



Mechanochemical dechlorination of hexachlorocyclohexane isomers by planetary ball mill in the presence of metal oxides

Volkan Pelitli^{1*}, Uğur Kurt², Oltan Canlı¹

¹Environment and Cleaner Production Institute, TÜBİTAK Marmara Research Center, Kocaeli, 41470, Turkey

²Department of Environmental Engineering, Yıldız Technical University, İstanbul, 34220, Turkey

Highlights:

- Mechanochemical dechlorination of HCH with coal fly ash (FA) and refractory brick (RB) waste was carried out
- HCH is completely destroyed by coal fly ash within 600 min via mechanochemical dechlorination
- Coal fly ash shows much higher reactivity than refractory brick waste

Keywords:

- Dechlorination
- Hexachlorocyclohexane
- Planetary ball mill
- Persistent organic pollutants

Article Info:

Received: 03.11.2017

Accepted: 24.01.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.416533

Acknowledgement:

Correspondence:

Author: Volkan Pelitli
e-mail:
volkan.pelitli@tubitak.gov.tr
phone: +90 262 677 29 98

Graphical/Tabular Abstract

Although the use of hexachlorocyclohexane (HCH, $C_6H_6Cl_6$) is currently prohibited, the remaining production stocks of HCH are still present. Recent investigations have shown that mechanochemical dechlorination is a promising method to degrade HCH. However, the mechanochemical dechlorination method still needs further investigations. For this reason, in this study, mechanochemical dechlorination of HCH isomers were investigated for the first time by using coal fly ash (FA) and refractory brick waste (RB) which contain various metal oxides.

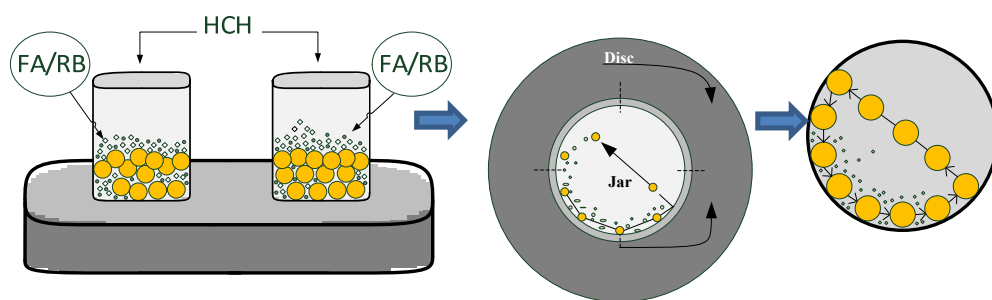


Figure A. Mechanochemical dechlorination of hexachlorocyclohexane with planetary ball mill

Purpose: Mechanochemical dechlorination is a high potential technology for the degradation of persistent organic pollutants and we investigate the dechlorination efficiency of HCH by milling with FA and RB in a planetary ball mill under different milling conditions.

Theory and Methods:

Pulverisette-6 premium line (Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) high-speed planetary moving ball mill was used for the mechanochemical dechlorination process. Parameters such as mass ratios (1:20 m/m), running time (10-600 min) and rotational speed (500 rpm) were determined by our previous studies.

Results:

FA was found the best reagent in promoting the destruction HCH, which was completely destroyed after 600 min grinding at a charge ratio of 1:20 (HCH/reagent, m/m), a ball mass/mixture mass ratio of 4:1 and a mill rotation speed of 500 rpm.

Conclusion:

Mechanochemical destruction is a promising technology and HCH was completely destroyed at room temperature at the end of 600 min using low cost FA without any additional heat requirement.



Hegzaklorosiklohegzan izomerlerinin metal oksit varlığında gezegen hareketli bilyeli değirmen kullanılarak mekanokimyasal deklorasyonu

Volkan Pelitli^{1*}, Uğur Kurt², Oltan Canlı¹

¹TÜBİTAK MAM, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Barış Mah. Dr. Zeki Acar Cad. NO:1 PK. 21 Gebze, Kocaeli, Türkiye

²Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Esenler, İstanbul, 34220, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Uçucu kömür külü ve refrakter tuğla atığı kullanılarak HCH'in mekanokimyasal deklorasyonu gerçekleştirilmiştir
- HCH, mekanokimyasal deklorasyon ile 600 dakika içinde kömür uçucu külü ile tamamen giderilmiştir
- Kömür uçucu külü, refrakter tuğla atığından çok daha yüksek reaktivite göstermiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 03.11.2017
Kabul: 24.01.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.416533

Anahtar Kelimeler:

Mekanokimyasal deklorasyon, hegzaklorosiklohegzan, gezegen hareketli bilyeli değirmen, kalıcı organik kirleticiler

ÖZET

Zararlı etkilerinden dolayı günümüzde hegzaklorosiklohegzan (HCH, C₆H₆Cl₆) kullanımı yasaklanmış olsa da geçmişten kalan üretim stokları hala mevcuttur. Son araştırmalar mekanokimyasal deklorasyon prosesinin HCH'ın gideriminde umut vaat eden bir yöntem olduğunu göstermiştir. Ancak mekanokimyasal deklorasyon prosesinin geçerli bir yöntem olabilmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla mevcut çalışmada; içeriğinde çeşitli metal oksitler bulunduran uçucu kömür külü (UK) ve refrakter tuğla atığı (RT) kullanılarak hegzaklorosiklohegzan (HCH) izomerlerinin mekanokimyasal deklorasyonu ilk defa araştırılmıştır. Mekanokimyasal deklorasyon prosesi oda sıcaklığında gezegen hareketli bilyeli değirmende gerçekleştirilmiş ve giderim veriminin belirlenmesi amacıyla elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografi (GC-ECD) cihazı kullanılmıştır. Sonuçlar 1:20 (m/m) oranında HCH: UK kullanılarak 600 dk. sonunda HCH izomerlerinin tamamıyla giderildiğini göstermiştir. Organik klorun suda çözünür kloro dönüşüm oranı ise %52'dir. Proses sonunda bilye sıcaklıkları 105°C'ye kadar yükselmiş ve reaktif+HCH karışım sıcaklıkları da proses süresi ile birlikte sürekli olarak artmıştır. Tetraklorobenzenler (TeKBz) ve triklorobenzenler (TKBz) ise deklorasyon sırasında tespit edilen izomerlerdir. Çalışma sonuçlarına göre HCH izomerlerinin mekanokimyasal deklorasyonu, termal arıtma ve biyotik parçalama uygulamalarına alternatif çevre dostu bir teknolojidir.

Mechanochemical dechlorination of hexachlorocyclohexane isomers by planetary ball mill in the presence of metal oxides

H I G H L I G H T S

- Mechanochemical dechlorination of HCH with coal fly ash and refractory brick waste was carried out
- HCH is completely destroyed by coal fly ash within 600 min via mechanochemical dechlorination
- Coal fly ash shows much higher reactivity than refractory brick waste

Article Info

Research Article
Received: 03.11.2017
Accepted: 24.01.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.416533

Keywords:

Mechanochemical dechlorination, hexachlorocyclohexane, planetary ball mill, persistent organic pollutants

ABSTRACT

Although the use of hexachlorocyclohexane (HCH, C₆H₆Cl₆) is currently prohibited, the remaining production stocks of HCH are still present. Recent investigations have shown that mechanochemical dechlorination is a promising method to degrade HCH. However, the mechanochemical dechlorination method still needs further investigations. For this reason, in this study, mechanochemical dechlorination of HCH isomers were investigated for the first time by using coal fly ash (FA) and refractory brick waste (RB) which contain various metal oxides. The mechanochemical dechlorination process was carried out at room temperature using a planetary ball mill and the gas chromatograph with electron capture detector (GC-ECD) was used to determine the degradation efficiency. The results show that HCH isomers can be completely destroyed after 600 min grinding time in a mixture with a HCH/FA ratio of 1:20 (m/m). The conversion rate of chlorine to water soluble chlorine is 52%. At the end of the process, the ball temperatures increased up to 105°C and the mixture temperatures of reagent + HCH were continuously increased with the process time. Tetrachlorobenzenes (TeCBz) and trichlorobenzenes (TCBz) are the isomers detected during the dechlorination. Based on this study, mechanochemical dechlorination of HCH isomers is a eco-friendly technology alternative to thermal treatment and biotic degradation applications.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: volkan.pelitli@tubitak.gov.tr, ukurt@yildiz.edu.tr, oltan.canli@tubitak.gov.tr /

Tel: +90 262 677 2998

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sahip olduğu insektisit özellikleri nedeni ile organoklorlu pestisit olan hegzaklorosiklohegzan (HCH) dünya genelinde, İkinci Dünya Savaşından sonra 1990'lara kadar yaygın olarak kullanılmıştır [1]. HCH, birçok toprak konakçı ve bitki yiyen böceğin gideriminde, farklı bitkilerde, evlerde, böcek kaynaklı hastalıkların kontrolü ve tohum artırımında fungusitlerle birlikte kullanılmış olup, insan vücudunda birikim oluşturmasının tespit edilmesi ile asıl zararları 1950'li yıllarda ortaya konmaya başlamıştır. Bu kimyasalın global kullanım miktarının tespit edilmesi oldukça zor olmakla birlikte, 1948-1997 yılları arasında toplam kullanım miktarının 10 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir, kullanım miktarı açısından ise dünya genelinde Çin, Hindistan, Rusya, Fransa, Mısır, Japonya, ABD, Almanya, İspanya ve Meksika gibi ülkeler ön plana çıkmaktadır [2].

