

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**MALATHİONUN ATIK KATALİTİK KONVERTÖR
KATALİZÖRLÜĞÜNDE ISLAK HAVA OKSİDASYONU
PROSESİ İLE ARITIMI; KİNETİK VE TERMODİNAMİK
PARAMETRELERİN İNCELENMESİ VE YÜZEY YANIT
SİSTEMİ İLE OPTİMİZASYONU**

MELİKE İŞGÖREN

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**MALATHİONUN ATIK KATALİTİK KONVERTÖR
KATALİZÖRLÜĞÜNDE ISLAK HAVA OKSİDASYONU
PROSESİ İLE ARITIMI; KİNETİK VE TERMODİNAMİK
PARAMETRELERİN İNCELENMESİ VE YÜZEY YANIT
SİSTEMİ İLE OPTİMİZASYONU**

MELİKE İŞGÖREN

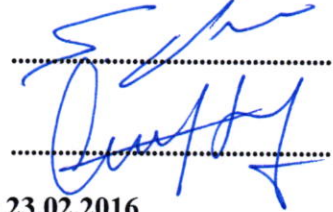
Prof.Dr. Sevil VELİ
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Anatoli DİMOGLO
Jüri Üyesi, Gebze Tekn. Üniv.

Prof.Dr. Mehmet KOBYA
Jüri Üyesi, Gebze Tekn. Üniv.

Prof.Dr. Ertan DURMUŞOĞLU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Ayla ARSLAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 23.02.2016

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çevre alanında yapılan çalışmaların, her geçen gün insanlar tarafından umarsızca kirletilen ve tüketilen dünyamıza karşı bir insanlık borcu olduğunun bilincinde olarak bu çalışmadan elde edilen verilerin bundan sonra bu alanda çalışacak olan bilim insanları ve öğrenciler için yol gösterici olması en büyük sevincim olacaktır.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, bana her konuda yol gösterici olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Sevil VELİ'ye en içten duygularıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince desteklerini esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr. Ayla ARSLAN'a ve Gebze Teknik Üniversitesi'nden Prof. Dr. Mehmet KOBYA'ya gönülden teşekkür ederim.

Özellikle bazı laboratuvar imkanlarının yaratılması başta olmak üzere diğer tüm konularda her zaman destek olan ve hem meslektaşım hem de dostum olmalarından her zaman mutluluk duyduğum Kocaeli Üniversitesi Ali Rıza Veziroğlu MYO'dan Sayın Bölüm Bşk.'ım Yrd. Doç. Dr. Erhan GENGEÇ'e ve Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Seda ASLAN KILAVUZ'a teşekkür ederim.

Bu tezin tamamlanması sırasında her zaman yanımda olarak manevi desteklerini benden esirgemeyen sevigili eşim Serkan İŞGÖREN'e ve annem Fatma AĞRA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmamı, daha onlar dünyaya gelmeden başlayan bu süreçte, tez çalışmamla birlikte büyüyerek zaman zaman çalışma yoğunluğu içinde birbirimize olan özlemimizin en büyük engel olarak karşıma çıktığı ama süreci yine de hep birlikte aştığımız, biricik oğullarım Ardıç ve Meriç İŞGÖREN ile nazlı kızım Burçak İŞGÖREN'e ithaf ediyorum.

Ocak- 2016

Melike İŞGÖREN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	vii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	5
1.1. Pestisitlere Genel Bakış	5
1.2. Organofosforlu Pestisitler	6
1.2.1. Organofosforlu pestisitlerin arıtımı	10
1.3. Pestisitlere Ait Yasal Düzenlemeler	10
1.4. Malathion Hakkında Genel Bilgi	12
1.4.1. Malathionun arıtılabilirlik çalışmaları	14
1.4.2. Malathionun kromatografik tayini	17
1.5. Islak Oksidasyon Sistemleri	18
1.5.1. Islak oksidasyon reaksiyonun mekanizması	20
1.5.2. Non-katalitik ıslak oksidasyon	20
1.5.3. Katalitik ıslak oksidasyon sistemleri	23
1.5.3.1. Homojen katalitik ıslak oksidasyon	24
1.5.3.2. Heterojen katalitik ıslak oksidasyon	25
1.5.4. Islak oksidasyona etki eden faktörler	29
1.5.4.1. Oksidant tipi ve oksijen kısmi basıncın etkisi	29
1.5.4.2. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun etkisi	30
1.5.4.3. Sıcaklığın etkisi	30
1.5.4.4. Sürenin etkisi	30
1.5.4.5. Katalizörün cinsi ve miktarı	31
1.6. Atık Katalitik Konvertörler ve Çevresel Değeri	31
1.6.1. Atık katalitik konvertörlerden PGM'lerin geri kazanımı	33
1.6.2. PGM'lerin çevresel amaçlar için kullanımı	34
1.7. Deney Tasarımı	37
1.7.1. Cevap yüzeyleri ve temel elemanları	37
1.7.1.1. Etkenler ve cevap değişkeni	38
1.7.1.2. Cevap fonksiyonu ve cevap yüzeyi	38
1.7.1.3. Cevap yüzeyinin kontur ve grafikleri	39
1.7.2. İkinci dereceden model ve tasarımlar	40
1.7.3. Model doğrulama	40
1.7.4. Optimizasyon	41
2. MATERYAL METOD	42
2.1. Malathionun Özellikleri	42

