirilmiştir. UV-C ışık kaynağı fotoreaktörün merkezine, kuarz cam kılıfın içerisine yerleştirilmiştir. UV-C ışık kay-

nağı 40 W gücünde, düşük basınç civa buharlı ve %85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan bir sterilizasyon lambasıdır. Hidrojen peroksit aktinometrisine göre ışık akısı $I_0 = 1.6025 \times 10^{-5}$ Einstein $L^{-1}s^{-1}$ ve etkin uzaklığı $d = 4.31$ cm olarak tayin edilmiştir (Nicole vd., 1990). Ftalatların arıtımı ile ilgili yürütülen çalışmalarda 10-600 mg/L gibi geniş bir konsantrasyon aralığı kullanılmıştır (Ye vd., 2009; Lu v.d, 2009). Bununla birlikte plastik ve boya endüstrisi atıksularında rastlanan ftalat konsantrasyonları ise 10-100 mg/L olarak rapor edilmektedir (Pettersen, 1985; Sánchez-Avila vd., 2009). Bu çalışmada PMS/UV-C fotokimyasal oksidasyon deneylerinde, oksidasyon ve mineralizasyon karakteristiklerinin belirlenebilmesi amacıyla 100 mg/L DMF içerecek şekilde distile su kullanılarak hazırlanmış sentetik numuneler kullanılmıştır. Giriş PMS konsantrasyonunun ve başlangıç pH değerinin proses verimine etkilerinin araştırılması amacıyla 0-60 mM giriş PMS konsantrasyonlarında ve pH 3, 6 ve 9 değerlerinde çalışılmıştır. Numuneler peristaltik pompa yardımıyla fotoreaktöre doldurulmuş ve deney süresince pompa yardımı ile sirkülasyon sağlanmıştır (80 mL/dk). UV-C lambası açılmadan önce başlangıç (t_0) numunesi alınmış ve sonrasında lamba açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Prosesin arıtma performansı deneysel çalışma süresince, belirlenen zamanlarda alınan numunelerde pH, DMF ve TOK ölçümleri yapılarak değerlendirilmiştir.

Analitik prosedürler

TOK ölçümleri Shimadzu marka V_{PCN} model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıklı Orion 720A+ marka pH-metre kullanılmıştır. DMF ölçümleri, Agilent 1100 Series-Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazında Atlantis C18 (3.9×150 mm, 5 μ m, Waters) kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak asetonitril-distile su (40:60, v/v) kullanılmış ve akış hızı 1 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Konsantrasyon değişimlerini belirlemek için Diode-Array Detektörü (DAD, G1315A, Agilent Serisi) kullanılmış ve 220 nm dalga boyunda ölçümler gerçekleştirilmiş ve ölçüm limiti 5 mg/L olarak belirlenmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Başlangıç pH'nın etkisi

Başlangıç pH değerinin DMF model kirleticisinin PMS/UV-C prosesi ile arıtımına etkisini belirlemek amacıyla, 100 mg/L DMF içeren sulu çözeltilerde, sabit PMS (5 mM) konsantrasyonunda, farklı pH değerlerinde (pH 3, 6 ve 9) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar normalize değerler olarak DMF ve TOK parametreleri için sırasıyla Şekil 1 (a) ve (b)'de verilmektedir. Şekil 1 incelendiğinde, DMF'nin asidik pH'ta (3) daha hızlı giderildiği söylenebilmektedir. pH 3'te, çalışılan PMS konsantrasyonunda DMF 60 dakikada tamamen giderilirken pH'ın 6'ya artırılması durumunda bu süre 90 dakika olarak belirlenmiştir. pH'ın 9 olduğu durumda ise DMF 120 dakika sonunda tam olarak dahi giderilememektedir. Bununla birlikte pH 6 ve 9 değerlerinde elde edilen DMF giderimleri birbiriyle paralellik göstermektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında DMF'nin tamamen giderimi için pH 3 değerinde 6 ve 9'a göre daha kısa reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulduğu söylenebilmektedir.