HCH ilk olarak 1825 yılında Michael Faraday tarafından sentezlenmiş ve lindan'ın (γ -HCH) insektisit özellikleri de 1942'de İngilizler tarafından keşfedilmiştir [3]. Geçmişte HCH üretimi için kullanılan birçok metot bilinmektedir. Bunların hepsi ultraviyole ışığı altında veya kimyasal aktivatör varlığında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon sırasında benzen molekülü ile klor atomu reaksiyona sokulmakta ve klorinasyon işlemine HCH üretilinceye kadar devam edilmektedir [4]. Kimyasal olarak sentezlenen HCH, klor atomlarının dizilişine göre isimlendirilen toplam 8 adet stereoizomerden oluşmaktadır. Bunlardan sadece alfa (α -), beta (β -), gamma (γ -), delta (δ -) ve epsilon (ϵ -) izomerleri stabil özellikler gösterdiğinden karışım içerisinde tespit edilebilmektedir [5].

HCH ve/veya γ -HCH üretim sahaları birçok Avrupa ülkesinde bulunmaktadır. Ülkemizde dâhil olmak üzere Çin, Rusya, Hindistan, Çek Cumhuriyeti, İspanya, Fransa, Almanya, İngiltere, İtalya, Romanya, Bulgaristan ve Polonya geçmişte üretim yapılan başlıca ülkelerdir [6]. Bu nedenle geçmiş 60 yıl boyunca HCH ve/veya γ -HCH üretim, kullanım ve üretim atıklarının illegal bertarafı günümüzde global ölçekte çevre kirliliğine neden olmuştur. 10 Mayıs 2009'da α -, β - ve γ -HCH "çevrede kalıcı olmaları, uzun mesafelere taşınmaları, bioakümülyasyon özelliği göstermeleri, insan ve çevre sağlığını tehdit etmeleri" sebebiyle kalıcı organik kirleticiler (KOK) olarak tanımlanmıştır [7]. Ayrıca Avrupa Birliğinde HCH'nin kimyasal proseslerde üretim veya kullanımının en geç 2007 yılı sonuna kadar önlenmesi KOK'larla ilgili 850/2004/EC sayılı yönetmelik ile karara bağlanırken, HCH'nin sebep olduğu çevresel kirlilik de 2000/60/EC sayılı Su Çerçeve Direktifinin en önemli öncelikli maddeleri arasında yer almıştır. Bunun dışında Kuzeydoğu Atlantik Deniz Çevresinin Korunması amacıyla HCH-izomerleri, Kuzeydoğu Atlantik Denizel Çevresinin Korunması Sözleşmesi (OSPAR) Komisyonu tarafından öncelikli listeye dâhil edilmiştir. Böylece sürekli deşarj, emisyon ve tehlikeli maddelerin kaybı önlenerek deniz alanlarının

kirlenmesinin önlenmesi amaçlanmıştır. Sözleşme Belçika, Danimarka, Finlandiya, Fransa, Almanya, İzlanda, İrlanda, Hollanda, Norveç, Portekiz, İspanya, İsveç, İngiltere, Lüksemburg ve İsviçre tarafından imzalanmış ve onaylanmıştır [8]. Ayrıca uluslararası antlaşmalar dışında 2006 yılında Kanada, Meksika ve ABD γ -HCH ve diğer HCH izomerleriyle ilgili olarak Kuzey Amerika Bölgesel Aksiyon Planını (NARAP) onaylamıştır.

HCH izomerlerinin günümüzde sebep olduğu global kontaminasyonlar bu pestisitinin geçmişteki yaygın kullanımı neticesinde açığa çıkan kalıntı miktarı ve üretim stoklarından kaynaklanmaktadır [9]. 2006 yılında Uluslararası HCH ve Pestisitler Birliği'ne (IHPA) göre günümüzde kesin veriler olmamakla birlikte 1.9-4.8 milyon ton HCH stokunun bulunduğu tahmin edilmektedir [10]. Ülkemizde de mevcut durumda 3.000 ton HCH stoku dışında, geçmişte gerçekleştirilen 2.950 ton γ -HCH üretimi nedeniyle toplam HCH stok miktarının 23.500 ton olduğu tahmin edilmektedir [11]. HCH stoklarının sebep olduğu problemlerin çözümü için yıllar içerisinde bertaraf seçeneğinden önce bu kimyasalın farklı proseslerle geri kazanımı ve/veya tekrar kullanımı araştırılmıştır. Ancak bu işlemler sonucunda termal parçalanma kalıntılarında KOK olarak tanımlanan dioksin ve furan oluşumu tespit edilmiştir. 1953 yılında Hamburg'da HCH üretimi ve γ -HCH izolasyonu gerçekleştiren üretim tesisinde biriktirilen stokların parçalanması ile 2, 4, 5-triklorofenoksiasetik asit üretilmiş ancak üretim sonucunda açığa çıkan kalıntılarda 2, 3, 7, 8-tetraklorodibenzodioksin ve furan (TCDD/F) bulunduğu tespit edilmiştir [12]. Benzer şekilde Olie vd. (2002) tarafından Dagu (Tianjin/Çin) bölgesinde yer alan ve HCH izomerlerinden triklorobenzen üreten tesiste gerçekleştirilen çalışmada da fabrika içi, dışı ve çalışanların kan örneklerinde yapılan analizlerde de 2, 3, 7, 8- poliklorlu dibenzodioksin ve furan (PCDD/F) tespit edilmiştir [13].

Günümüzde tipik klorlu KOK'ların bertarafı amacıyla döner fırın piroliz/gazifikasyon ve eritme-katılaştırma prosesleri gibi termal bertaraf teknolojileri kullanılmaktadır [14-16]. Ancak yüksek enerji ihtiyaçları, kontrol zorlukları ve verimsiz yanmaların sebep olacağı ikincil kirleticilerin oluşumu gibi dezavantajları nedeniyle mevcut prosesler uzun süre kullanıma uygun değildir [17]. Ayrıca KOK'ların bertaraf teknolojileri olarak yüksek sıcaklıklarda yakma işlemi düşünüldüğünde korozyonların sebep olacağı bakım masrafları da unutulmamalıdır [18]. Diğer taraftan alkalikatalitik deklorinasyon, ultraviyole degradasyonu ve bioremediasyon teknikleri gibi termal olmayan bertaraf yöntemleri de aşırı miktarda katkı maddesi ihtiyacı ve uzun proses süreleri nedeniyle günümüz ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır [19-21]. Bu noktada HCH'in moleküler yapısını tamamıyla parçalayacak ve bu sırada toksik yan ürünler oluşturmayacak, aynı zamanda değerli elementlerin de geri kazanımına izin verecek yeni proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada mekanokimyasal prosesler KOK'ların bertarafında hızla gelişen araştırma alanı olarak ortaya çıkmaktadır.

Mekanokimyasal proses KOK'ların bertarafı için daha yeşil ve daha sürdürülebilir bir yöntem olması sebebiyle gelecek vaat eden bir teknolojidir. Mekanokimyasal proses katıların işlenmesi amacıyla yüzyıllardır rutin olarak kullanılsa da, kimyasal etkileriyle alakalı sistematik çalışmalar son yıllarda artmıştır [22]. Günümüzde mekanokimyasal proses yanma içermemesi, ısı ve gaz arıtma ihtiyacı bulunmaması nedeniyle çevresel alanlarda da tercih edilmeye başlanmıştır [23]. İlk çalışmalar Rowlands vd. (1993) tarafından çevresel alanlarda mekanokimyasal prosesin KOK'ların parçalanması amacıyla kullanması ile başlamıştır [24]. Diklorodifeniltrikloroetan (DDT) mekanokimyasal proses kullanılarak kalsiyum oksit (CaO) varlığında tamamıyla parçalanmış ve DDT 12 saat süren işlemde sonra CaCl₂ ve grafitte dönüştürülmüştür [24]. Mekanokimyasal processte indirgeyici olarak kirletici ile birlikte elektron ve/veya hidrojen verici reaktifler (CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, La₂O₃, Bi₂O₃, MnO₂ vb.) kullanılmaktadır. Bu noktada arıtma maliyetlerinin azaltılması yani reaktif maliyetlerinin üstesinden gelinebilmesi amacıyla genel olarak ucuz reaktiflerin kullanımı büyük önem taşımaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalarda oksidasyon veya redüksiyon potansiyeline sahip saf reaktifler test edilmiş ancak bunlar içerisinde atıkların yararlı kullanımını da sağlayacak herhangi bir çalışma yürütülmemiştir. Bu sebeple atık malzemelerin sahip olduğu HCH giderim potansiyeli bilinmemektedir.