2.2.	Islak Hava Oksidasyonu Sistemi.....	44
2.3.	Katalizör Elde Edilmesi	45
2.3.1.	YKT'nin karakterizasyonu.....	46
2.4.	Malathionun HPLC-UV ile Tayini.....	46
2.5.	Ph Ölçümleri:	48
2.6.	Toksisite Deneyleri	48
2.7.	Optimizasyon Çalışmasında Kullanılan Metotlar	50
2.8.	Kinetik ve Termodinamik Katsayıların Bulunması	52
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	57
3.1.	Non-Katalitik Islak Oksidasyon ile Malathion Arıtımı Deneyi	57
3.1.1.	İstatistiksel analiz sonuçları	57
3.1.2.	Non-katalitik IHO üzerine reaksiyon şartlarının etkisi	62
3.1.2.1.	Basıncın etkisi	62
3.1.2.2.	Sıcaklığın etkisi	64
3.1.2.3.	pH'm etkisi	65
3.1.3.	Non-katalitik IHO için optimizasyon sonuçları	66
3.1.4.	Non-Katalitik IHO için toksisite sonuçları	67
3.1.5.	Non-katalitik IHO'nun yan ürün analizleri.....	71
3.1.6.	Non-katalitik IHO kinetiği ve termodinamik hesaplamalar.....	71
3.2.	Katalitik Islak Oksidasyon ile Malathion Arıtımı Deneyi	74
3.2.1.	Katalizörün karakterizasyonu	74
3.2.2.	Katalizör kullanımının IHO reaksiyonu üzerine etkisi	78
3.2.3.	İstatistiksel analiz sonuçları	79
3.2.4.	Katalitik IHO üzerine reaksiyon şartlarının etkisi	83
3.2.4.1.	Katalizörün etkisi.....	85
3.2.4.2.	Sıcaklığın etkisi	85
3.2.4.3.	Basıncın etkisi	86
3.2.5.	Katalitik IHO için optimizasyon sonuçları	88
3.2.6.	Katalitik IHO için toksisite sonuçları	89
3.2.7.	Katalitik prosese ait yan ürün analizleri.....	91
3.2.8.	YKT'nin stabilitesinin araştırılması.....	91
3.2.9.	Katalitik IHO reaksiyon kinetiği ve termodinamik hesaplamalar	92
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	95
	KAYNAKLAR	101
	EKLER.....	111
	KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	118
	ÖZGEÇMİŞ	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Organofosforlu pestisitlerin genel yapısı	7
Şekil 1.2. Malathionun kimyasal yapısı	13
Şekil 1.3. Malaoxonun oluşumu	13
Şekil 1.4. İsomalathionun oluşumu	13
Şekil 1.5. Malathionun parçalanma reaksiyonu	14
Şekil 1.6. Katalitik konvertörün yapısı	32
Şekil 2.1. Islak oksidasyon reaktörünün şematik gösterimi	44
Şekil 2.2. Islak oksidasyon reaktörü	45
Şekil 2.3. YKT hazırlık aşamalarından görüntüler	46
Şekil 2.4. Kromotografik analizlerde kullanılan HPLC-UV'nin görüntüsü	47
Şekil 2.5. Malathion için HPLC-UV ölçümleri ile hazırlanan kalibrasyon grafiği	48
Şekil 2.6. Toksisite analizinde kullanılan luminometre ve kitler	49
Şekil 2.7. a) BBD için küp tasarım, b) İki kare faktöriyel tasarım	51
Şekil 3.1. Non-katalitik IHO için BBD modeli tahmin edilen ve gerçekleşen değerlerin karşılaştırılması	61
Şekil 3.2. Non-katalitik IHO için BBD modelinin doğrulaması	61
Şekil 3.3. Basınç, zaman, malathion giderim verimi arasındaki ilişkinin grafiği	64
Şekil 3.4. Sıcaklık, zaman, malathion giderim verimi arasındaki ilişkinin grafiği	65
Şekil 3.5. pH, zaman, malathion giderim verimi arasındaki ilişkinin grafiği	66
Şekil 3.6. Malathion çözeltisine ait (20mg/l), arıtma öncesi, seyreltme oranına bağlı inhibisyon faktörü	68
Şekil 3.7. Malathion çözeltisine ait (20mg/l), analiz öncesi, toksisite deneyi sonuç grafiği	69
Şekil 3.8. Optimum şartlarda non-katalitik olarak arıtılmış numunede seyreltme oranına bağlı inhibisyon faktörü	70
Şekil 3.9. Optimum şartlarda arıtılmış numuneye ait toksisite deneyi sonuç grafiği	70
Şekil 3.10. Non-katalitik IHO için zamana karşı $\ln c$ grafiği	72
Şekil 3.11. Non-katalitik IHO için $1/t'$ ye karşılık $\ln k'$ nin grafiği	73
Şekil 3.12. Non-katalitik IHO için $1/t'$ ye karşı $\ln k/t'$ nin grafiği	73
Şekil 3.13. YKT'ye ait X-Ray Fluorescence (XRF) spektrumu	75
Şekil 3.14. YKT'ye ait XRD spektrumu	76
Şekil 3.15. Arıtım öncesi YKT'ye ait sem görüntüleri	77
Şekil 3.16. Arıtım öncesi YKT'ye ait sem spektrumu	77
Şekil 3.17. Arıtım öncesi SEM spektrumu ile saptanan metal türleri	77
Şekil 3.18. KIHO sonrası YKT'ye ait SEM görüntüleri	78
Şekil 3.19. Arıtım sonrası YKT'ye ait SEM spektrumu	78
Şekil 3.20. YKT'nin değişen miktarlarının KIHO'ya etkisi	79