DMF'nin PMS/UV-C prosesi ile ileri oksidasyonunda DMF gideriminin; görünür birinci dereceden kinetiğe uyum sağladığı görülmüştür:

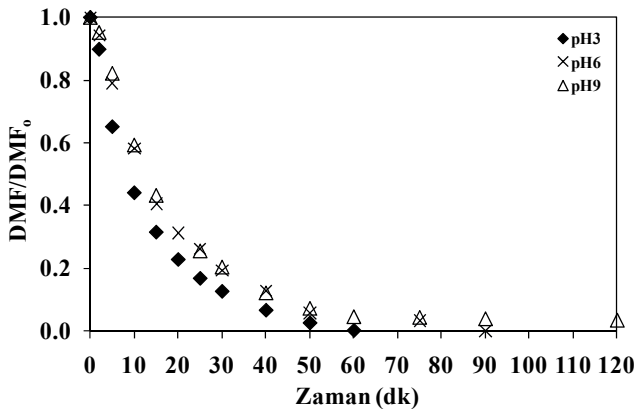
$$-\frac{d[DMF]}{dt} = k_{DMF}[DMF] \quad (4)$$

Burada k_{DMF} görünür birinci derece hız sabitini, $[DMF]$ ise DMF molar konsantrasyonunu gös-

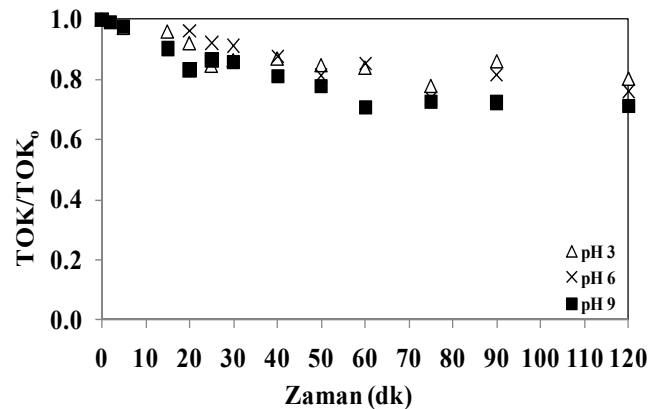
termektedir. Başlangıç pH değerinin DMF giderimi üzerine etkisinin incelendiği deney setlerinde elde edilen görünür birinci derece hız sabitleri pH 3, 6 ve 9 için sırası ile 0.071, 0.055 ve 0.053 1/dk olarak bulunmuştur. Hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinden de görüldüğü üzere artan başlangıç pH değeri ile reaksiyon hızı düşmüştür. Ball ve Edwards (1956), sulu PMS çözeltilisinin bozunmasının oksijen oluşumu ile gerçekleştiğini, artan pH ile bozunmanın arttığını ve maksimum bozunmanın pH 9'da olduğunu belirtmişlerdir. Yürütülen deneysel çalışma sonuçlarında pH 3'de elde edilen daha kısa sürelerde DMF giderimi ve yüksek reaksiyon hız sabitleri PMS'nin bu özelliğine bağlanabilmektedir. 5 mM başlangıç PMS konsantrasyonunda yürütülen deneysel çalışmalarda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 3, 6 ve 9'da elde edilen TOK giderim verimleri sırası ile %20, 26 ve 29 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde artan başlangıç pH değeri ile TOK giderimlerinde az da olsa bir iyileşmenin görüldüğü söylenebilmektedir. Bu iyileşme DMF'nin PMS/UV-C prosesi ile giderimi sırasında oluşan ara ürünlerin oksidasyon karakteristiklerine bağlanmaktadır (Chang vd., 2008).

Giriş PMS konsantrasyonunun etkisi

Giriş PMS konsantrasyonunun PMS/UV-C proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmalar, 100 mg/L DMF içeren sulu çözeltilerde, başlangıç pH'ı 3'te, 5, 20, 30, 40, 50 ve 60 mM giriş PMS konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi



(a)



(b)

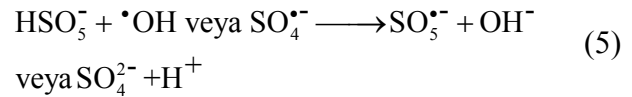
Şekil 1. Başlangıç pH'nın PMS/UV-C prosesi ile DMF (a) ve TOK (b) giderimi üzerine etkisi (DMF₀ = 100 mg/L; TOK₀ = 60 mg/L; PMS = 5 mM)