Mevcut çalışmada; HCH izomerlerinin 23.03.2017 tarih ve 30016 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan "Atık Yönetimi Yönetmeliği" (AYY) çerçevesinde tehlikesiz atık olarak tanımlanan 10 01 02 kodlu "uçucu kömür külü (UK)" ve 16 11 06 kodlu (16 11 05 dışındaki metalürjik olmayan proseslerden kaynaklanan astar ve reflektörler) "refrakter tuğla atığı (RT)" ile mekanokimyasal proses kullanılarak deklorinasyon giderim verimi araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Kimyasallar ve Reaktifler (Chemicals and Reagents)

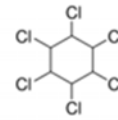
Çalışmada kullanılan HCH stoku, ülkemizde geçmişte üretilen ve bertaraf amacıyla depolarda bekletilen beyaz toz formundaki HCH stoklarından temin edilmiş ve herhangi bir ilave saflaştırma işlemine maruz bırakılmamıştır. HCH stokunda bulunan izomer miktarları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan HCH izomer oranları (HCH isomer ratios used in the study)

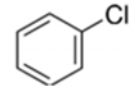
İzomer	Miktar (%)
α -HCH	89
β -HCH	8
γ -HCH	2
δ -HCH	1

Organik bileşiklerin miktar tayini için elektron yakalama detektörlü gaz kromatografi cihazı (GC-ECD, 6890N, Agilent Technologies, Kaliforniya, ABD) kullanılmış ve Dr. Ehrenstorfer GmbH'den (Augsburg, Almanya) temin edilen

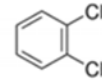
α -HCH (%99), β -HCH (%99,2), γ -HCH (%99), δ -HCH (%99) ile muhtemel parçalanma ürünleri olan klorobenzen (%99), 1, 2-diklorobenzen (%99), 1, 3-diklorobenzen (%99,8), 1, 2, 3-triklorobenzen (%99,5), 1, 2, 4-triklorobenzen (%99,5), 1, 3, 5-triklorobenzen (%99), 1, 2, 4, 5-tetraklorobenzen (%99,5), 1, 2, 3, 4-tetraklorobenzen (%99) ve 1, 2, 3, 5-tetraklorobenzen (%99) standartları ile kalibre edilmiştir. Numunelerin ekstraksiyonu amacıyla tercih edilen çözücü (*n*-hegzan) HPLC saflığındadır (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya). Muhtemel parçalanma ürünleri elde edilen katı numunelerin (25 mg) doğrudan kütle seçici detektörlü headspace gaz kromatografi (GC-MS, 6890N, 7697A, Agilent Technologies, Kaliforniya, ABD) cihazında analiz edilmesi ile kalitatif olarak tespit edilmiş ve miktar tayinleri GC-ECD'de belirlenerek çalışmada sunulmuştur. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve bilgileri Şekil 1'de verilmiştir.



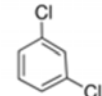
Hegzaklorosiklohegzan (HCH,
C₆H₆Cl₆)
CAS#: 319-84-6 (α -), 319-85-7
(β -), 58-89-9 (γ -), 319-86-8 (Δ -)



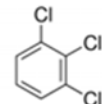
Klorobenzen
(KBz, C₆H₅Cl)
CAS#: 108-90-7



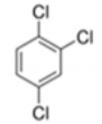
1, 3,2-Diklorobenzen
(DKBz, C₆H₄Cl₂)
CAS#: 95-50-1



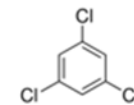
1, 3-Diklorobenzen
(DKBz, C₆H₄Cl₂)
CAS#: 541-73-1



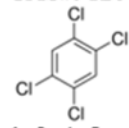
1, 2, 3-Triklorobenzen
(TKBz, C₆H₃Cl₃)
CAS#: 87-61-6



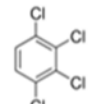
1, 2, 4,-
Triklorobenzen
(TKBz, C₆H₃Cl₃)
CAS#: 120-82-1



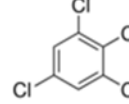
1, 3, 5-Triklorobenzen
(TKBz, C₆H₃Cl₃)
CAS#: 108-70-3



1, 2, 4, 5-
Tetraklorobenzen
(TeKBz, C₆H₂Cl₄)
CAS#: 108-70-3



1, 2, 3, 4-Tetraklorobenzen
(TeKBz, C₆H₂Cl₄)
CAS#: 634-66-2



1, 2, 3, 5-
Tetraklorobenzen
(C₆H₂Cl₄)
CAS#: 634-90-2

Şekil 1. Çalışmada kullanılan kimyasallar
(Chemicals used in the study)

Mekanokimyasal prosesi desteklemesi amacıyla reaktif olarak; ülkemizde faaliyet gösteren bir termik santralde linyit kömürünün yakılması sonucunda oluşan UK ile cam endüstrisinden kaynaklanan RT kullanılmıştır. Atıklara ait özellikler ve kalitatif XRD (X-ışını kırınım yöntemi) sonuçları Tablo 2’de özetlenmiştir.

Tablo 2. Reaktiflere ait özellikler ve XRD sonuçları
(Reactive properties and XRD results)

Atık	Faz	Nem (%)	Organik Madde (%)
UK	Feldispat, kuvars (SiO ₂), kireç (CaO), anhidrit (CaSO ₄), illit ((KH ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂), mullit (Al ₆ Si ₂ O ₁₃), megnezit (MgCO ₃), hematit (Fe ₂ O ₃)	< 0,01	0,3
RT	Kristobalit (SiO ₂), kalsiyum hidroksit (Ca(OH) ₂), anhidrit (CaSO ₄)	< 0,01	< 0,01

Çalışma boyunca kullanılan tüm laboratuvar malzemeleri kullanımdan önce sıcak su ve hegzanla temizlenmiş, bulaşık makinesinde yıkanmış ve 8 saat 400°C’de kurutulmuştur.

2.2. Mekanokimyasal Deklorinasyon (Mechanochemical Dechlorination)

Tüm deneyler yüksek hızlı gezegen hareketli bilyeli değirmende (Pulverisette-6 premium line, Fritsch, Idar-Oberstein, Almanya) gerçekleştirilmiştir. Zirkonyum oksit potalar, zirkonyum oksit bilye ve 1:20 (m:m) oranında HCH: reaktif karışımı ile doldurulmuştur. Proses süresince karışım: bilye oranı 1:4’de (m:m) sabit tutulmuştur. Yüksek hızlı gezegen hareketli bilyeli değirmen atmosferik şartlarda, oda sıcaklığında 500 rpm’de belirli zaman periyotlarında çalıştırılmış ve her 10 dk.’lık çalışma periyotlarından sonra soğuma periyotları uygulanmıştır.

2.3. Klorür, Organik ve İnorganik Bileşiklerin Analizi (Analysis of Chloride, Organic and Inorganic Compounds)

Proses sonucunda HCH izomerleri ve parçalanma ürünlerinin (TeKBz, TKBz, DKBz, KBz) analizi için mekanokimyasal deklorinasyon işlemine maruz bırakılan örnekler *n*-hegzan ile 4 saat 200 rpm’de yatay çalkalayıcıda karıştırılarak (HS 501 digital, IKA, Wilmington, ABD) ekstrakte edilmiştir. Ekstraktan alınan 1 µL numune GC-ECD’de analiz edilmiştir. GC-ECD’de kullanılmak üzere %8 polikarboran-siloksan içeren 25 m x 0,22 mm x 0,25 µm özelliklerine sahip HT-8 (SGE Analytical Science, Ringwood, Avustralya) kapiler kolon tercih edilmiş ve yüksek saflıkta helyum (He, %99,999) 2,0 ml/dk. Sabit akışta taşıyıcı gaz görevi görmüştür. HCH izomerleri ve parçalanma ürünlerinin miktar tespiti için alkonma süreleri referans materyaller ile karşılaştırılmış ve konsantrasyonları her bir pik alanının interpolasyonu ile hesaplanmıştır. HCH’in deklorinasyon veriminin (DV, %) hesaplanması amacıyla Eş. 1 kullanılmıştır.

$$DV (\%) = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Burada;

C_i : Başlangıç anındaki HCH konsantrasyonu (izomer konsantrasyon toplamı, ppm)

C_t : T anındaki HCH konsantrasyonu (izomer konsantrasyon toplamı, ppm)

Organik klorun mineralize edilerek suda çözünür klorür iyonuna dönüşümünün belirlenmesi amacıyla, örnekler ultra saf su ile 24 saat 200 rpm’de yatay çalkalayıcı ile karıştırılarak ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ekstraktlar Whatman filtre kağıdından süzöldükten sonra herhangi bir seyreltme işlemi olmaksızın iyon kromatografi (ICS-1000, Dionex, Kaliforniya, ABD) cihazında analiz edilmiştir. Kontrol deneyi olarak mekanokimyasal prosese maruz bırakılmayan örneklerden de numune alınarak klorür iyonu analizi gerçekleştirilmiştir.