Şekil 3.21. Katalitik IHO için BBD modeli tahmin edilen ve gerçekleşen değerlerin karşılaştırılması	83
Şekil 3.22. Katalitik IHO için BBD modelinin doğrulaması	84
Şekil 3.23. Katalitik IHO üzerine katalizör miktarı ve sürenin etkisi grafiği	86
Şekil 3.24. Katalitik IHO'na süre ve sıcaklığın etkisi grafiği	87
Şekil 3.25. Katalitik IHO'na sıcaklık ve basıncın etkisi grafiği.....	88
Şekil 3.26. Malathion çözeltisinin (20mg/l)katalitik proses sonrası seyreltme oranına bağlı inhibisyon faktörü	90
Şekil 3.27. YKT'nin 3 tekrarlı IHO deneyi sonuçları	92
Şekil 3.28. Katalitik IHO için zamana karşı $\ln C$ grafiği	93
Şekil 3.29. Katalitik IHO için $1/t'$ ye karşılık $\ln k'$ nin grafiği.....	93
Şekil 3.30. Katalitik IHO için $1/t'$ ye karşı $\ln k/t'$ nin grafiği	94

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. OP'lerin kimyasal yapısındaki farklılıklar	8
Tablo 1.2. Sektör: Kimya sanayii.....	11
Tablo 1.3. Türkiye’de su kaynaklarının pestisit kirlenmesinden korunmasına yönelik yasal uygulamaların değerlendirilmesi.....	12
Tablo 1.4. Değerli olmayan metal katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik IHO uygulamaları.....	26
Tablo 1.5. Değerli metal katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik IHO uygulamaları.....	27
Tablo 1.6. Karbon katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik IHO uygulamaları.....	28
Tablo 1.7. IHO sistemleri ile atıksu arıtımı uygulamalarına ait literatürden alınan örnekler	29
Tablo 2.1. Malathionun genel özellikleri.....	43
Tablo 2.2. Malathion için hplc-uv kalibrasyon grafiği ölçüm sonuçları	48
Tablo 3.1. Non-katalitik IHO için proses faktörleri ve seviyeleri	59
Tablo 3.2. Non-katalitik IHO için anova analizi sonuçları.....	60
Tablo 3.3. Non-katalitik IHO için deneysel tasarım (bbd).....	63
Tablo 3.4. Non-katalitik IHO prosesi için optimizasyon kısıtları ve sonuçları.....	67
Tablo 3.5. Malathion çözeltisine ait (20mg/l), arıtma öncesi, EC ₅₀ ve EC ₂₀ verilerinin hesaplanmasında kullanılan veriler	68
Tablo 3.6. Optimum şartlarda non-katalitik olarak arıtılmış numunede EC ₅₀ ve EC ₂₀ verilerinin hesaplanmasında kullanılan veriler	69
Tablo 3.7. Non-katalitik prosese ait termodinamik parametreler	74
Tablo 3.8. Xrf analizine göre YKT’nin içeriğinde bulunan metaller	75
Tablo 3.9. Katalitik ıslak oksidasyon için proses faktörleri ve seviyeleri.....	80
Tablo 3.10. Katalitik IHO için bbd modeli anova analizi sonuçları.....	82
Tablo 3.11. Katalitik IHO için deneylerin deneysel dizaynı (bbd)	84
Tablo 3.12. Katalitik IHO’na ait optimizasyon kısıtları ve sonuçları	89
Tablo 3.13. Katalitik numunede EC ₅₀ ve EC ₂₀ verilerinin hesaplanmasında kullanılan veriler	90
Tablo 3.14. Katalitik prosese ait termodinamik parametreler	94
Tablo 3.15. Non-katalitik ve katalitik prosese ait kinetik ve termodinamik parametrelerin karşılaştırılması	99