boyunca elde edilen DMF ve TOK giderimleri normalize değerler olarak sırasıyla Şekil 2 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. PMS/UV-C oksidasyon deneylerine ek olarak sadece UV-C fotolizi ve sadece PMS kullanılarak kontrol deneyleri de yürütülmüştür. Sadece UV-C fotolizi kullanılarak yürütülen kontrol deneyinde pH 3'te çalışılmış ve 90 dk reaksiyon süresi sonunda DMF konsantrasyonunda %10'luk bir azalma kaydedilmiştir (Şekil 2a). Sadece PMS kullanılarak yürütülen kontrol deneyinde ise 40 mM başlangıç PMS konsantrasyonunda ve pH 3'te çalışılmıştır. Şekil 2a'da görüldüğü üzere sadece PMS kullanılması durumunda 120 dakika sonunda dahi DMF giderilememektedir. 10 dakikalık reaksiyon süresinde 5, 20, 30, 40, 50 ve 60 mM giriş PMS konsantrasyonlarında, DMF giderim verimleri sırası ile % 56, 71, 78, 94, 91 ve 85 olarak elde edilmektedir. Bununla birlikte DMF'nin tam giderimi için gerekli olan reaksiyon süresi 5, 20, 30, 40, 50 ve 60 mM giriş PMS konsantrasyonlarında sırası ile 60, 30, 25, 20, 20 ve 25 dakika olarak bulunmuştur.

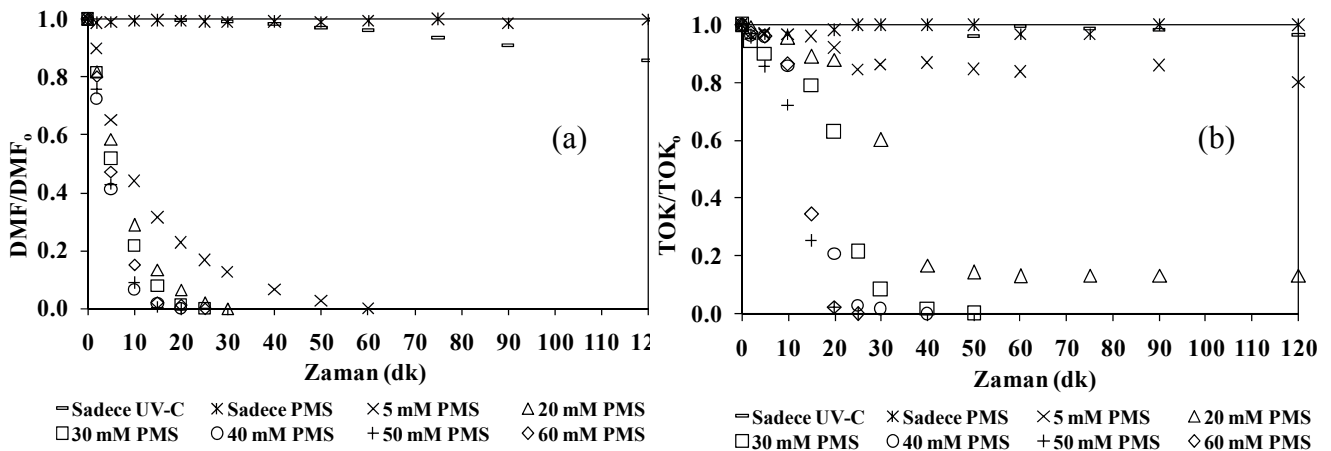
Giriş PMS konsantrasyonunun DMF giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla farklı PMS giriş konsantrasyonlarında (0-60 mM aralığında) yürütülen PMS/UV-C deneyleri sonucunda elde edilen k_{DMF} değerleri Şekil 3'te verilmektedir. Şekil 3'te verilen reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde artan PMS konsantrasyonu ile birlikte reaksiyon hız sabitlerinin belli bir noktaya kadar (PMS = 40 mM) arttığı görülmektedir. DMF giderimi için elde edilen en

yüksek hız sabiti 40 mM PMS konsantrasyonu için 0.287 1/dk olarak bulunmuş olup, bu giriş PMS konsantrasyonunda yürütülen deneyde 20 dakika sonunda DMF tamamen giderilmiştir. Giriş PMS konsantrasyonu 50 ve 60 mM'a çıkarıldığında ise giderim hızlarında azalma gözlenmiştir. H_2O_2 /UV-C ileri oksidasyon sürecinde giriş H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça, organik madde artım verimi yükselmekte, kritik bir H_2O_2 konsantrasyonundan sonra ise düşmekte veya sabit kalmaktadır. Bu durum, ortamdaki aşırı H_2O_2 'in, $\bullet OH$ tutma ve ortamdaki organik maddelerle $\bullet OH$ için rekabet etme özelliği göstermesi ile açıklanabilmektedir (Buxton vd., 1988). PMS/UV-C ileri oksidasyon süreci ile DMF gideriminin incelendiği bu çalışmada da benzer bir durum tespit edilmiştir. PMS/UV-C ileri oksidasyon sürecinde artan PMS konsantrasyonu ile birlikte DMF reaksiyon hızının önce arttığı, daha sonra azaldığı görülmektedir.

