

Sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol giderimi

Çiğdem Bihter YAZICI, İrem ŞEKEROĞLU, Rafet Emir DUYGAN, Ceren İMREN, Tuğba ÖLMEZ-HANCI

İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Maslak, İstanbul.

Özet

Toksik etkileri nedeni ile öncelikli kirleticiler arasında değerlendirilen fenolün persülfat/UV-C, peroksimonosülfat (PMS)/UV-C ve H_2O_2 /UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile artımının incelendiği bu çalışmada her bir proses için ana madde (fenol) ve toplam organik karbon (TOK) giderim verimleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, fenol kirleticisinin arıtımı sırasında oluşan oksidasyon ara ürünleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında sülfat radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol oksidasyonunun yüksek verimler ile gerçekleştiği söylenebilmektedir. İncelenen fotokimyasal oksidasyon prosesi ile fenol gideriminin; görünür birinci dereceden kinetiğe uyum sağladığı belirlenmiştir. 48 mg/L (515 μ M) fenol içeren sentetik olarak hazırlanmış numunelerde başlangıç oksidan dozajının artırılması ile çalışılan her üç proseste gerek fenol giderim/ileri oksidasyon hızları gerekse mineralizasyon mertebeleri belirgin şekilde artmıştır. Persülfat/UV-C prosesi için 0-30 mM konsantrasyon aralığında, en yüksek reaksiyon hız sabiti (0.2267 1/dk.) 30 mM persülfat konsantrasyonunda elde edilmiştir. PMS/UV-C ve H_2O_2 /UV-C prosesleri için optimum başlangıç oksidan dozajları ise sırası ile 20 mM (0.3821 1/dk.) ve 30 mM (0.3585 1/dk.) olarak bulunmuştur. 5 mM oksidan dozajında H_2O_2 /UV-C prosesi ile %87, persülfat/UV-C ve PMS/UV-C prosesleri ile sırası ile %65 ve %33'lük TOK giderim verimleri elde edilmiştir. Oksidan dozajının 20 mM değerine artışı ile persülfat/UV-C (30 dk.) ve H_2O_2 /UV-C (50 dk.) prosesleri ile tam mineralizasyon (%100 TOK giderimi) sağlanmıştır. PMS/UV-C prosesi ile ise %97 mertebesinde TOK giderimi elde edilmiştir. Fenol kirleticisinin, sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımında oluşan oksidasyon ara ürünleri benzokinon, hidrokinon ve katekol olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenol, ileri oksidasyon prosesleri, persülfat/UV-C, peroksimonosülfat (PMS)/UV-C, H_2O_2 /UV-C, oksidasyon ara ürünleri.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Tuğba ÖLMEZ-HANCI. tolmez@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 79.

Bu makale, 17-20 Kasım 2011 tarihinde Namık Kemal Üniversitesi'nde gerçekleştirilen I. Ulusal Kıyı Bölgelerinde Çevre Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu'nda sunulmuştur.

Makale metni 08.03.2012 tarihinde dergiye ulaşmış, 24.05.2012 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Yazıcı, Ç.B., Şekeroğlu, İ., Duygan, R.E., İmren, C., Ölmez-Hancı, T., (2012) 'Sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenol giderimi', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 22: 1, 37-47" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Phenol removal by sulfate and hydroxyl radical based photochemical advanced oxidation processes

Extended abstract

Advanced oxidation processes (AOPs) are among the most promising chemical treatment technologies for the treatment of organic pollutants of different chemical composition. AOPs are based on the generation of very reactive free radicals which react almost indiscriminately with most organic contaminants. Among the various methods available for the generation of free radicals, photolysis of inorganic peroxides has gained considerable importance in recent years. Activation of symmetrical and unsymmetrical peroxides under UV light radiation leads to the generation of HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ as the primary oxidants, through the homolytic cleavage of the peroxide (-O-O-) bond. Since hydrogen peroxide (H_2O_2) and persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) are symmetrical oxidants, activation with UV radiation results in the formation of two HO^\bullet or $\text{SO}_4^{\bullet-}$, respectively. On the other hand, peroxymonosulfate ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$; PMS) is unsymmetrical around the peroxide bond, resulting in its cleavage to HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and HO^\bullet can oxidize a variety of organic compounds, although the pollutant degradation mechanisms with these radicals can be significantly different. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ normally undergoes electron transfer reactions while HO^\bullet may also react via hydrogen-atom abstraction along with an electron-transfer process which is however less prominent in their case.

The objective of this study was to compare and explore the reaction mechanism of phenol degradation by HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -based AOPs. For this purpose these radicals were generated through the activation of PS, H_2O_2 and PMS via UV-C light. It has been postulated that the activation of these inorganic peroxides can be selective towards one type of radicals; i.e. HO^\bullet or $\text{SO}_4^{\bullet-}$, or can resolve in a mixture of HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$. The effectiveness of the studied AOPs and optimum oxidant concentrations were evaluated based on phenol and total organic carbon (TOC) removal efficiencies. Oxidation intermediates generated by HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -mediated reactions with phenol were also identified and degradation pathways were discussed.

The trends in degradation capacities of phenol at varying initial oxidant (PS, H_2O_2 and PMS) concen-