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

A	:Arrhenius sabiti
ABO ₃	:Metal-metal-oksid
Al ₂ O ₃	:Alüminyum oksit
Au	:Altın
Bi	:Bizmut
Bi(OH ₃)	:Bizmuthidroksit
C	:Madde konsantrasyonu, (mg/l)
CaO	:Kalsiyum oksit
CeO ₂	:Seryum dioksit
Co	:Cobalt
CO ₂	:Karbon dioksit
Cr	:Krom
Cu	:Bakır
C _t	:t anındaki konsantrasyon,(mg/l)
C.V	:Varyasyon katsayısı
C ₀	:Başlangıç anındaki konsantrasyon, (mg/l)
C ₇ H ₁₃ O ₆ P	:Dimetil fosfat
C ₁₈	:Karbon 18
E _a	:Aktivasyon enerjisi, (j/mol)
EDTA	:Etilen diamin tetra klorür
F	:Fisher varyasyon testi
f _{kt}	:Doğrulama faktörü
$\bar{f}_{kt}$	:Ortamala doğrulama faktörü
Fe	:Demir
Fe ₃ O ₄	:Magnetit
h	:Planck sabiti, (6,626x10 ⁻³⁴ Js)
HO ₂	:Hidrojen dioksit
H ₂ O ₂	:Hidrojen peroksit
H ₃ PO ₄	:Fosforik asit
H _t	:İnhibisyon faktörü
$\bar{H}_t$	:H _t 'nin ortalaması
In	:İndiyum
I _{ct}	:Pik ısıldama yoğunluğu
I _{kt}	:Son ısıldama yoğunluğu
I _p	:İlk ısıldama yoğunluğu
K ⁺⁺	:Termodinamik denge sabiti
k	:Reaksiyon hız sabiti, (1/zaman)
k _B	:Boltzmann sabiti, (1,381x10 ⁻²³ J/K)
kGy	:Kilogray
KOİ	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı, (mg/l)
LC ₅₀	:Canlıların %50 sini öldüren ölümcül konsantrasyon
LD ₅₀	:Canlıların %50 sini öldüren ölümcül doz, (mg/kg)

Mn	:Mangan
n_0	:Yüzey yanıt sisteminde kullanılan merkez noktası sayısı
N	:Azot
N ₂	:Azot gazı
N ₂ O	:Azot dioksit
NaOH	:Sodyum hidroksit
Ni	:Nikel
O	:Oksijen atomu
O ₂	:Oksijen gazı
O ₃	:Ozon
OH [•]	:Hidroksil radikali
OH ⁻	:Hidroksil iyonu
P	:Fosfor
Pd	:Paladyum
Pt	:Platin
R	:Gaz sabiti,(8.31 J/ ⁰ K.mol)
R ²	:Regresyon katsayısı
R ² _{adj}	:Düzeltilmiş korelasyon katsayısı
Rh	:Rodyum
S	:Kükürt
SDB	:Sitren divinil benzen
S-EDDS	:S-ethylenediamine disuccinik asit
TEPP	:Tetraetil pirofosfattır
T	:Mutlak sıcaklık, (⁰ K)
t	:Zaman, (dk)
TiO ₂	:Titanyum dioksit
V	:Reaksiyon hızı
v	:Moleküllerin çarpışma frekansı
WO ₃	:Tungsten trioksit
X	:Madde temsili
x	:Model değişkenleri
z	:Modelin faktör sayısı
Zn	:Çinko
⁶⁰ Co	:Kobalt 60
α	:Her bir tasarım değişkeninin tasarım merkezine uzaklığı
β	:Regresyon katsayısı
ϵ	:Bağımsız hata
Γ_t	:Gama değeri
η	:Cevap değişkeninin gerçek değeri
ΔH	:Entalpi, (kJ/mol)
ΔS	:Entropi, (joule /mol.K)
ΔG	:Tepkime standart serbest enerjisi, (kJ/mol)
ΔH^{++}	:Entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS^{++}	:Entropi değişimi, (joule /mol.K)
ΔG^{++}	:Serbest enerji değişimi, (kJ/mol)

Kısaltmalar

AB	:Avrupa Birliği
AC	:Activated Carbon (Aktif Karbon)
ANOVA	:Analysis of Variance (Varyans Analizi)
ACHE	:Acetylcholineesterase
BBD	:Box-Behnken Design (Box-Behnken Tasarımı)
BET	:Brunauer Emmet Teller
CAS	:Chemical Abstracts Service (Kimyasal Kurumlar Servisi)
CNF	:Carbon Nano Fiber (Karbon Nano Fiber)
CNT	:Carbon Nano Tube (Karbon Nano Tüp)
EB	:Endokrin Bozucu
EC	:Ecotoxic Concentration (Ekotoksik Konsantrasyon)
ECD	:Electron Captured Detector (Elektron Yakalayıcı Dedektör)
EFT	:Environmental Foundation of Turkey (Türk Çevre Vakfı)
EPA	:Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Teşkilatı)
FPD	:Flame Photometric Detector (Alev Fotometrik Dedektör)
GC	:Gas Chromatogram (Gaz Kromatografisi)
HPLC	:High Performance Liquid Chromatogram (Yüksek Performanslı Likit Kromatografi)
LOPROX	:Low Pressure Oxidation (Düşük Basıncılı Oksidasyon)
MAK	:Müsade Edilen Azami Konsantrasyon
MKT	:Merkezi Kompozit Tasarım
MS	:Mass Spectrometry (Kütle Spektrometresi)
MYO	:Meslek Yüksek Okulu
MWCNT	:Multi Walled Carbon Nano Tube (Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp)
NF	:Nano Filtration (Nano Filtirasyon)
NS-LC	:Nippon Shokubai Limited Co. (Nippon Shokubai Limited Kooperasyonu)
OP	:Organophosphorous (Organofosforlu)
Ppm	:Parts Per Million (Milyonda Bir)
SEM	:Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SKKY	:Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TIC	:Total Ion Chromatogram (Toplam İyon Kromatografisi)
TOK	:Toplam Organik Karbon
TSE	:Türk Standartları Enstitüsü
UV	:Ultraviolet (Ultraviyole)
YKT	:Yıkanmış Konvertör Tozu
YYM	:Yüzey Yanıt Metodu
WHO	:World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
XRD	:X-Ray Diffraction (X-Ray Difraksiyonu)
XRF	:X-Ray Fluorescent (X-Ray Floresan)