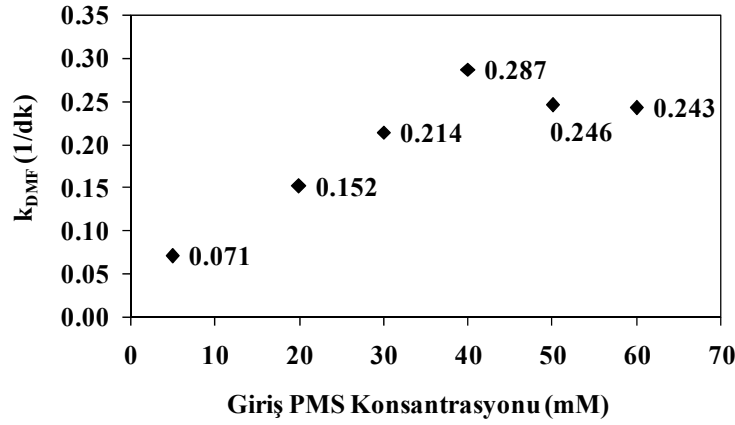
Belirli bir PMS konsantrasyonundan sonra ortamda aşırı olarak bulunan PMS, $SO_4^{\bullet -}$ ve $\bullet OH$ ile reaksiyona girerek Denklem 5 uyarınca reaksiyon hızını düşürmektedir (Fernandez vd., 2004);



Giriş PMS konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı PMS/UV-C oksidasyon deneylerinde zamana bağlı olarak elde edilen TOK gide-



Şekil 2. Giriş PMS konsantrasyonunun PMS/UV-C prosesi ile DMF (a) ve TOK (b) giderimi üzerine etkisi ($DMF_o = 100 \text{ mg/L}$; $TOK_o = 60 \text{ mg/L}$; $pH_o = 3$)



Şekil 3. Farklı giriş PMS konsantrasyonlarında DMF'nin PMS/UV-C prosesi ile oksidasyonunda elde edilen görünür birinciden reaksiyon hız sabitleri ($DMF_o = 100$ mg/L; $TOK_o = 60$ mg/L; $pH_o = 3$)

rimleri incelendiğinde ise artan giriş PMS konsantrasyonu ile TOK giderimlerinde artış meydana geldiği görülmektedir (Şekil 2b). Doğrudan UV-C fotolizi ve sadece PMS kullanılan kontrol deneylerinde TOK giderimi elde edilmemiştir. 5 mM giriş PMS konsantrasyonunda 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen % 20'lik TOK giderim verimi, giriş PMS konsantrasyonunun 20 mM'a artırılması ile % 87'ye yükselmiştir. Giriş PMS konsantrasyonunun 20 mM üzerine artırılması ile tam mineralizasyon sağlanmaktadır. 30, 40, 50 ve 60 mM PMS konsantrasyonunda tam mineralizasyon için gerekli reaksiyon süreleri sırasıyla 50,40, 25 ve 25 dakikadır.