trations were assessed by performing experiments with 48 mg/L (515 μM) aqueous phenol solutions. The initial reaction pH was selected as 3.0. There was a general trend of increasing phenol degradation rates with increasing concentrations of PS, H_2O_2 and PMS, which could be explained by an increase in the steady-state concentration of reactive radical species (HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$) that were responsible for phenol oxidation. For phenol treatment with the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ process an acceleration effect was observed in the phenol degradation rate constants for 5-20 mM H_2O_2 reaching a peak value of 0.359 min^{-1} for 30 mM H_2O_2 . For the PMS/UV-C process, increasing the initial PMS concentration from 5 to 20 mM increased the phenol degradation rate constant around six-fold from 0.069 to 0.382 min^{-1} . An increase beyond 30 mM PMS decreased the phenol degradation rate constant back to 0.231 min^{-1} . In the case of PS/UV-C treatment, no optimum PS concentration was observed at the investigated initial PS concentration range. In the present work it could be demonstrated that for an initial PMS concentration of 20 mM, complete TOC removal was achieved after 30 min PMS/UV-C treatment of 515 μM phenol. TOC removals were obtained as 97% (practically complete) and 84% for the PS/UV-C and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ processes, respectively, under otherwise identical reaction conditions. The decreasing order for TOC removal efficiency was found to be $\text{PMS} > \text{PS} > \text{H}_2\text{O}_2$ for an initial oxidant concentration of 20 mM. In order to establish degradation pathways, it is important to identify / analyze oxidation products. In phenol oxidation chemistry, it has been reported that the formation of hydroquinone, catechol and benzoquinone are major intermediates. Dihydric phenols (hydroquinone and catechol) and benzoquinone were formed during $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ and PMS/UV-C treatment of phenol confirming a HO^\bullet -based oxidation pathway. In case of PS/UV-C process only benzoquinone, which is produced via hydrogen abstraction from hydroquinone, was detected by HPLC analysis. From the experimental results it could be concluded that $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -based AOPs are capable of phenol removal at comparable or even at higher rates than certain HO^\bullet -based AOPs. Efforts are indeed required both on the experimental front as well as kinetic modeling before economically feasible real-scale application of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -based oxidative treatment processes.

Keywords: Phenol, advanced oxidation processes, persulfate/UV-C, peroxymonosulfate (PMS)/UV-C, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, oxidation intermediates.

Giriş

Fenol pek çok endüstriyel ürünün, kimyasalın ham maddesi olup, endüstriyel atıksularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biridir (La Grega vd., 1994) ve çok düşük konsantrasyonlarda dahi insan sağlığına son derece zararlı olduğu bildirildiğinden tehlikeli kirleticiler sınıfında yer almaktadır. Fenol bileşikleri doğal membran yapısına kolaylıkla nüfuz ederek genotoksik, mutajenik ve hepatoksik etkiler göstermekte, solunum ve fotosentezin kataliz mekanizmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Fenol bileşiklerinin çevre açısından buldukları ortamda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Dünya Sağlık Örgütü, içme sularında bulunabilecek maksimum fenol türevlerini; 2,4,6-triklorofenol için 200 µg/L, pentaklorofenol için 9 µg/L, 2-klorofenol için 10 µg/L ve 2,4-diklorofenol için 40 µg/L olarak belirtmiştir (Davi ve Gnudi 1999). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'nın Federal Kayıt Listesinde, 11 tane fenol türevi, insan sağlığı açısından tehlikeli kabul edilmiş ve maksimum kabul edilebilir konsantrasyonları, toksisite derecelerine göre 60 ila 400 µg/L arasında belirlenmiştir. (USEPA, 1984). Türkiye'de ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (SKKY, 2004) atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartlarında, kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde maksimum fenol konsantrasyonu 10 mg/L olarak belirtilmiştir.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan serbest radikallerin reaksiyon ortamında üretilmelerine dayanan proseslerdir. Bu proseslerle, hedef kirleticinin kısmi oksidasyonla toksisitesi giderilmekte ve/veya kirletici biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilen oksidasyon ara ürünlerine dönüştürülmekte, bazı durumlarda ise tamamen oksidasyon son ürünlerine mineralize (karbondioksit ve su) edilmektedir. Çeşitli heterojen ve homojen İOP'de üretilen hidroksil radikalleri (HO•), birçok organik ve inorganik kirleticiyi yüksek hızda ve miktarda oksitleyebilmekte, ancak bazen organik asitler (oksalik asit, formik asit vb.) gibi refrakter karakterdeki kirleticilerin gideri-

minde (oksidasyonunda) yetersiz kalabilmektedir. Bununla birlikte HO•'nin az seçici olma özelliği hedef kirleticinin giderim veriminin azalmasına sebep olmaktadır. HO•'ne göre uygulamada bazı üstünlükleri olan SO₄^{•-}'nin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır (Madhavan vd., 2009; Criquet vd., 2010; Rickman ve Mezyk, 2010; Mendez-Diaz vd., 2010; Lin vd., 2011). SO₄^{•-}, HO•'yle aynı mertebelerde hız sabitleri ile organik maddeler ile reaksiyona girebilmekle birlikte radikal tüketimine sebep olan radikal tutucu olarak adlandırılan bazı inorganik maddelerle daha düşük hız sabitleri ile reaksiyon vermektedir (Liang ve Su, 2009). Bu özellikleri nedeni ile SO₄^{•-} bazlı İOP, ileri arıtma yöntemleri ve temiz teknolojiler arasında yer alan, daha az işletim sorunu olan, reaktör hacmi az (arıtma süresi kısa), organik madde giderim verimi daha yüksek, beraberinde diğer arıtma yöntemlerine göre daha az atık (örneğin: çamur) oluşturan İOP arasında, son yıllarda yüzeysel su ve endüstriyel atıksuların hızlı ve verimli bir şekilde arıtımında kullanımı yeni araştırılmaya başlanan prosesler arasında ön plana çıkmaktadır.

Bu deneysel çalışmada, toksik etkiye sahip olması (Cooper ve Nicell 1996; Davi ve Gnudi 1999) nedeni ile tehlikeli maddeler arasında yer alan fenol kirleticisinin etkin arıtımı için sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal İOP'nin (persülfat/UV-C, peroksimonosülfat (PMS)/UV-C ve H₂O₂/UV-C) kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca fenol model kirleticisinin incelenen fotokimyasal İOP ile arıtımları esnasında oluşan oksidasyon ürünleri tespit edilmiş ve incelenen prosesler için fenolün birinci derece reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

Materyal ve yöntem

Materyaller

Deneysel çalışmada kullanılan fenol (Merck) model kirleticisi analitik saflıktadır. Fotokimyasal oksidasyon deneylerinde yüksek saflıkta (≥99.5) potasyum persülfat (K₂S₂O₈, Sigma-Aldrich), peroksimonosülfat (PMS, 2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄, Merck), H₂O₂ (ağırlık-

ça % 35'lik, Merck) kullanılmıştır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ölçümlerinde kullanılan asetonitril (Merck) ve asetik asit (Merck) ise HPLC saflığındadır. Reaksiyon çözeltilerin pH ayarlamaları için 6 N NaOH (Fluka) ve H₂SO₄ (Fluka) çözeltileri kullanılmıştır.

Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinin yürütülmesi

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 kaynağı 40 W gücünde, düşük basınç civa buharlı ve %85 oranında 254 nm dalga boyunda ışık emisyonu verebilen bir sterilizasyon lambasıdır. Hidrojen peroksit aktinometrisine göre ışık akısı 1.6025×10^{-5} einstein/L sn ve ışık yolu 4.31 cm olarak tayin edilmiştir (Nicole vd., 1990). Bu çalışmada sülfat radikali bazlı fotokimyasal oksidasyon deneylerinde, oksidasyon ve mineralizasyon karakteristiklerinin belirlenebilmesi amacıyla 515 µM (= 48 mg/L) fenol içerecek şekilde distile su kullanılarak hazırlanmış sentetik numuneler kullanılmıştır. Söz konusu fenol konsantrasyonunun seçiminde reaksiyon süresi boyunca oluşan ara ürünlerin belirlenmesine imkan verecek düzeyde olması koşuluna dikkat edilmiştir. Başlangıç oksidan dozajının proses verimine etkilerinin araştırılması amacıyla 0-40 mM başlangıç persülfat, PMS ve H₂O₂ konsantrasyonlarında çalışılmıştır. İncelenen prosesler için başlangıç pH değeri, SO₄^{•-}'nin HO[•]'ne dönüşümünün olmadığı kabul edilen, 3.0 olarak seçilmiştir (Norman vd., 1970). Bu pH değeri, SO₄^{•-} ve HO[•] bazlı fotokimyasal İOP'nin proses performanslarının karşılaştırılması açısından en uygun koşul olarak belirtilmektedir. Numuneler peristaltik pompa yardımıyla fotoreaktöre beslenmiş ve deney süresince pompa yardımı ile sirkülasyon sağlanmıştır (80 mL/dk.). UV-C lambası açılmadan önce başlangıç numunesi alınmış ve sonrasında lamba açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Prosesin arıtma performansı deneysel çalışma süresince, belirlenen zamanlarda

alınan numunelerde pH, fenol, TOK ölçümleri ve oksidasyon ürünlerinin tayini yapılarak değerlendirilmiştir.

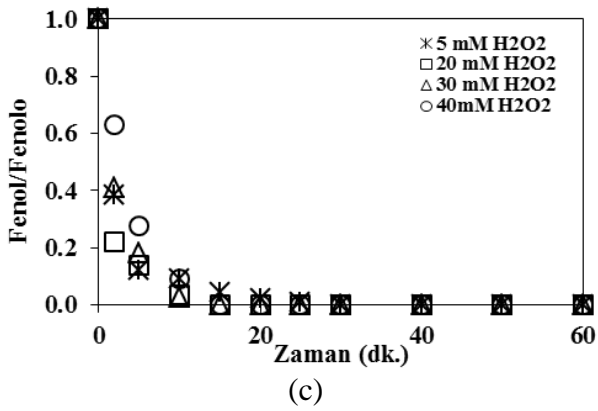
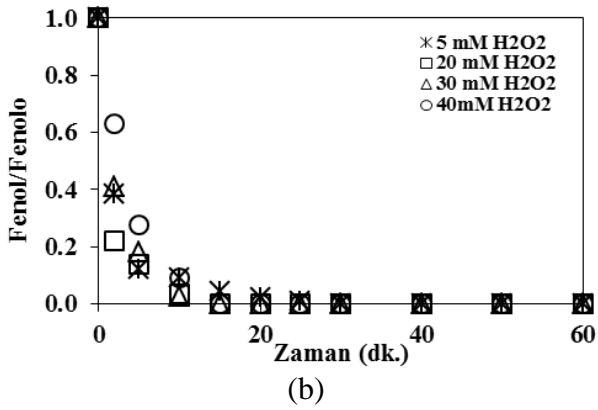
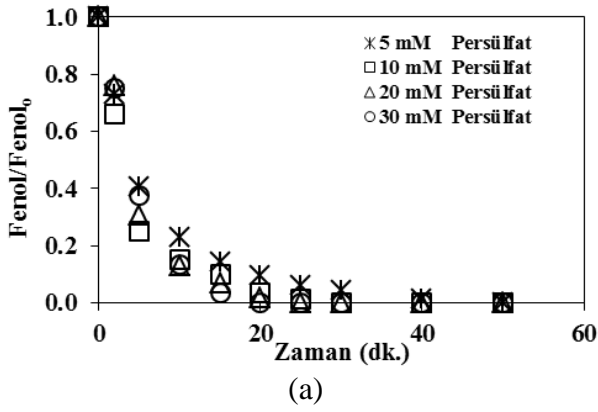
Analitik prosedürler

TOK ölçümleri Shimadzu marka V_{PCN} model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıklı Orion 720A+ marka pH-metre kullanılmıştır. Fenol model kirleticisi ve oksidasyon ara ürünleri ölçümleri, Agilent 1100 Series-Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazında Nova-pack C18 (3.9×150 mm, 5 µm, Waters) kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak asetik asit-asetonitril-distile su (2:20:78, v/v) kullanılmış ve akış hızı 1 mL/dk. olarak ayarlanmıştır. Konsantrasyon değişimlerini belirlemek için Diode-Array Detektörü (DAD, G1315A, Agilent Serisi) kullanılmış ve fenol ve oksidasyon ürünleri katekol, hidrokinon ve benzokinon için sırasıyla 270, 276, 290 ve 245 nm dalga boylarında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Sonuçlar ve tartışma