Suda çözünür klor oluşumunun (SÇK, %) hesaplanması amacıyla Eş. 2 kullanılmıştır:

$$SÇK (\%) = \left(\frac{Cl_t^-}{Cl} \right) \times 100 \quad (2)$$

Burada;

Cl_t^- : t anındaki klorür konsantrasyonu (ppm)

Cl : Başlangıçtaki klor konsantrasyonu (ppm)

Lokal elemental veriler taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektrofotometre (SEM-EDS, Jeol-JSM 6510 LV, Tokyo, Japonya) ile incelenmiş ve sonuçlar 3 okumanın ortalaması olarak verilmiştir. Mekanokimyasal proses sırasındaki sıcaklık artışları ise termal kamera (Ti450, Fluke, Ho Chi Minh City, Vietnam) ile takip edilmiştir.

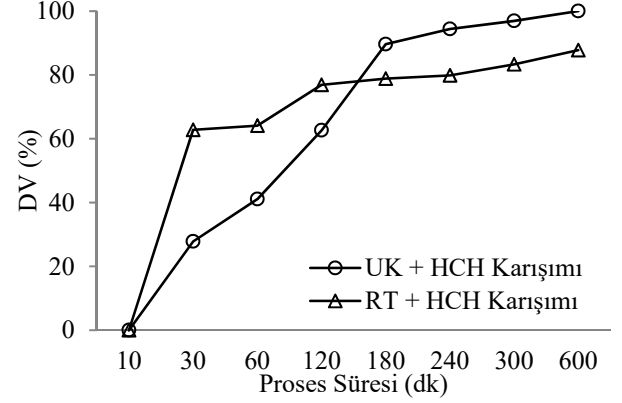
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Mekanokimyasal Deklorinasyon Prosesi (Mechanochemical Dechlorination Process)

Mekanokimyasal proseslerde oksitler (SiO₂, CaO, MgO, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZrO₂, B₂O₃ vb.), sülfidler (FeS, FeS₂, ZnS vb.), nitritler (BN, Si₃N₄ vb.), karbitler (B₄C₃, SiC, WC, vb.), silisitler (FeSi₂, TiSi₂ vb.), kovalent elementler (B, C, Si vb.), seramikler ve kompozit malzemeler (granit, kuvars vb.) gibi mekanik olarak yüzey plazması oluşturma özelliğine sahip kovalent materyaller (tribomateryaller) metandan başlayarak oldukça tehlikeli organik çevresel kirleticilere kadar birçok kirleticinin dekontaminasyonu amacıyla kullanılabilir [25]. Proses sırasında inorganik bileşikler klorlu kirleticilerle elektronlarını değiş-tokuş etmekte ve bu sırada deklorinasyon ve karbonizasyon gerçekleşmektedir [26]. Klasik kristal kimyası teorisi doğrultusunda katı yüzeyde bulunan metalik iyonlar ve O₂,

klorun ayrılması için serbest elektronlar oluşturmada ve artan sıcaklıkla birlikte serbest elektronların miktarı daha da artarak klor-karbon bağlarının çözülmesine yani deklorasyona sebep olmaktadır [27].

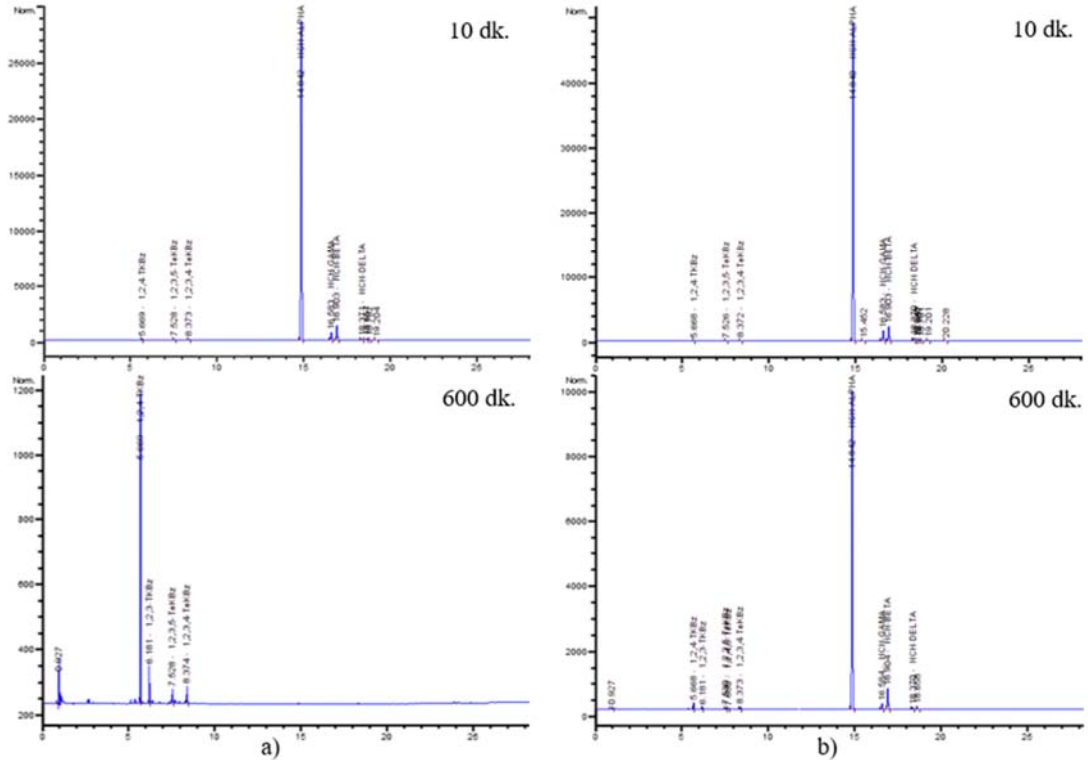
HCH'in mekanokimyasal deklorasyonu amacıyla çalışmada iki farklı reaktif kullanılmıştır. Bunlar; UK ve RT'dir. Uygulanan proses koşulları: proses süresi 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300 ve 600 dk. dönüş hızı 500 rpm, karışım: bilye oranı 1:4 (m:m) ve HCH:reaktif oranı da 1:20 (m:m)'dir. Her iki reaktif kullanımı sonucunda da tüm proses süresince HCH izomer konsantrasyonları başlangıç konsantrasyonlarının altındadır. Sonuçlar HCH izomer giderim verimlerinin proses süresi ile birlikte arttığını göstermektedir. Bu durum proses süresinin giderim veriminde önemli bir faktör olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak iki reaktif için elde edilen deklorasyon verimleri birbirinden farklıdır. UK kullanımı neticesinde 600 dk. sonunda %100 HCH deklorasyon verimi elde edilirken, RT kullanımı durumunda ise elde edilen verim %87,7'dir. Bunun sebebinin UK'da bulunan CaO ve Fe₂O₃ bileşiklerinin olduğu düşünülmektedir. UK'da bulunan demir (Fe) elektron vermek üzere aktive edilebilirken, CaO'da halojen elementi yakalama görevi üstlenmektedir [28]. Her iki reaktifte de bulunan SiO₂ ise organik bileşiklerle hızlı biçimde reaksiyona girebilen Si⁻ veya SiO⁻ radikalleri oluşturmaktadır [29]. Reaktif bazında elde edilen toplam HCH deklorasyon verimleri (DV) Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de görüldüğü üzere iki reaktifin deklorasyon davranışı da birbirinden farklıdır.