Elektrik enerjisi tüketiminin hesaplanması

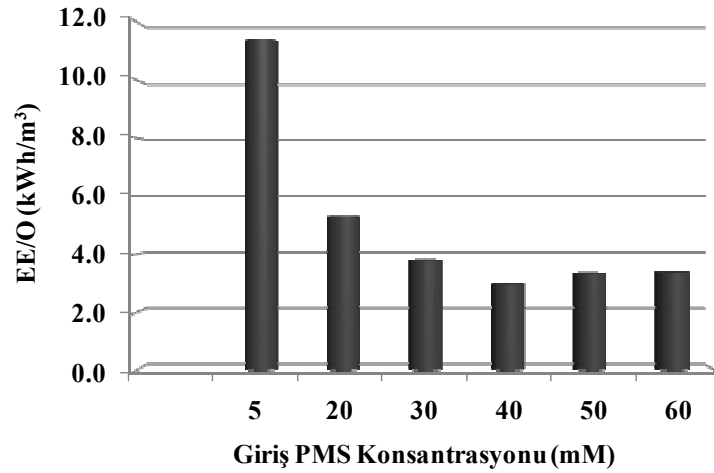
Organik kirleticilerin fotokimyasal arıtmaları elektrik enerjisine bağımlı olan proseslerdir (CCOT, 1995). Fotokimyasal arıtım proseslerinin elektrik enerjisi (EE) sarfiyatları, toplam işletim maliyetlerinin büyük bir kısmını meydana getirmektedir. Bununla birlikte kullanılan oksidanın maliyeti de önem taşımaktadır. Denklem 6 ile 1. dereceden azalma kinetiği gösteren kirleticiler için uyarlanmıştır ve fotokimyasal oksidasyon proseslerinde, 1 m³ atıksuda bulunan kirleticinin % 90 oranında giderilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi sarfiyatı (EE/O, kWh/m³) hesaplanabilmektedir (CCOT, 1995);

$$EE/O = 38.4 \times P / (V \times k_a) \quad (6)$$

burada P kullanılan lambanın gücünü (kW), V reaktör hacmini (L) ve k_a ise görünür birincide reaksiyon hız sabitini (1/dk) ifade etmektedir. Yürütülen PMS/UV-C deneylerinde kullanılan lambanın gücü (P) 40 W olup, reaktör hacmi (V) ise 1.9 L'dir. Denklem No 7'ye göre giriş PMS konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanan EE/O değerleri Şekil 4'te sunulmaktadır. Şekil 4'te verilen sonuçlar incelendiğinde DMF giderimi için en düşük EE/O değeri (2.9 kWsa/m³) 40 mM giriş PMS konsantrasyonu ile çalışılması durumunda sağlanmaktadır. Kinetik değerlendirmelere paralel olarak giriş PMS konsantrasyonunun 50 ve 60 mM'a artırılması halinde DMF giderimi için gerekli olan elektrik enerjisi sarfiyatı artmaktadır.

Değerlendirme ve öneriler

Bu çalışmada, endokrin bozucu ve kanserojen etkileri bulunan ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ftalatlara örnek teşkil etmek üzere dimetil ftalat (DMF) model kirleticisinin, etkin arıtımını gerçekleştirmek için fotokimyasal oksidasyon proseslerinden olan peroksimonosülfat (okson)/UV-C prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar, PMS/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesiyle DMF'nin etkin bir şekilde giderilebileceğini, ayrıca bu proses ile tam mineralizasyonun gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. İncelenen PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesinin, konvansiyonel



Şekil 4. DMF'nin PMS/UV-C ileri oksidasyon prosesi ile arıtımı için hesaplanan EE/O değerleri

yöntemlere kıyasla, işletme kolaylığı, yüksek oksidasyon hızı ve verimi açılarından avantajlı bir arıtma alternatifi olduğu ortaya çıkmaktadır.

Kaynaklar

- Anipsitakis, G.P. ve Dionysiou, D.D., (2004). Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, *Applied Catalysis B: Environmental*, **54**, 155-163.
- Ball D.L. ve Edwards J.O., (1956). The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid (Part I), *Journal of American Chemical Society*, **78**, 1125-1129.
- Bard, A.J., Parsons, R. ve Jordan, J., (1985). Standard potentials in aqueous solution, IUPAC, Decker, New York.
- Bauer, M.J. ve Herrmann, R., (1997). Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes, *Science of the Total Environment*, **208**, 49.
- Betterton, E.A. ve Hoffmann, M.R. (1990). Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxymonosulfate, *Environmental Science and Technology*, **24**, 1819-1824.
- Buxton, G., Greenstock, C., Helman, W. ve Ross, A., (1988). Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 513-886.
- CCOT, (1995). The AOP Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies. Markham, Ontario.
- Chan, K.H. ve Chu, W., (2009). Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxy-monosulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process, *Water Research*, **43**, 2513-2521.
- Chang, E-E., Hsing, H-J., Chiang, P-C., Chen, M-Y. ve Shyng, J-Y., (2008). The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 560-567.
- Chen, W.L. ve Sung, H.H., (2005). The toxic effect of phthalate esters on immune responses of giant freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) via oral treatment, *Aquatic Toxicology*, **74**, 160.
- Ebersson, L., (1987). *Electron transfer reactions in organic chemistry*, Springer-Verlag, Berlin.
- Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T. ve Dezotti M., (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 631-642.
- Fernandez, J., Maruthamuthu, P., Renken, A. ve Kiwi, J., (2004). Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/Co²⁺ reagent in Fenton-like processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**, 207-215.
- Hayon, E. ve Dogliotti, L., (1967). Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions, *The Journal of Physical Chemistry*, **71**, 2511-2516.
- Hayon, E., Treinin, A. ve Wilf, J., (1972). Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO²⁻, SO³⁻, SO⁴⁻ and SO⁵⁻ radicals, *Journal of American Chemical Society*, **94**, 47-57.
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V. ve Angerer, J., (2007). Phthalates: Toxicology and exposure,