Fenol giderimi

Başlangıç oksidan dozajının fenol giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneysel çalışmalar, 48 mg/L (515 µM) fenol içeren sulu çözeltilerde, başlangıç pH'sı 3.0'te 5-40 mM aralığındaki oksidan dozajlarında gerçekleştirilmiştir. 120 dakikalık reaksiyon süresi boyunca fenol konsantrasyonlarında elde edilen azalmalar normalize değerler olarak sırasıyla Şekil 1 (a), (b) ve (c)'de persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri için verilmektedir. SO₄^{•-} ve HO[•] bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerine ek olarak sadece UV-C fotolizi ve sadece persülfat, PMS ve H₂O₂ ilavesiyle kontrol deneyleri de yürütülmüştür. Herhangi bir oksidanın reaksiyon çözeltilisine ilave edilmediği sadece UV-C fotolizi deneyinde 120 dk. reaksiyon süresi sonunda fenol konsantrasyonunda %60'lık bir azalma kaydedilmiştir. Sadece persülfat (30 mM), PMS (20 mM) ve H₂O₂ (40mM) kullanılarak yürütülen kontrol deneylerinde ise oksidasyon süresi boyunca fenol giderimi sağlanamamıştır.



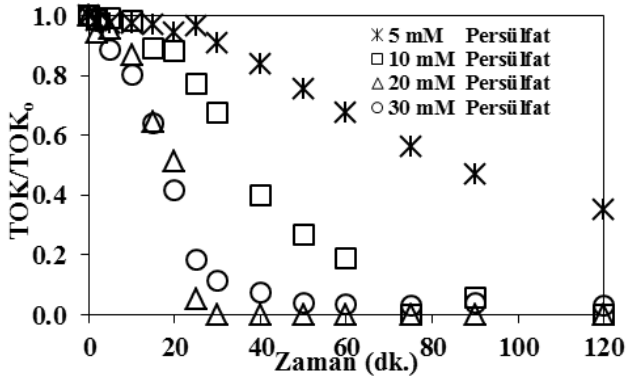
Şekil 1. Başlangıç oksidan dozajının persülfat/UV-C (a), PMS/UV-C (b) ve H₂O₂/UV-C (c) prosesleri ile fenol giderimi üzerine etkisi (Başlangıç koşulları; Fenol = 48 mg/L; TOK = 36 mg/L; pH = 3.0)

Şekil 1(a), (b) ve (c) incelendiğinde 5 mM oksidan dozajında H₂O₂/UV-C prosesi ile 30 dakikalık reaksiyon süresinde fenolün tamamen giderildiği persülfat/UV-C ve PMS/UV-C proseslerinde fenolün tamamen giderimi için ise sırası ile 50 ve 60 dakikaya ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Başlangıç oksidan dozajının artırılma-

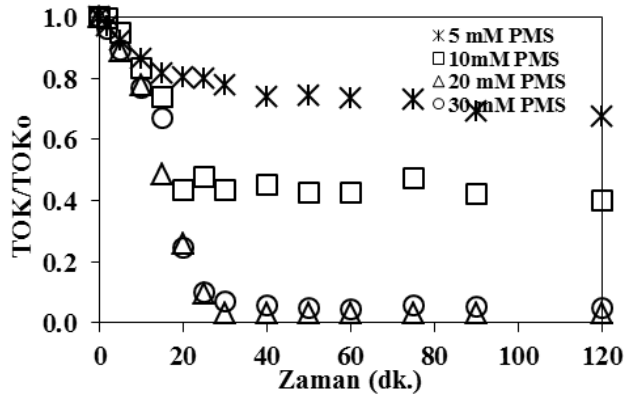
sı ile incelenen her üç proses içinde fenolün tamamen giderimi için gerekli olan reaksiyon süreleri azalmıştır. Persülfat/UV-C prosesi için %100 fenol giderimi 10 mM oksidan dozajında 30 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleşirken persülfat konsantrasyonunun 20 ve 30 mM değerlerine artırılması ile bu süreler 25 ve 20 dakikaya düşmüştür. PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C proseslerinde ise başlangıç oksidan dozajının artırılması ile fenol giderim verimleri belirli bir oksidan dozajına kadar artış göstermiştir (PMS/UV-C prosesi için 20 mM, H₂O₂/UV-C prosesi için 30 mM). Başlangıç PMS ve H₂O₂ konsantrasyonunun 20 mM ve 30 mM değerine artırılması ile fenolün tamamen giderildiği reaksiyon süreleri PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri için sırası ile 10 ve 15 dakika olarak bulunmuştur.

Organik madde giderimi

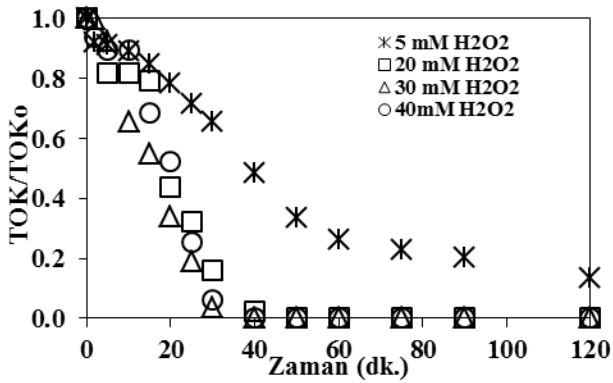
Başlangıç oksidan dozajının persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C proseslerinin verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda zamana bağlı elde edilen TOK giderimleri sırasıyla Şekil 2 (a)-(c)'de gösterilmiştir. Sadece UV-C fotolizi kontrol deneyinde TOK giderimi % 5 ile sınırlı kalmıştır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında sadece UV-C fotolizinin fenol oksidasyonu için verimli bir proses olduğu fakat oluşan ara ürünlerin mineralizasyonunda yetersiz kaldığı söylenebilmektedir. Reaksiyon çözeltilisine sadece oksidan ilavesi yürütülen kontrol deneylerinde ise TOK giderimi elde edilememiştir. Şekil 2'den de görüleceği üzere 5 mM başlangıç oksidan dozajı ile gerçekleştirilen deneylerde 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda farklı seviyelerde TOK giderim verimleri elde edilmiştir. H₂O₂/UV-C prosesi, elde edilen %87'lik TOK giderimi ile en verimli proses olarak belirlenmiştir. Bu prosesi sırasıyla %65 ve %33'lük TOK giderim verimleri ile persülfat/UV-C ve PMS/UV-C prosesleri takip etmektedir. İncelenen her üç proses ile elde edilen TOK giderimleri karşılaştırıldığında, sabit bir zaman diliminde belirli bir noktaya kadar artan oksidan dozajı ile TOK giderimlerinde artış meydana geldiği görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2. Başlangıç oksidan dozajının persülfat/UV-C (a), PMS/UV-C (b) ve H₂O₂/UV-C (c) prosesleri ile TOK giderimi üzerine etkisi