Şekil 2. Deklorasyon veriminin proses süresine göre değişimi
(Change of dechlorination efficiency according to the process time)

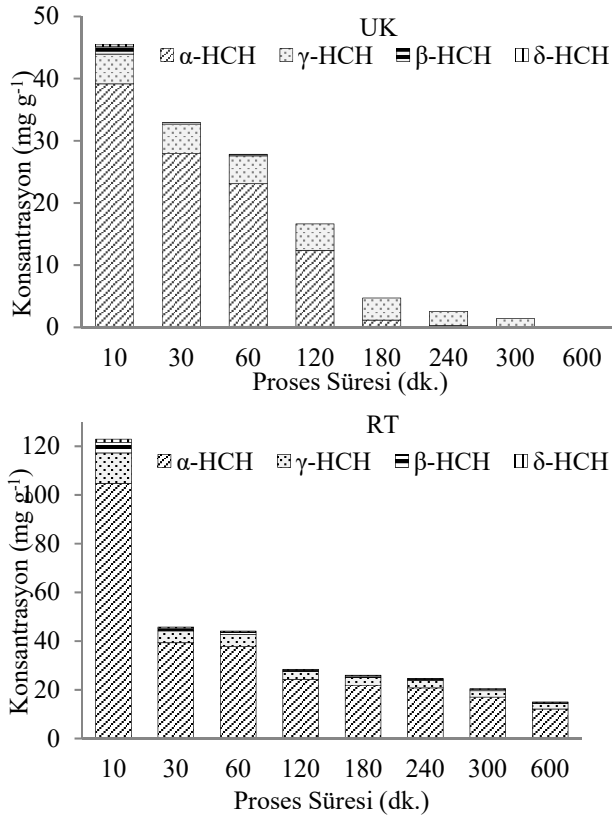
Farklı proses sürelerine ait numune kromatogramları Şekil 3'de verilmiştir. Parçalanma ürünlerin tespit edilmesi HCH'in parçalanmasında deklorasyonun önemli olduğunu göstermektedir.

UK kullanımı durumunda HCH izomerlerinde hızlı bir deklorasyon gözlenmiştir. δ -HCH izomeri 30 dk. β -HCH 120 dk., α -HCH 300 dk. ve γ -HCH 600 dk. sonunda %100 oranında deklorasyona ulaşmıştır. HCH izomerleri için elde edilen deklorasyon sırası $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ şeklindedir. RT kullanımı durumunda ise en yüksek deklorasyon verimi β -HCH'da (%90) elde edilmiş olup, bunu sırasıyla α -HCH



Şekil 3. Proses süresine bağlı olarak elde edilen numune kromatogramları a) UK + HCH karışımı b) RT + HCH karışımı
(Sample chromatograms depending on the process time (a) FA + HCH (b) RB + HCH)

(%88), γ -HCH (%82) ve δ -HCH (%78) izlemiştir. Proses sürelerine bağlı olarak HCH izomerlerinin miktarsal dağılımı Şekil 4’de verilmiştir.

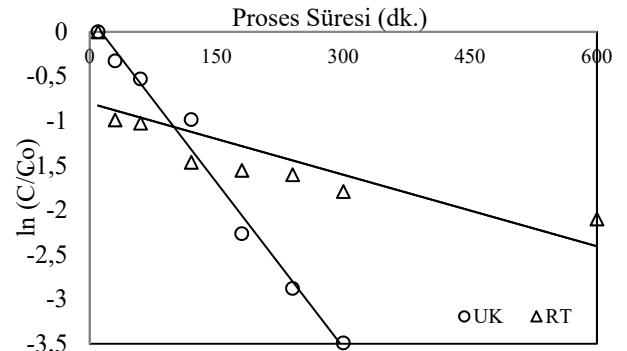


Şekil 4. Proses süresine bağlı olarak elde edilen α -, γ -, β - ve δ -HCH konsantrasyonları (mg g^{-1})
(Concentrations of α -, γ -, β - and δ -HCH depending on the process time)

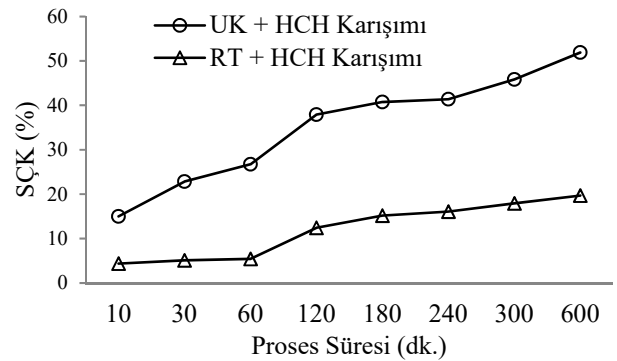
HCH izomerlerinde tespit edilen farklı deklorinasyon oranlarının sebebinin, karışımda bulunan farklı izomer kompozisyonu ile klor atomlarının siklohegzan halkası etrafındaki farklı dağılımlarının olduğu düşünülmektedir. Şekil 5’de her iki reaktife ait deklorinasyon hızları karşılaştırılmıştır. Reaksiyon hız sabitleri UK için 0,0124 ve RT içinde 0,0027’dir. Bu sonuçlar UK’nın RT’ye kıyasla mekanokimyasal deklorinasyon prosesinde daha iyi bir reaktif olduğunu ilk defa ortaya koymuştur.

Proses sonucunda organik klorun, suda çözünür klorla dönüşme oranı UK kullanımı durumunda %52 ve RT kullanımı durumunda ise %20 olarak tespit edilmiştir. Proses süresi ile birlikte klorür iyonu konsantrasyonları da artmış ancak suda çözünür formda bulunan klorür miktarları HCH’da teorik olarak bulunan klor miktarlarının altında kalmıştır. Bunun anlamı HCH’da bulunan organik klorun bir kısmının suda çözünür inorganik klorüre dönüştürülürken, bir kısmının hala karbon atomlarına bağlı halde bulunduğu (düşük klorlu izomerler) veya tabakalar arasında alıkonduğudur [28]. Elde edilen sonuçlar KOK’ların mekanokimyasal giderimini araştıran literatürdeki farklı çalışmalarla da benzerlik göstermektedir. Proses süresine

bağlı olarak suda çözünür klor oluşum (SÇK) oranı Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 5. Çalışmada kullanılan reaktiflerin HCH deklorinasyon hızları (HCH dechlorination rates of the reagents used in the study)



Şekil 6. Suda çözünür klor oluşum oranları
(Water soluble chlorine formation rates)

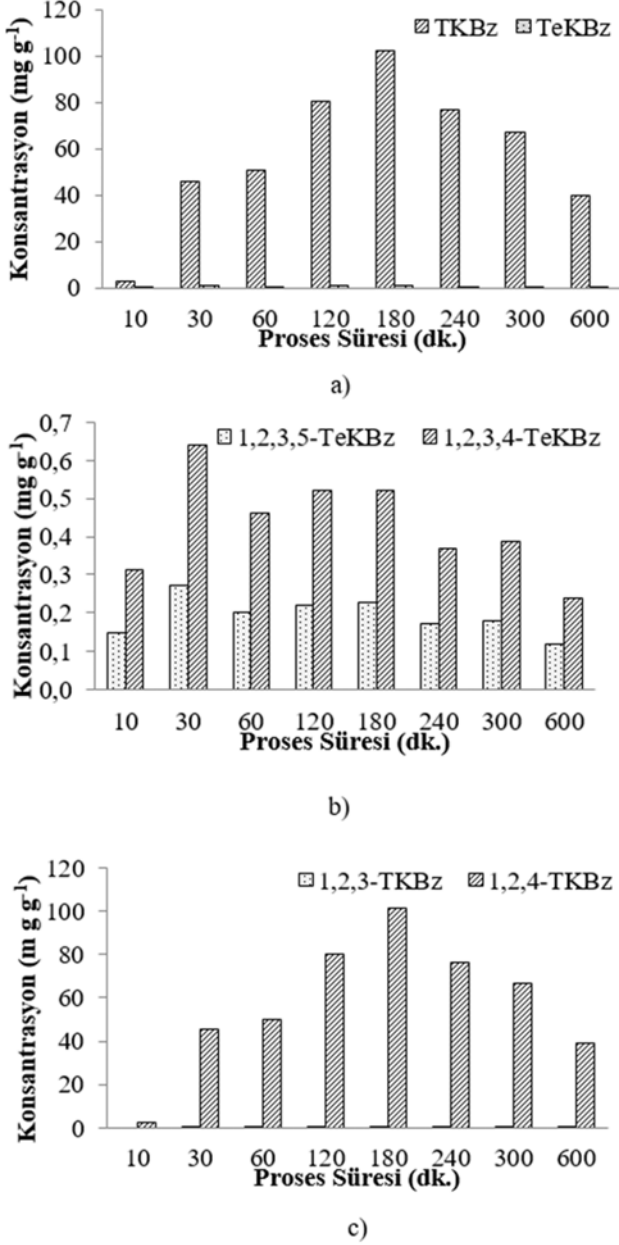
3.2. Organik Deklorinasyon Ürünleri (Organic Dechlorination Products)

Mekanokimyasal deklorinasyon prosesi sonucunda HCH’in parçalanması ile düşük-klorlu TKB ve TeKBz izomerlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Proses süresinin uzatılması ile birlikte DKBz ve KBz oluşumlarının da mümkün olduğu düşünülmektedir.