MALATHIONUN ATIK KATALİTİK KONVERTÖR KATALİZÖRLÜĞÜNDE ISLAK HAVA OKSİDASYONU PROSESİ İLE ARITIMI; KİNETİK VE TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN İNCELENMESİ VE YÜZEY YANIT SİSTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

ÖZET

Bu tezde organofosforlu pestisit (OP), türevi olan malathionun katalizörsüz (non-katalitik) ve katalizörlü (katalitik) Islak Hava Oksidasyon (IHO) yöntemleri ile arıtımı çalışılmıştır. Katalizör olarak piyasadan sağlanan atık katalitik konvertör (YKT) toz hale getirilerek kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışması, katalizörün indiallit ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) isimli, magnezyum, alüminyum, silisyum içeren kompozit yanında ağırlıkça %7,12 Ce, %1,07 Pd'a sahip olduğunu göstermiştir. Her iki sistemde, arıtma prosesinin değişkenleri ile giderim verimi arasındaki ilişkiyi temsil eden matematiksel model elde etmek için yüzey yanıt sistemlerinden (YYM) Box-Behnken Tasarımı (BBD) kullanılmıştır. Modeller istatistiksel olarak değerlendirildiğinde yüksek regresyon değerine sahip oldukları görülmüştür. Model oluşturulması için non-katalitik reaksiyonun bağımsız değişkenleri; basınç, sıcaklık, süre ve pH, katalitik yöntem için; basınç, sıcaklık, süre ve katalizör miktarı olarak seçilmiştir. Optimizasyon sonucunda giderim verimi non-katalitik IHO için %98,7 ve katalitik için %88 olarak bulunmuştur. Katalitik prosesin optimizasyonunda giderim hedefi, katalizör miktarı kaynak koruması amacıyla minimize edilerek uygulanmıştır. Her iki yöntemde de toksisite analizi sonucunda, saf numunede %35,40 olarak ölçülen EC_{20} değeri arıtım sonrasında belirgin düşüş göstermiştir. Yan ürün analizleri GC-MS'te yapılmış ve malathion-o-analog, 2-methoxykarbonil-1-methylvinil dimethyl fosfat ($C_7H_{13}O_6P$) ve dimethipin ($C_6O_4H_{10}S_2$) bileşenleri saptanmıştır. Arıtılmış numunelerde toksisitenin düşmesi bu maddelerin reaksiyon sırasında çok düşük oranda oluştuğunu göstermiştir. Kinetik çalışması ile her iki prosesin 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olduğu saptanmıştır. Aktivasyon enerjisi değerinin non-katalitik proses için 57,38 KJ/mol iken katalitik proseste 42,3 KJ/mol'e düşmesi, katalizörün aktivasyon enerjisini düşürmek konusunda başarılı olduğunun ispatıdır. Termodinamik hesaplamalar, sistemin endotermik olduğunu ve Gibbs Serbest Enerji değerinin daima pozitif değer olarak sistemin ürünler yönünde istemsiz olduğunu ifade etmiştir.

Anahtar Kelimeler: Box-Behnken Tasarımı, Islak Hava Oksidasyonu, Malathion, Toksisite, Yüzey Yanıt Metodu.

TREATMENT OF MALATHION BY WET AIR OXIDATION CATALYZED WITH THE WASTE CATALYTIC CONVERTER; DETERMINATION OF KINETIC AND THERMODYNAMIC PARAMETERS AND OPTIMIZATION WITH THE RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

ABSTRACT

In this thesis we worked about the treatment of malathion, an organophosphorous pesticide, by wet oxidation process with catalyst (catalytic) and without catalyst (non-catalytic). The catalyst used, is the waste automobile catalytic converter, and used after getting powder form. Characterization of the catalyst showed that the material is composition of Indialite, which is mixture of the magnesium, aluminum and cilisium and also the material contains Ce 7.12%, Pd 1.07% (w/w%). For all systems we used response surface methodology; Box-Behnken to evaluate the interaction between the process conditions and removal efficiency. Models that obtained in this study showed high regression coefficients. For the non-catalytic reaction the variables of the process were chosen as, pressure, temperature time, pH and for the catalytic process variables were chosen as pressure, temperature, time and amount of catalyst. For the non-catalytic process optimum removal efficiency was 98.7%. For the optimization of the catalytic reaction, one of the targets of optimization was using minimum catalyst and optimum removal efficiency was found as %88. Toxicity and by product analysis showed that after treatment all toxicity effect of the solutions completely disappeared which has 35.40% EC₂₀ value before the treatment. Malathion-o-anolog, 2-methoxykarbonil-1-methilvinil dimethyl fosfat (C₇H₁₃O₆P) ve dimethipin (C₆O₄H₁₀S₂) were detected as by product from the samples with GC-MS analyses that not in the sample before the oxidation process. From the kinetic evaluations it is understand that the both of the reactions are first ordered. The E_a value of non-catalytic reaction was 57.38 KJ/mol and E_a value of the catalytic reaction was 42.3 KJ/mol. This result revealed that the catalyst is sufficient for decreasing the activation energy. Thermodynamic results showed that the reaction is endothermic and because of the Gibbs free energy is always positive; the reaction is involuntary to direction of products.