(Başlangıç koşulları; Fenol = 48 mg/L; TOK = 36 mg/L; pH = 3.0)

Persülfat/UV-C prosesi için 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda başlangıç oksidan dozajının 10 mM'a artırılması ile 5 mM için elde edilen

%10'lük TOK giderim verimi %34 değerine yükselmiştir. Oksidan dozajının 20 mM'a artırılması ile aynı reaksiyon süresi sonunda tam mineralizasyon (%100 TOK giderimi) sağlanmıştır. Bu noktadan sonra artan oksidan dozajı ile (30 mM) TOK giderim veriminde (%89) azalma meydana gelmiştir. Benzer tablo PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri için de geçerlidir. PMS/UV-C prosesi için 30 dakikalık reaksiyon süresinde 5, 10, 20 ve 30 mM başlangıç PMS konsantrasyonlarında, TOK giderim verimleri sırası ile % 22, 56, 97 ve 93 olarak elde edilmektedir. Aynı reaksiyon süresinde H₂O₂/UV-C prosesi için 5 mM başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunda ulaşılan % 35'lik TOK giderim verimi, 20, 30 ve 40 mM başlangıç H₂O₂ konsantrasyonlarında sırası ile % 84, 96 ve 94 olarak bulunmuştur.

Kinetik değerlendirme

İncelenen her üç fotokimyasal oksidasyon prosesi ile fenol gideriminin yüksek korelasyon katsayıları (R²) ile görünür birinci derece reaksiyon kinetiğine;

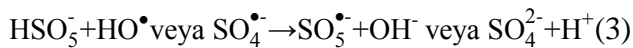
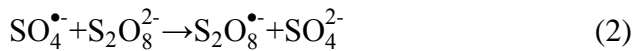
$$-\frac{d[\text{Fenol}]}{dt} = k_{\text{Fenol}}[\text{Fenol}] \quad (1)$$

uyum sağladığı görülmüştür. Burada k_{Fenol} görünür birinci derece hız sabitini (1/dk), [Fenol] ise fenol konsantrasyonunu (mM) göstermektedir. Çalışılan her üç proses için tüm oksidan dozajlarında fenol giderimi için elde edilen görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'den görüldüğü gibi artan PMS ve H₂O₂ konsantrasyonuyla birlikte reaksiyon hız sabitlerinin belli bir noktaya kadar (PMS = 20 mM; H₂O₂ = 30 mM) artmaktadır. Persülfat/UV-C prosesi için ise çalışılan konsantrasyon aralığında, en yüksek reaksiyon hız sabiti (0.2267 1/dk.) 30 mM persülfat konsantrasyonunda elde edilmiştir. PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri için başlangıç oksidan dozajının 30 mM ve 40 mM değerlerine artırılması ile reaksiyon hızlarında azalma söz konusu olmuştur.

Tablo 1. Farklı başlangıç oksidan dozajlarında fenolün persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile oksidasyonunda elde edilen görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri (Başlangıç koşulları; Fenol = 48 mg/L; TOK = 36 mg/L; pH = 3.0)

Oksidan/UV-C	Oksidan dozajı (mM)	k _{Fenol} (1/dk.)	R ²
Persülfat	5	0.1056	0.997
	10	0.1732	0.989
	20	0.2004	0.985
	30	0.2267	0.994
PMS	5	0.0691	0.976
	10	0.3270	0.997
	20	0.3821	0.997
	30	0.2307	0.999
H ₂ O ₂	5	0.1747	0.981
	20	0.3367	0.990
	30	0.3585	0.995
	40	0.2402	0.998

Fotokimyasal İOP'nin (persülfat/UV-C, PMS/UV-C, H₂O₂/UV-C) kinetiği ve verimi üzerine oksidan dozajının etkisi birçok çalışmada incelenmiştir (Ölmez-Hancı vd., 2009; İmren vd., 2010; Alaton ve Balcıoğlu, 2001; Behnadjady vd.; 2004; Arslan-Alaton ve Erdinç, 2006). Başlangıç oksidan dozajının artması ile organik madde giderim verimi ve hızı yükselmekte, ancak kritik bir oksidan dozajından sonra elde edilen verim ve hız düşmekte veya sabit kalmaktadır. Bu durum, ortamda aşırı miktarda bulunan oksidanın, serbest radikalleri (SO₄^{•-} ve HO[•]) tutma ve ortamdaki organik maddelerle serbest radikaller için rekabet etme özelliği göstermesi ile açıklanabilmektedir. SO₄^{•-} ve HO[•] bazlı fotokimyasal İOP için, başlangıç oksidan dozajına bağlı inhibisyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Buxton vd., 1988; Fernandez vd., 2004; Criquet vd., 2009). Belirli bir oksidan dozajından sonra ortamda aşırı olarak bulunan persülfat, PMS, ve H₂O₂, Reaksiyon 2, 3 ve 4 uyarınca SO₄^{•-} ve HO[•] ile reaksiyona girerek reaksiyon hızını düşürmektedir (Buxton vd., 1988; Fernandez vd., 2004; Criquet vd., 2009);



Persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C fotokimyasal oksidasyon prosesleri ile fenol gideriminin incelendiği bu çalışmada da PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri için benzer bir durum tespit edilmiştir. Söz konusu proseslerde artan PMS ve H₂O₂ konsantrasyonlarında fenol giderim hızının önce arttığı, daha sonra azaldığı görülmektedir. Persülfat/UV-C prosesi için ise çalışılan konsantrasyon aralığında fenol giderim hızı artan persülfat konsantrasyonu ile artış göstermiş, fenol giderim hızının maksimum olduğu bir optimum dozaj belirlenememiştir. Bununla birlikte söz konusu proses için TOK giderim verimleri incelendiğinde başlangıç persülfat konsantrasyonunun 30 mM' a artırılması ile organik madde giderim hızının düştüğü görülmektedir.