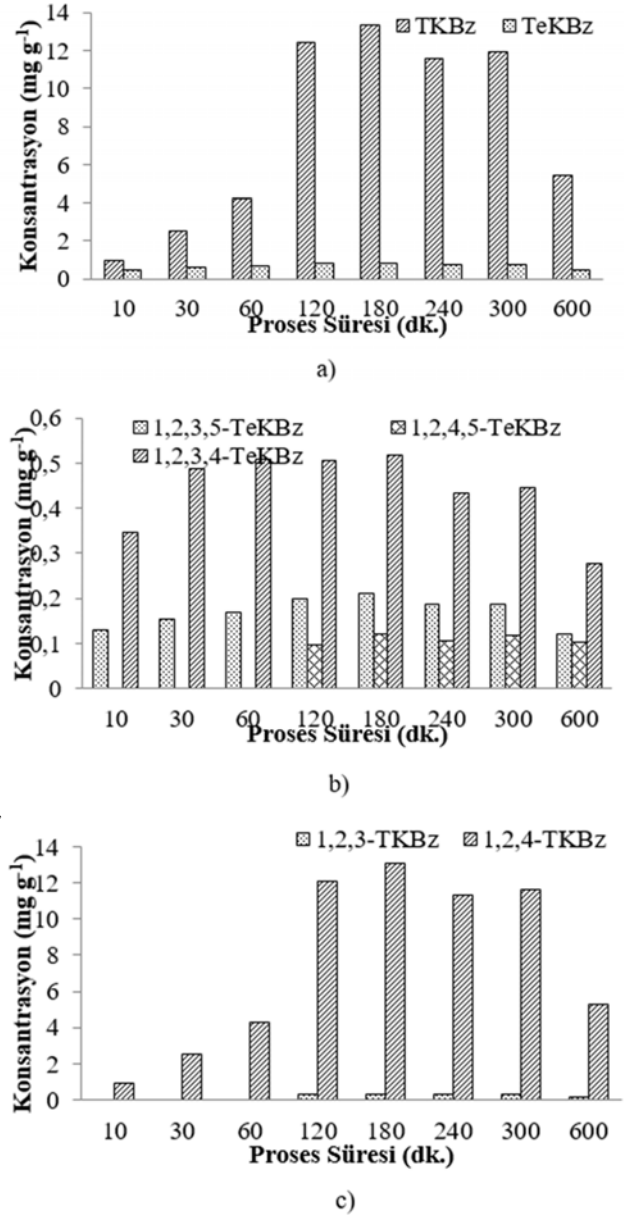
UK kullanımı durumunda proses süresi boyunca oluşan düşük klorlu benzen miktarları Şekil 7a’da verilmiştir. TKBz ve TeKBz miktarları ilk 180 dk. boyunca artmış, ardından proses süresi ile birlikte azalmıştır. Tüm proses boyunca TKBz en baskın klorlu izomerdir. Düşük klorlu izomer miktarları arasındaki kısmi değişimler deklorinasyon reaksiyon adımlarını işaret etmektedir.

Şekil 7b’de görüldüğü üzere 1, 2, 3, 4-TeKBz en baskın TeKBz izomeridir. 1, 2, 4, 5-TeKBz ise tespit edilmemiştir. 1, 2, 3, 5-TeKBz miktarı tüm proses boyunca TKBz miktarlarının altındadır. En önemli triklorlubenzenler ise; 1, 2, 4-TKBz ve 1, 2, 3-TKBz olup, 1, 3, 5-TKBz sadece çok düşük miktarda 180. dk.’da tespit edilmiştir. Şekil 7c’de verildiği üzere tüm proses boyunca 1, 2, 4-TKBz miktarı 1,

2, 3, -TKBz miktarının yaklaşık 100-150 kat üzerindedir. 1, 2, 3, 4-TeKBz 30. dk.'da ve 1, 2, 4-TeKBz ise 180. dk.'da maksimum değere ulaşmıştır.



RT kullanımı durumunda ise UK kullanımına benzer olarak TKBz ve TeKBz miktarları ilk 180 dk. boyunca artmış ve ardından azalma eğilimi göstermiştir. Proses süresince oluşan klorlu benzenler Şekil 8a'da verilmiştir. UK'dan farklı olarak 120. dk.'da 1, 2, 4, 5-TeKBz oluşumu tespit edilmiştir. Ancak tespit edilen 1, 2, 4, 5-TeKBz miktarı oldukça düşüktür.



Şekil 8. RT kullanımı sonucunda düşük-klorlu izomer oluşumu a) klorlu izomerler b) TeCBz izomerleri c) TKBz izomerleri

(The formation of the lower-chlorinated isomers accomplished by RB (a) chlorinated isomers (b) TeCBz isomers (c) TCBz isomers)

Şekil 7b'de görüldüğü üzere 1, 2, 3, 4-TeKBz en baskın TeKBz izomeri ve Şekil 8c'de görüldüğü üzere 1, 2, 4-TKBz'de en baskın TKBz izomeridir. UK kullanımına benzer olarak, RT kullanımı durumunda da TKBz en baskın izomerdir.

3.3. Elemental Karakterizasyon (Elemental Characterization)

Elemental analizler SEM-EDS ile yapılmış ve analiz sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. UK ile proses edilen HCH karışımının Cl içeriği proses başlangıcında (10. dk.) %0,93 ve proses sonunda %3,75; RT kullanımı durumunda da

%1,27 ve proses sonunda %1,56'dır. Bunun sebebi deklorinasyon sonucunda organik molekülden ayrılan Cl elementinin ortamda daha fazla bulunmasıdır.

Tablo 3. Karışım Cl içerikleri (%) (Cl contents of mixtures)

Proses Süresi	UK+HCH Karışımı	RT+HCH Karışımı
10 dk.	0,93	1,27
600 dk.	3,75	1,56

Proses başlangıç ve sonucunda elde edilen ürünlerin görüntüleri, elektron mikrografları ve EDS kromotogramları Şekil 9'da verilmiştir. Deklorinasyon sonucunda açığa çıkan karbon (C) elementi yani karbonizasyon nedeni ile karışım renkleri koyu gri – açık gri tonlara dönüşmüştür. Elde edilen görüntüler HCH izomerlerinin mekanokimyasal deklorinasyon sonucunda parçalandığını göstermektedir.

Proses süresi ile birlikte karışımların nano yapısında bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Partikül boyutları proses süresi ile birlikte artmıştır. Bu durum kuru inorganik

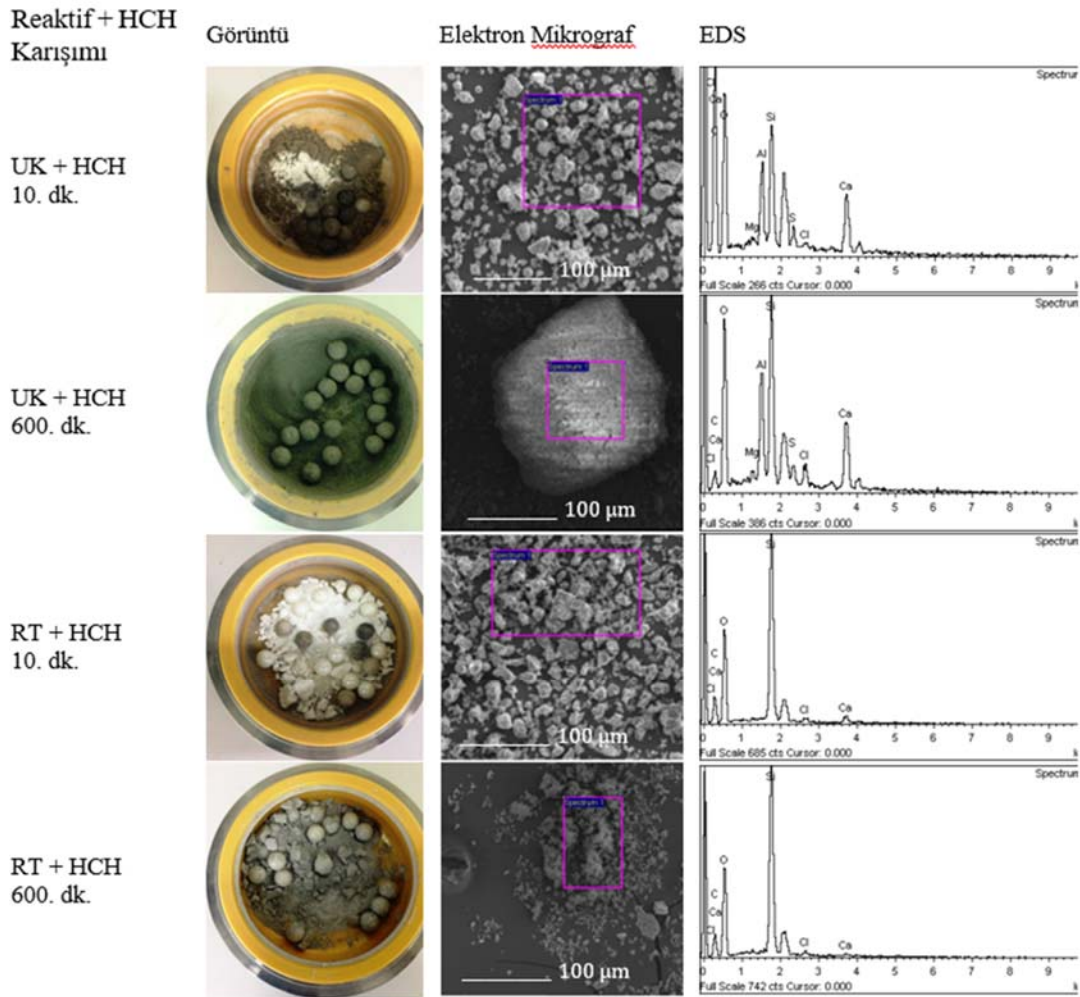
karışımların temel özelliği olup, tüm partiküller aglomerasyon morfolojisi sergilemektedir [30].