Key Words: Box-Behnken Design, Wet Air Oxidation, Malathion, Toxicity, Response Surface Methodology.

GİRİŞ

Artan nüfus ve tüketim, kaynakların ve alanların kısıtlı oluşu her alanda olduğu gibi tarımsal alanda da verimi arttırmaya yönelik ilave çaba gereksinimine yol açmıştır. Bu çabanın bir ürünü olarak pestisit kullanımı hızla artmış, pestisitlerin bilinçsiz kullanımı sonucunda çevreye yayılımı gerçekleşmiş ve birçok çevre örneğinde (toprak, göl, nehir ve dere yatağı, yeraltı ve yüzeysel su kaynağı) pestisit kirliliğinin varlığı ortaya konmuştur [1]. Tüm bunların yanında içme suyu kaynağı olarak kullanılan yüzeysel ve yeraltı sularında pestisitlerin tespit edilmesi, bu konuya verilen önemi arttırmıştır. Pestisit türevlerinden olan malathion, tarımsal alanlardaki geniş kullanımı (insektisit) dolayısı ile çevrede ve besin zincirinde yüksek birikim gösteren bir pestisittir [2]. Malathion, OP grubuna ait olup organofosforlar (S=O) bağları ve -OR grupları ile temsil edilmektedir. Biyokimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynayan bir çok enzimi inhibe ettikleri bilinmektedir. Bu nedenle bu pestisitler araştırmalara konu olmuş ve yaban hayatı ile insan metabolizması üzerinde olumsuz etkileri araştırmalarla ortaya konmuştur [3]. Ayrıca genotoksik oldukları ve endokrin bozucu olarak üreme fonksiyonları üzerinde olumsuz etkiye sahip oldukları da rapor edilmiştir [4]. Bu pestisitlerin uygulama alanından yer altı suyuna geçtiği zaman ortaya çıkan oksonların (P=O), enzim inhibisyon etkisinin çok daha güçlü olduğu bilinmektedir [3]. Geçmişte malathionun arıtılabilirliği bir çok araştırmacı tarafından ileri oksidasyon yöntemleri ile denenmiş en çok da katalizörlü ve katalizörsüz fotokatalitik oksidasyonu çalışılmıştır. Katalizörlü (TiO₂ gibi) ve katalizörsüz UV ile fotoliz, radyolitik degradasyon gibi giderim teknikleri denenmiş, çeşitli oksidantlar ile oksidasyonunda %70-90 malathion giderimi başarılabilmektedir [4]. Ancak ortaya çıkan ara ürünlerin memeliler üzerinde malathiondan 10 kat daha toksik etki yarattığı gerçeğine bağlı olarak bu ara ürünlerin toksisitesinin incelenmesinden kaçınılmıştır. Malathion için farelerdeki oral LD₅₀ değeri 10.000-12.000mg/kg iken malathionun degradasyon ürünlerinden olan izomalathion ve malaaxon için bu değer sırasıyla 113 mg/kg ve 158 mg/kg olarak belirlenmiştir [5]. Bu sebeple malathionun oksidasyon işlemi sırasında kendi toksik etkisi yanında teknik olarak oluşturduğu yan ürünlerin;

([OOS(S)], [OOS(O)], O,S,S-trimetilphosphorodithioate- [OSS(O) ve isomalathion]) toksik etkisi açısından da değerlendirilmelidir [6]. Tüm bu nedenlerle Malathion arıtımında pestisitın parçalanması yani giderim verimi dışında yanında oluşan yan ürün seçiciliği ile çözeltinin toksisite değerini düşürecek bir yöntem arayışı ortaya çıkmaktadır ve yapılacak olan çalışmaların değerlendirilmesinde toksisite takibi önem taşımaktadır.