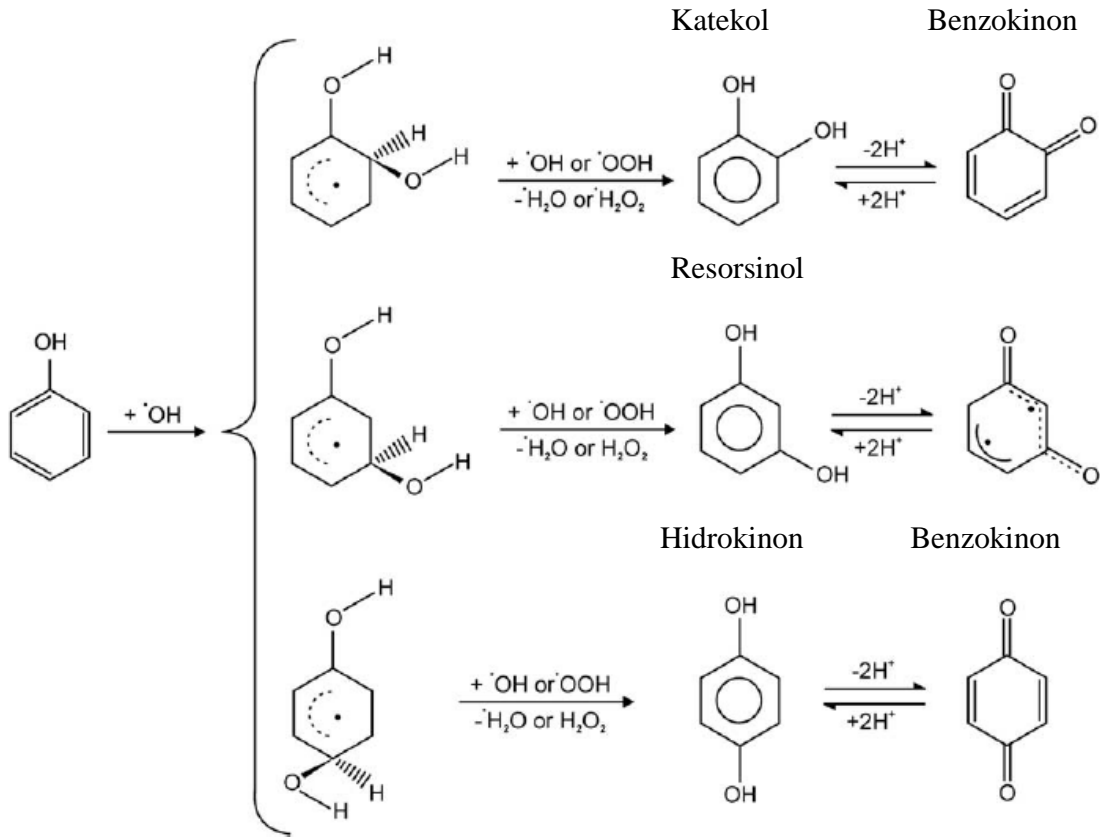
Oksidasyon ürünleri

Literatürde HO[•] bazlı İOP ile fenol arıtımında, katekol, hidrokinon benzokinon gibi aromatik ara ürünlerin ve mukonik, maleik, fumarik, oksalik ve formik asit gibi organik asitlerin oluştuğu belirtilmektedir (Mijangos vd., 2006; Yalancı vd., 2009). Oksidasyon reaksiyonunun sürdürülmesi ile oluşan bu organik asitlerin mine-

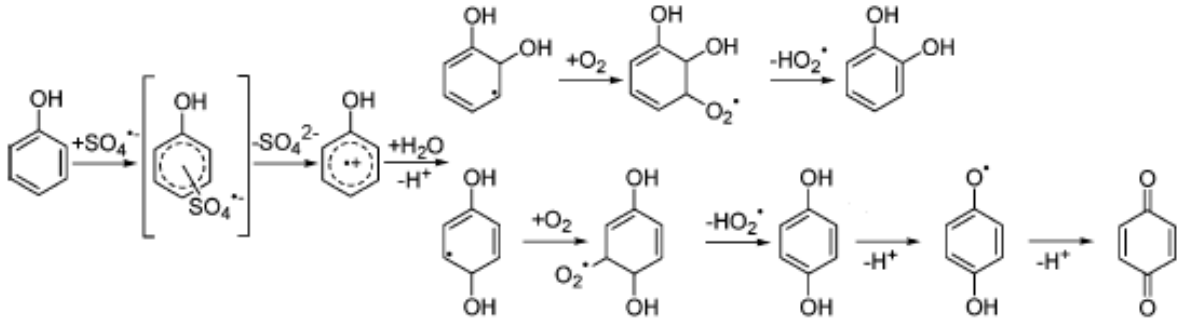
ra-lizasyonu gerçekleşmektedir. Fenolün HO[•] ile oksidasyonu için literatürde aromatik ara ürünlerin oluşumu için önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 3'te verilmiştir (Morales-Roque vd., 2009). Sülfat radikali ile fenol oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada (Anipsitakis vd., 2006) meydana gelen ilk oksidasyon ürünün hidroksisikloheksadienil radikali olduğu belirtilmiştir (Şekil 4). Daha sonraki aşamalarda ise hidroksisikloheksadienil radikalının hidrolizinin gerçekleşerek hidroksillenmiş radikallerin oluştuğu ve bu radikallerin çözülmüş oksijen ile reaksiyona girerek katekol ve hidrokinon gibi daha stabil ara ürünlere, ve bu ürünlerin ise hidrogen uzaklaştırılması reaksiyonu ile benzokinona dönüştüğü rapor edilmiştir. Şekil 3 ve 4'ten de görüldüğü gibi fenolün gerek HO[•] gerekse SO₄^{•-} ile oksidasyonu sırasında benzer aromatik ara ürünler oluşmaktadır.