3.4. Sıcaklık Değişimi (Temperature Change)

Proses süresine bağlı olarak bilyelerin sahip olduğu sıcaklıklar deklorinasyon sırasında ölçülmüş ve Şekil 10'da verilmiştir. Bilye sıcaklıkları ortalama olarak 105°C'ye ulaşmış olup, karışım sıcaklıklarından 5°C daha yüksektir. Maksimum karışım sıcaklığı ise 100°C ile UK + HCH karışımında elde edilmiştir. Her iki karışım da sıcaklıklar 60. dk.'ya kadar hızlı biçimde artmıştır.

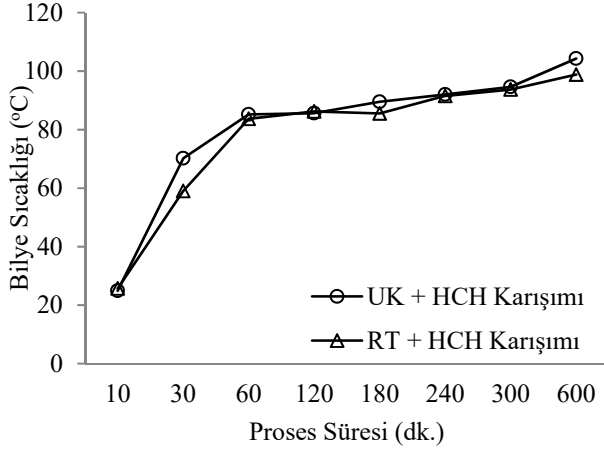
Seçilen proses parametreleri dahilinde bilye sıcaklıkları proses süresi ile birlikte artmıştır. Sıcaklık artışının sebebi gezegen hareketli bilyeli değirmen içerisinde bilyelerin sürtünmesi ve hareketleridir. Proses süresine bağlı olarak elde edilen termal görüntüler Şekil 11'de verilmiştir.

Tüm koşullar eşit olmasına rağmen 10. dk. dışında reaktif olarak UK'nın kullanıldığı karışımdaki bilye sıcaklıkları, RT karışımdaki bilye sıcaklıklarından daha yüksektir. Bunun

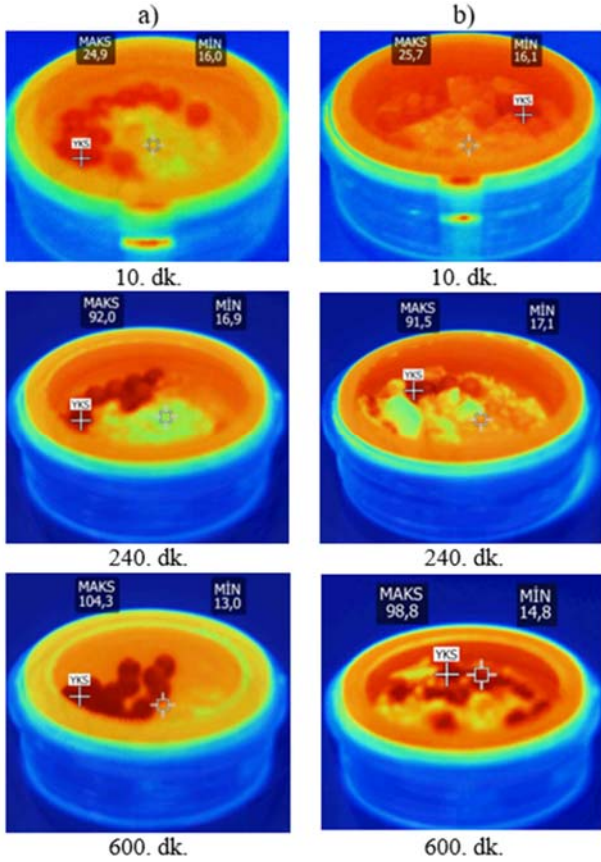


Şekil 9. Proses sürelerine göre elde edilen ürünlerin görüntüleri, elektron mikrograf ve EDS kromotogramları (Product images, electron micrographs and EDS chromatograms obtained according to process times)

sebebinin proses süresi ile birlikte uçucu UK + HCH karışımının plastikleşerek bilyeli değirmen içerisine yapışması sonucunda bilyelerin daha fazla çarpışması olduğu düşünülmektedir. RT + HCH karışımı ise proses sonuna kadar toz formunda kalmaya devam etmiştir. SEM fotoğrafları ve partikül boyutları da bu teoriyi desteklemektedir.



Şekil 10. Proses süresine bağlı olarak bilye sıcaklığı değişimi (Ball temperatures change depending on the process time)



Şekil 11. Termal kamera görüntüleri a) UK + HCH Karışımı b) RT + HCH karışımı (Thermal camera images (a) FA + HCH mixture (b) RB + HCH mixture)

3.5. Deklorinasyon Mekanizması (Dechlorination Mechanism)

Klor elementinin bağlanması için ortamda uygun bir radikal alıcısının bulunması oldukça zor olup, organoklorlu bileşiklerin parçalanmasında radikal mekanizmasının önemli bir rol oynadığı bilinmektedir [31]. HCH izomerlerinin deklorinasyon reaksiyonları redoks reaksiyonları sonucunda oluşmaktadır [32]. Reaktiflerin sahip olduğu oksitler proses için alkali ortam sağlarken aynı zamanda elektron oluşumunu da destekleyerek klor elementini koparacak radikallerin kolayca üretilmesini sağlamaktadır [33]. Ayrıca her iki reaktifte de bulunan SiO₂ bileşeni de deklorinasyon reaksiyonunu hızlandırmıştır [31]. Genel olarak mekanokimyasal deklorinasyon mekanizması sonucunda oluşan ürünler (R1): Kullanılmamış metal oksitler, düşük klorlu benzenler, inorganik materyaller, alkanlar ve amorf karbondur [34]. Bazı durumlarda bir miktar karbon dioksit (CO₂) oluşması da mümkündür [35].

Metal oksitler + HCH izomerleri

$\frac{\text{Mekanik}}{\text{Enerji}}$ Metal oksitler +

İnorganik materyaller + (R1)

Düşük klorlu izomerler +

Amorf karbon + Alkanlar + (CO₂ ↑)

Deklorinasyon sonucunda elde edilen inorganik materyallerde bulunan suda çözünür klor miktarı ise başlangıç klor miktarından düşüktür, bu durum deklorinasyon ürünlerinin hala organik klor içerdiğini göstermektedir [36]. Ancak meydana gelen deklorinasyon sonucunda hedef HCH izomerleri parçalanarak toksisitesi daha düşük ürünlere dönüştürülmüştür [37]. HCH ve 600 dk. sonunda elde edilen klorlu benzenlere ait EC₅₀ değerleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. HCH ve klorlu benzenlerin EC₅₀ değerleri (EC₅₀ values of HCH and chlorinated benzenes) [38]

Bileşik	EC ₅₀ (mg/l)
HCH	0,002
1, 2, 3, -TKBz	6,42
1, 2, 4-TKBz	2,83
1, 3, 5-TKBz	0,59
1, 2, 3, 4-TeKBz	1,39
1, 2, 3, ,5-TeKBz	1,37

C-Cl bağından dolayı klorlu benzenlerden klorun koparılması her zaman zor bir işlemdir [39]. Bununla birlikte prosese devam edilerek tam mineralizasyon sağlanması ile teorik olarak benzen, etan ve metana ulaşılması mümkündür [40]. Bu yolla HCH izomerleri tamamıyla detoksifiye edilmiş olacaktır.