Bu yönüyle ileri oksidasyon sistemlerinin içerisinde yer alan ve kalıcı kirleticilerin arıtımında yüksek oksidasyon kabiliyeti sayesinde iyi sonuçlar doğuran ıslak oksidasyon iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Islak oksidasyonda kirleticiler (127⁰C-300⁰C) yüksek sıcaklık ve yüksek basınç (5-200 bar) altında ve oksijen taşıyan bir gaz (genellikle kuru hava) varlığında sıvı fazda okside edilirler. Bu sistemde moleküler oksijen atıksuda çözünerek ortamdaki organik ve inorganik kirleticiler ile reaksiyona girer. Sistemin oksidasyon kapasitesi bu ekstrem şartlarda oksijenin yüksek çözünürlüğe sahip olması ve yüksek sıcaklık etkisi ile reaksiyon hızının artması sayesinde serbest radikal oluşumunun hızlanmasına bağlıdır. Bu nedenle oksidasyon hızının artmasını sağlayan her türlü faktör prosesin başarısında kilit bir öneme sahiptir. Söz konusu bu etkenlerin başında katalizör kullanımı gelmekte ve atıksudaki organik maddelerin oksidasyonunda oksijenin katı formdaki katalizörler ile birlikte uygulanması katalitik olmayan proseslere göre önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Islak oksidasyon prosesinin geliştirilmesi yani ihtiyaç duyulan sıcaklık ve basınç miktarının düşürülerek, reaksiyon süresinin kısaltılması bu katalizörlere bağlı olarak mümkün olmaktadır. Katalizör kullanımı bu faydalarının yanında; oksidasyon derecesini önemli ölçüde artırması ve istenmeyen son ürünlerin meydana gelmesinin engellemesi gibi diğer avantajlara da sahiptir [7,8]. Katalitik ıslak hava oksidasyon prosesleri kullanılan katalizörün özelliğine bağlı olarak; homojen ve heterojen sistemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan homojen katalizörlü katalitik ıslak hava oksidasyonu, Cu, Fe, Ni, Co ve Mn gibi metallerin atıksuya eklenmesi ve havanın ve/veya hidrojen peroksidin oksidant olarak kullanılması ile gerçekleştirilmektedir. Benzer şekilde demir tuzları ile hidrojen peroksidin kombine edildiği klasik fenton prosesi de homojen katalizörlü katalitik ıslak hava oksidasyonu gibi farklı türdeki organik kirleticilerin arıtımında iyi sonuçlar vermektedir. Ancak bu tür homojen katalizörlerin çıkış suyundan

ayrılmasının güç olması bu metallerin kullanımını dezavantajlı kılmaktadır. Atıksulardan uzaklaştırılmamaları ise hem ekonomik görülmemektedir hem de uygulandıkları konsantrasyonda kendilerinin de birer kirletici haline gelmesi nedeniyle fizibil değildir. Bu nedenlerden dolayı homojen katalizörlerin kullanıldığı sistemlere, toksik olan bu katalizörlerin çıkış suyundan ayrılması amacı ile ek bir ünite eklenmesi gerekmektedir [9].

Son yıllarda atık sularda bulunan organik maddelerin heterojen katalizörler ile arıtımı üzerine de çok sayıda araştırma yapılmıştır. Homojen katalizörlerden farklı olarak bu katalizörler atıksudan kolayca uzaklaştırılabilmektedir [10]. Heterojen katalizörler atık içinde farklı faz oluşturarak oksidasyon işleminde etkili olurlar. Katı katalizörler, genellikle soy metaller ve metal oksitlerdir ve hemen tüm oksidantlarla kombinasyonları çalışılmıştır. Literatürde en çok kullanılan heterojen katalizör türleri değerli ve değersiz metal katalizörler ve bunların kompozitleri şeklinde karşımıza çıkmaktadır [11], [12], [13], [14]. Heterojen katalizörlerin elde edilmesinde kullanılan diğer bir taşıyıcı ise aktif karbondur. Ancak karbon materyallerin değerli metaller ile desteklenmesi ekonomik yönden fizibil görülmemektedir. Bu sebeple heterojen katalizörlerin kullanımını daha avantajlı kılabilmek için bu katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmeye yönelik ve muhakkak ekonomik olan çözümlerin sunulması gereklidir [9].

Bu noktada aranan çözüme önemli bir alternatif otomotiv sanayisinin atıklarının oksidasyon prosesinde katalizör olarak kullanılması ile karşılanabilir. Otomotiv sanayisi Paladyum grubu metallerin (Pt, Pd, Rh), (PGM), üretimde çok kullanan bir sanayi dalı olup, yüksek katalitik etkisi literatür tarafından ortaya konmuş olan bu değerli metallerin geri kazanım veya yeniden kullanımı hem çevreci hem de ekonomik bir yaklaşımdır. Katalitik konvertörler, otomobillerin egzoz sisteminin en son parçası olup, yakıtın yanması sonucunda oluşan emisyonlardaki karbon monoksit, hidrokarbon ve azot oksitleri tam yanma ürünlerine dönüştürerek karbondioksit ve azot gazı formunda atmosfere bırakır. PGM metalleri katalitik konvertörün gaz geçişi yönünde yüzeyde seramik bir malzeme içine gömülü vaziyette bulunmaktadır. Platin, paladyum ve rodyum katalitik konvertörün yapısında sırasıyla 800 ppm, 100 ppm ve 40 ppm konsantrasyonunda bulunur. Bu yapılanmada Pt, hidrokarbonların

karbondioksit ve suya dönüşümünden, rodyum azot oksitlerin serbest azota dönüşümünden sorumludur, paladyum ise her iki amaca hizmet etmekle birlikte diğer metallere göre daha az verimle dönüşüm reaksiyonlarını desteklemektedir. Bu metallerin dünya rezervinin kısıtlı olmasına karşılık, otomotiv sektörünün duydu ihtiyaç bu metallerin geri kazanımını zorunlu kılmaktadır. Günümüzde otomobil sektöründe, katalitik konvertör üretiminde kullanılan bu metallerin bir kısmı (%15-20) geri dönüştürülmüş metaldir. Ancak bu oran artan otomobil üretim talebi karşısında oldukça yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle son yıllarda yüksek ekonomik maliyeti olan bu metallerin geri kazanımı ilgi çekerek bilimsel araştırmalara konu olmuştur [15]. PGM geri kazanımına diğer bir alternatif ise bu malzemelerin yeni amaçlar ile yeniden kullanımı olarak görülebilir.