Literatürde yer alan bu bilgilerden yola çıkılarak bu deneysel çalışma kapsamında fenol model kirleticisinin oksidasyon ara ürünleri olarak ka-

tekol, hidrokinon ve benzokinon ölçümleri HPLC kullanılarak gerçekleştirilmiş ve söz konusu ara ürünlerin konsantrasyon değişimleri reaksiyon süresince izlenmiştir. Oksidasyon reaksiyonları sırasında oluşan birçok ara ürünün konsantrasyon profillerinin, zamanla artan, pik değerine ulaşan (reaksiyon süresi boyunca ulaşılan en yüksek konsantrasyon) ve sonrasında oksidasyonun devamı ile azalmaya başlayan bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Pik değerine ulaşmak için, ara ürünlerin oluşum hızlarının oksidasyon hızlarından daha yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle, oksidasyon reaksiyonunun başlangıcından pik değere ulaşılan dek geçen süre içerisinde, ara ürünlerin birikimi gerçekleşmektedir. Fenol model kirleticisi ile yürütülen fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinde ölçümleri gerçekleştirilen hidrokinon, katekol ve benzokinon ara ürünlerinin pik konsantrasyonları ve oluşum süreleri, giderilmeden kalan ara ürün konsantrasyonları ve giderim süreleri Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 3. Fenolün hidroksil radikali ile oksidasyon mekanizması (Morales-Roque vd., 2009)



Şekil 4. Fenolün sülfat radikali ile oksidasyon mekanizması (Anipsitakis vd., 2006)

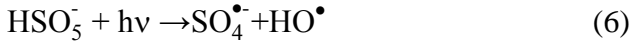
Tablo 2. Fenol model kirleticisinin persülfat/UV-C, PMS/UV-C, H₂O₂/UV-C prosesleri ile oksidasyonunda ara ürün oluşumu (Başlangıç koşulları; Fenol = 48 mg/L; TOK = 36 mg/L; pH = 3.0)

Proses	Pik konsantrasyonu ve oluşma süresi		
	Hidrokinon	Katekol	Benzokinon
Persülfat/UV-C			
5 mM	Oluşum yok	Oluşum yok	0.1 mg/L- 15 dk.
30 mM	Oluşum yok	Oluşum yok	0.14 mg/L-15 dk.
PMS/UV-C			
5 mM	0.66 mg/L- 5 dk.	1.63 mg/L-10 dk.	3.22 mg/L- 5 dk.
30 mM	0.75 mg/L-5 dk.	7.12 mg/L-2 dk.	3.19 mg/L-2 dk.
H ₂ O ₂ /UV-C			
5 mM	1.5 mg/L-25 dk.	Oluşum yok	2.42 mg/L-2 dk.
30 mM	0.89 mg/L-5 dk.	11 mg/L- 2 dk.	3.10 mg/L-2 dk.

Tablo 2’de görüldüğü üzere persülfat/UV-C prosesinde çalışılan her iki başlangıç persülfat konsantrasyonunda da hidrokinon ve katekol oluşumu söz konusu olmamıştır. Benzokinon ara ürününün pik konsantrasyonu ise 15 dakikalık reaksiyon süresinde, 5 mM persülfat konsantrasyonunda 0.1 mg/L, 30 mM persülfat konsantrasyonunda ise 0.14 mg/L olarak tespit edilmiştir. PMS/UV-C prosesi ile fenol arıtımında ise her üç ara ürünün de oluşumu söz konusudur.

Pik ara ürün konsantrasyonları, artan başlangıç PMS konsantrasyonu ile artış göstermiş ve oluşma süreleri daha kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleşmiştir. H₂O₂/UV-C prosesi ile fenol gideriminde ise 5 mM başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunda katekol oluşumu gözlenmezken, başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun 30 mM’a artırılması ile 2 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 11 mg/L mertebelerinde katekol ara ürününün oluştuğu tespit edilmiştir.

Persülfat/UV-C, PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile sülfat ve hidroksil radikallerinin oluşumları Reaksiyon 5-7’de verilmektedir. Persülfat/UV-C prosesi, S₂O₈²⁻’in UV-C radyasyonu ile doğrudan fotolizi ile Reaksiyon 5’te görüldüğü gibi SO₄^{•-} oluşumunu içermektedir (Criquet ve Vel Leitner, 2009; Huang vd., 2005; Anipsitakis ve Dionysiou, 2004). PMS/UV-C prosesinde ise PMS’nin UV ışığı ile aktive edilmesi ile bir SO₄^{•-} ve HO[•] oluşmakta (Reaksiyon 6) ve bu iki radikalın aynı anda oluşumu H₂O₂/UV-C ve persülfat/UV-C proseslerinin oksidasyon potansiyelini tek bir prostele birleştirmektedir (Anipsitakis ve Dionysiou, 2004). Bu çalışma çerçevesinde gerçekleştirilen ara ürün tayini ışığında fenol oksidasyonunda hidroksil radikalının ortamda bulunması durumunda hidrokinon, katekol ve benzokinon ara ürünlerinin oluşumunun olduğu, sadece sülfat radikalının ortamda bulunması durumunda ise benzokinon ara ürünü üzerinden oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği söylenebilmektedir.