- International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **210**, 623-634.
- Huang, Y.F. ve Huang, Y.H., (2009). Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in Bisphenol A degradation using an efficient Co^{2+} /PMS oxidation process, *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 418-426.
- Liang, C.J., Lee, I.L., Hsu, I.Y., Liang, C.P. ve Lin, Y.L., (2008). Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media, *Chemosphere*, **70**, 426-435.
- Lu, Y., Tang, F., Wang, Y., Zhao, J., Zeng, X., Luo, Q. ve Wang, L., (2009). Biodegradation of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and di-*n*-butyl phthalate by *Rhodococcus* sp. L4 isolated from activated sludge, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 938-943.
- Madhavan, J., Maruthamuthu, P., Murugesan, S. ve Ashokkumar, M., (2009). Kinetics of degradation of acid red 88 in the presence of Co^{2+} -ion/peroxomonosulphate reagent, *Applied Catalysis A: General.*, **368**, 35-39.
- Neta, P., Huie, R.E. ve Ross, A.B., (1988). Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solutions, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, 1027.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P. ve Bonnel, C., (1990). Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement de eaux : Mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene, *Water Research*, **24**, 157-168.
- Ölmez-Hanci, T., Imren, C., Arslan-Alaton, I., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O., (2009). H_2O_2 /UV-C oxidation of potential endocrine disrupting compounds: A case study with dimethyl phthalate, *Photochemical and Photobiological Sciences*, **8**, 5, 620-627.
- Petterson, J.W., (1985). *Industrial wastewater treatment technology*, 2nd edition, Butterworth, Boston,.
- Peyton, G.R., (1993). The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers, *Marine Chemistry*, **41**, 91-103.
- Sánchez-Avila, J., Bonet, J., Velasco, G. ve Lacorte, S., (2009). Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant, *Science of the Total Environment*, **407**, 4157-4167.
- Soo Oh B., Jung Y., Oh Y., Yoo Y. ve Kang, J., (2006). Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity, *Science of the Total Environment*, **367**, 681-693.
- Sun, J., Li, X., Feng, J. ve Tian, X., (2009). Oxone/ Co^{2+} oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate, *Water Research*, **43**, 4363-4369.
- Wongniramaikul W., Liao C. ve Kanathanara, P., (2007). Diisobutyl phthalate degradation by Fenton treatment, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*:42567-572.
- Xua, B., Gao, N.Y., Sun, X.F., Xia, S.J., Rui, M., Simonnot, M.O., Causserand, C. ve Zhao, J.F., (2007). Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/ H_2O_2 , *Journal of Hazardous Materials*, **B139**, 132-139.
- Yang, G., Zhao, X., Sun, X. ve Lu, X., (2005). Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction, *Journal of Hazardous Materials*, **B126**, 112-118.
- Ye, Z.L., Cao, C.Q., He, J.C., Zhang, R.X. ve Hou, H.Q., (2009). Photolysis of organic pollutants in wastewater with 206 nm UV irradiation, *Chinese Chemical Letters*, **20**, 706-710.
- Yuan, B.L., Li, X.Z. ve Graham, N., (2008). Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)- TiO_2 -UV reaction system, *Water Research*, **42**, 1413-1420.
- Yunrui, Z., Wanpeng, Z., Fudong, L., Jianbing, W. ve Shaoxia, Y., (2007). Catalytic activity of Ru/ Al_2O_3 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution, *Chemosphere*, **66**, 145-150.