5. SİMGELER (SYMBOLS)

C_i : Başlangıç anındaki HCH konsantrasyonu (izomer konsantrasyonu toplamı, ppm)

- C_t : T anındaki HCH konsantrasyonu (izomer konsantrasyon toplamı, ppm)
 C_{T_i} : T anındaki klorür konsantrasyonu (ppm)
 Cl : İlk klor konsantrasyonu (ppm)

6. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışma kapsamında HCH izomerleri gezegen hareketli bilyeli değirmende ilk kez UK ve RT kullanılarak mekanokimyasal deklorinasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Sonuçlar endüstriyel atıklar gibi farklı oksitler içeren materyallerin dahi düşük rpm'lerde mekanokimyasal deklorinasyonda başarılı olabileceğini göstermiştir. HCH izomerlerinin UK varlığında mekanokimyasal deklorinasyon verimi 600 dakika sonunda %100 olarak gerçekleşirken, RT kullanımı durumunda ise verim %87,7'dir. Proses sırasında sadece HCH izomerleri parçalanmamış aynı zamanda organik klor da suda çözünür kloro dönüştürülmüştür. Bu sonuçlara göre mekanokimyasal deklorinasyon prosesi hem basit hem de ucuz bir yöntem olup, HCH ile kontamine olmuş tarımsal alanlar ve üretim stoklarının bertarafında yakma seçeneği ile yüksek asidite veya tuzluluk gibi çevresel koşullar nedeni ile uygulanamayacak biyotik proseslere alternatif olarak kullanılma potansiyeline sahip çevre dostu bir teknolojidir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Katkılarından dolayı TÜBİTAK MAM çalışanlarından Uzman Araştırmacı Ebru Pelvan Pelitli ve Uzman Teknisyen Hüseyin Demir'e çok teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Breivik K., Pacyna J.M., Munch J., Use of α -, β -, γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970–1996, *Science of the Total Environment*, 239, 151–163, 1999.
- Li Y.F., Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948-1997, *Science of The Total Environment*, 232, 121-158, 1999.
- Metcalf R.L., *The Mode of Action of Organic Insecticides*, National Research Council, Washington D.C., ABD, 1948.
- Matolcsy G., Nadasy M., Andriská V., *Studies in Environmental Science 32: Pesticide Chemistry*, Elsevier Science, New York, ABD, 1988.
- Willet K.L., Utrich E.M., Hites R.A., Differential toxicity and environmental facts of hexachlorocyclohexane isomers, *Environmental Science & Technology*, 32, 2197–2207, 1998.
- Hauzenberger I., *Reports on Substances Scheduled for Re-Assessments under the UNECE POPs Protocol*, Technical Review Report on Lindane, Federal Environment Agency, Avusturya, 2004.
- UNEP, Report of the Conference of the parties of the Stockholm convention on persistent organic pollutants on the work of its fourth meeting. In: Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Fourth Meeting, Secretariat of the Stockholm Convention, Geneva, İsviçre, 2009.
- OSPAR, 2006. Commission Protecting and conserving the North-East Atlantic and its resources. <http://www.ospar.org/convention>. Erişim tarihi Ağustos 11, 2016.
- Jit S., Dadhwal M., Kumari H., Jindal S., et al., Evaluation of hexachlorocyclohexane contamination from the last lindane production plant operating in India, *Environmental Science Pollution Research*, 18, 586-597, 2011.
- POPRC, Draft Risk Profile for Beta-Hexachlorocyclohexane. Secretariat of the Stockholm Convention POPs Review Committee, 31, Geneva, İsviçre, 2007.
- Vijgen J., The legacy of lindane HCH isomer production: A global overview of residue management, formulation and disposal. *International HCH and Pesticides Association*, 26, Denmark, 2006.
- Jürgens H.J., Roth R., Case Study and Proposed Decontamination Steps of the Soil and Groundwater Beneath a Closed Herbicide Plant in Germany, *Chemosphere*, 18, 1163-1169, 1989.
- Olie, K., Coenraads, P.J., Tang N.J., Luksemburg, W.J., Wong A.S., Occupational Contamination with PCDD/F's During Recycling of Non-Gamma HCH in a Chinese Chemical Factory. Part IV Comparison of Samples in and Outside the Factory with Isomer and Congener Patterns, 22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Barselona-İspanya, 56, 11-16 Ağustos, 2002.
- Tange L., Drohmann D., Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants— from legislation to separate treatment-thermal process, *Polymer Degradation and Stability*, 88, 35-40, 2005.
- Tomio S., Masamitsu T., Development of Fluidized Bed Gasification and Swirl-flow Melting Process for Municipal Solid Wastes, The University of Seoul Press, Seoul, Kore, 2002.
- Ecke H., Sakanakura H., Matsuto T., State-of-the-art treatment processes for municipal solid incineration residues in Japan. *Waste Management & Research*, 18, 41-51, 2000.
- Hagenmaier H., Kraft M., Brunner H., Catalytic effects of fly ash from incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-pdioxins and polychlorinated dibenzofurans, *Environmental Science & Technology*, 21, 1080-1084, 1987.
- Zinoviev S., Fornasiero P., Lodolo A., Miertus S., Non-combustion technologies for POPs destruction. Review and evaluation, International Centre for Science and High Technology of the United Nations Industrial Development Organisation (ICS-UNIDO), Trieste, İtalya, 2007.
- Tiernan T.O., Wagel D.J., VanNess G.F., Treatment of complex chemical wastes with the base catalyzed decomposition (BCD) process, *Organohalogen Compounds*, 8, 289-292, 1992.

20. Shi W., Zhang J., Photodegradation mechanism and its influential factors of PVC, *China Synthetic Resin and Plastics*, 23, 80-84, 2006.
21. Zhang T., Cheng X.X., Progress of the research on persistent organic pollutants, *Sci-Tech Information Development & Economy*, 17, 206-208, 2007.
22. Heinicke G., *Tribochemistry*. Akademic-Verlag, Berlin, Almany, 1984.
23. Wei Y., Yan J., Lu S., Li X., Mechanochemical decomposition of pentachlorophenol by ball milling, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1761-1768, 2009.
24. Rowlands, S.A., Hall, A.K., McCormick, P.G., Street, R., Hart, R. J., Ebell, G.F., Donecker, P., Destruction of toxic materials, *Nature*, 367, 223, 1993.
25. Kaupp, G., Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking, *CrysEngCommun*, 11 388-403, 2009.
26. Cagnetta G., Huang, J., Lu, M., Wang, B., Wang, Y., Deng, S., Yu, G., Defect engineered oxides for enhanced mechanochemical destruction of halogenated organic pollutants, *Chemosphere*, 184, 879-883, 2017.
27. Yin, K., Gao, X., Sun, Y., Zheng, L., Wang, W., Thermal degradation of hexachlorobenzene in the presence of calcium oxide at 340-400 °C, *Chemosphere*, 93, 1600-1606, 2013.
28. Yu Y., Huang, J., Zhang, W., Zhang, K., Deng, S., Yu, G., Mechanochemical destruction of mirex co-ground with iron and quartz in a planetary ball mill, *Chemosphere*, 90, 1729-1735, 2013.
29. Delogu F., Mechanochemical Behavior of Surface Radicals in Ground Quartz. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 21230-21235, 2011.
30. Tanaka Y., Zhang, Q., Saito, F., Mechanochemical Decomposition of an Aromatic Polyamide Film, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 5018-5023, 2003.
31. Zhang W., Wang H., Huang J., Yu M., et al., Acceleration and mechanistic studies of the mechanochemical dechlorination of HCB with iron powder and quartz sand, *Chemical Engineering Journal*, 239, 185-191, 2014.
32. Leo P.D., Pizzigallo, M.D.R., Ancona, V., Benedetto, F.D., et al., Mechanochemical degradation of pentachlorophenol onto birnessite, *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 303-310, 2013.
33. Xu Z., Zhang, X., Fei, Q., Dechlorination of pentachlorophenol by grinding at low rotation speed in short time, *Energy, Resources and Environmental Technology*, 23, 578-582, 2015.
34. Ren Y., Kang, S., Zhu, J., Mechanochemical degradation of hexachlorobenzene using Mg/Al₂O₃ as additive, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 17, 607-615, 2015.
35. Cagnetta G., Robertson, J., Huang, J., Zhang, K., Yu, G., Mechanochemical destruction of halogenated organic pollutants: A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 313, 85-102, 2016.
36. Wang H., Huang, J., Zhang, K., Yu, Y., Effects of zero-valent metals together with quartz sand on the mechanochemical destruction of dechlorane plus coground in a planetary ball mill, *Journal of Hazardous Materials*, 264, 230-235, 2014.
37. Nasser A., Mingelgrin, U., Birnessite-induced mechanochemical degradation of 2,4-dichlorophenol, *Chemosphere*, 107, 175-179, 2014.
38. Figueroa I.D.C., Simmons, P.G., Structure-activity relationships of chlorobenzenes using DNA measurement as a toxicity parameter in algae, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 323-329, 1991.
39. Ghaffar A., Tabata, M., Mashiatullah, A., Two-Phase Dechlorination/Detoxification of Lindane (Hexachlorocyclohexane), *Advances in Environmental Chemistry*, 792680, 1-7, 2014.
40. Nomura Y., Fujiwara, K., Terada, A., Nakai, S., Hosomi, M., Mechanochemical degradation of γ -hexachlorocyclohexane by a planetary ball mill in the presence of CaO, *Chemosphere*, 86 (3), 228-234, 2012.