Değerlendirme ve öneriler

Bu çalışmada, toksik ve kanserojenik etkileri nedeni ile öncelikli kirleticiler arasında değerlendirilen fenolün persülfat/UVC, peroksimonosülfat (PMS)/UV-C ve H₂O₂/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtım potansiyelleri ana madde ve toplam organik karbon giderim verimleri ve hızları dikkate alınarak incelenmiştir. Bununla birlikte, fenol kirleticisinin arıtımı sırasında oluşan ara ürünlerin tespiti gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmiştir.

- Başlangıç oksidan dozajının proses verimi üzerine etkilerinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, fenol giderim hızları göz önünde tutulduğunda PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri için optimum başlangıç oksidan dozajı sırası ile 20 mM ve 30 mM olarak bulunmuştur. Persülfat/UV-C prosesi için ise çalışılan başlangıç oksidan aralığında bir optimum bulunmamıştır. Bununla birlikte söz konusu proses için başlangıç oksidan dozajının 30 mM'a artırılması durumunda TOK giderim verimlerinde düşüş gözlenmiştir.
- Fenolün incelenen her üç fotokimyasal oksidasyon prosesi ile ileri oksidasyonunda gideriminin; görünür birinci derece reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir. Persülfat/UV-C prosesi için 0-30 mM konsantrasyon aralığında, en yüksek fenol giderimi reaksiyon hız sabiti (0.2267 1/dk.) 30 mM persülfat konsantrasyonunda elde edilmiştir. PMS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri için optimum başlangıç oksidan dozajlarında reaksiyon hız sabitleri sırası ile 0.3821 1/dk. (20 mM) ve 0.3585 1/dk. (30 mM) olarak hesaplanmıştır.
- Oksidasyon ara ürünlerinin tespiti için yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında, fenolün hidroksil radikali ile

oksidasyonu sırasında katekol, hidrokinon ve benzokinon ara ürünlerinin oluştuğu, sülfat radikali ile oksidasyonu sırasında ise benzo-kinon ara ürünü üzerinden oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği söylenebilmektedir.

- Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar, incelenen fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin fenol oksidasyonunda gerek ana madde giderimi gerekse mineralizasyonun sağlanması için etkin olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Kaynaklar

- Alaton, I.A., Balcioglu, I.A., (2001). Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: A case study with hydrolysed Reactive Black 5, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **141**, 247-254.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., (2004). Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, *Applied Catalysis B: Environment*, **54**, 155-163.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., González, M.A., (2006). Cobalt-mediated activation of peroxy-monosulphate and sulphate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions, *Environmental Science and Technology*, **40**, 1000-1007.
- Arslan-Alaton, I., Erdinç, E., (2006). Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry, *Water Research*, **40**, 3409-3418.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M., (2004). Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere*, **55**, 129-134.
- Buxton, G., Greenstock, C., Helman, W., Ross, A., (1988). Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions, *Journal Physical & Chemical Reference Data*, **17**, 513-886.
- Criquet, J., Nebout, P., Vel Leitner, N.K., (2010). Enhancement of carboxylic acid degradation with sulfate radical generated by persulfate activation, *Water Science and Technology*, **61**, 1221-1226.
- Criquet, J., Vel Leitner, N.K., (2009). Degradation of acetic acid with sulphate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere*, **77**, 194-200.

- Davi, M.L., Gnudi, F., (1999). Phenolic compounds in surface water, *Water Research*, **33**, 3213-3219.
- Fernandez, J., Maruthamuthu, P., Renken, A., Kiwi, J., (2004). Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/ Co^{2+} reagent in Fenton-like processes, *Applied Catalysis B: Environment*, **49**, 207-215.
- Huang, K., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A., (2005). Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation, *Chemosphere*, **61**, 551-560.
- İmren, C., Ölmez-Hancı, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., Arslan-Alaton, İ., (2010). Peroksimonosülfat (okson)/UV-C Fotokimyasal Prosesi ile Dimetil Ftalatın Giderimi., *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü*, **20**, 2, 39-47.
- La Grega M.D., Buckingham P.L., Evans J.C., (1994). *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill, New York.
- Liang, C., Su, H-W., (2009). Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 5558-5562.
- Lin, Y-T., Liang, C., Chen, J-H., (2011). Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol, *Chemosphere*, **82**, 1168-1172.
- Madhavan, J., Maruthamuthu, P., Murugesan, S., 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.
- Mendez-Diaz, J., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Canonica, S., von Gunten, U., (2010). Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals, *Chemical Engineering Journal*, **163**, 300-306.
- Mijangos, F., Varona F., Villota, N., (2006). Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent, *Environmental Science and Technology*, **40**, 5538-5543.
- Morales-Roque, J., Carrillo-Cardenas, M., Jayanthi, N., Cruz, J., Pandiyan, T., (2009). Theoretical and experimental interpretations of phenol oxidation by hydroxyl radical, *Journal of Molecular Structure:Theochem*, **910**, 74-79.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P., Bonnel, C., (1990). Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement de eaux: Measure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene., *Water Research*, **24**, 157-168.
- Norman, R.O.C., Storey, P.M., West, P.R., (1970). Electron spin resonance studies. Part XXV. Reactions of sulphate radical anion with organic compounds. *Journal of American Chemical Society*, 1087-1095.
- Ölmez-Hancı, T., İmren, C., Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Tünay, O., (2009). H_2O_2 /UV-C oxidation of potential endocrine disrupting compounds: a case study with dimethyl phthalate, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **8**, 620-627.
- Rickman, K.A., Mezyk, S.P., (2010). Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of β -lactam antibiotics in water, *Chemosphere*, **81**, 359-365.
- SKKY, (2004). *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, Resmi Gazete, 25687, 31 Aralık Cuma 2004.
- US EPA, (1984). Methods 604. Phenols in Federal Register. October 26, Part VIII, 40 cfr, Part 136, 58.
- Yalfani, M.S., Contreras, S., Medina, F., Sueiras, J.E., (2009). Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide, *Applied Catalysis B: Environment*, **89**, 519-526.