Çalışmada malathionun non-katalitik ve katalitik IHO ile arıtılabilirliği incelenecektir. Katalitik IHO'da katalizör olarak piyasadan temin edilen artık formdaki katalitik konvertörler uygun forma sokularak kullanılacaktır. Katalizörün karakterizasyonu BET analizi, XRF, XRD, ve SEM görüntülerinden faydalanılarak yapılacaktır. Her iki yöntemde de arıtıma etki eden basınç, sıcaklık ve süre gibi faktörler incelenerek, proses YYM ile optimize edilecek ve optimum reaksiyon koşulları belirlenecektir. Optimum reaksiyon şartlarında arıtılmış numunede oluşan yan ürünler incelenecek ve optimum şartlarda suyun toksisitesi değerlendirilecektir. Ayrıca non-katalitik ve katalitik reaksiyonlara ait kinetik ve termodinamik parametreler de hesaplanacaktır.

1. GENEL BİLGİLER

Azalan doğal kaynakların yanı sıra niceliksel ve niteliksel olarak artan atıksu sorunu, çağımızın küresel boyuttaki en önemli sorunlarından biridir. Bu nedenle atıksuların arıtımı her geçen yıl daha büyük bir önem arz etmektedir. Atıksu arıtımı ile ilgili önerilen bir çok atıksu arıtım tekniği olmakla beraber genel olarak söz konusu teknolojiler; ayırma/konsantre etme ve kimyasal transformasyon olarak ikiye ayrılabilir. Genelde ayırma/konsantre etme prosesleri kolay uygulanabilirlik ve kısa sürede giderim sağlamak gibi avantajlara sahiptir. Ancak söz konusu proseslerde, kirleticiler membran, aktif karbon veya koagülasyon gibi tekniklerle bir fazdan (örneğin sıvı fazdan), diğer bir faza (çoğunlukla katı veya sıvı ve katı) konsantre edilerek aktarılmakta ve bu nedenle de bu proseslerle kirleticilerin tam bertarafını sağlamak mümkün olmamaktadır. Özellikle toksik veya tehlikeli içerikli atıksular için uygulanan kimyasal transformasyonda ise kirleticiler kimyasal veya biyolojik oksidasyon veya redüksiyon reaksiyonları ile son ürünlere ve/veya toksik olmayan bileşiklere dönüştürülmektedir. Bu açılarından kimyasal transformasyon sağlayan ıslak oksidasyon gibi prosesler oldukça önemli birer alternatiftir ve parçalanmaya karşı dirençli organik maddeler bu teknoloji ile tamamen parçalanmamış olsa dahi reaksiyon sırasında ortaya çıkan serbest radikallerin etkisi ile toksik özeliği azalır ve/veya biyolojik olarak daha kolay parçalanabilen son ürünlere dönüşür [16].

1.1. Pestisitlere Genel Bakış

Pestisitler hava, yüzeysel su, toprak, yeraltı suyu gibi farklı çevresel ortamlar arasında sürekli geçiş yapabilen, oldukça kompleks olabilen bir çevresel yayılımına sahiptirler. Pestisitlerin çevresel dolaşımında etkin olan mekanizmaları buharlaşma, absorpsiyon/adsorpsiyon, hidroliz, fotokimyasal oksidasyon, oksidasyon, mikrobiyal ayrışma, enzimatik ayrışma, rüzgâr yayılımı, yüzeysel akış ve yer altına sızma olarak tanımlanmışlardır [17]. Pestisitler kalıcılığı oldukça yüksek ve taşınabilen kararlı bileşenlerdir. Pestisitlerin su kaynaklarına bulaşmasında en etkili kaynaklar; tarımsal alanlardaki uygulamalar ile üretim tesislerinden kaynaklanan ve doğaya deşarj edilen

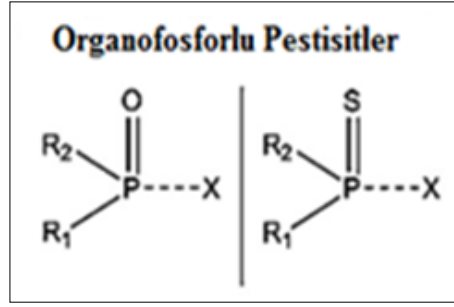
atık suların alıcı ortamlara deşarjı, pestisitlerle kontamine olmuş malzemelerin ve bitkilerin yıkama sularının kontrolsüz tasviyesi olarak sayılabilir [1,18,19].

Pestisitler spesifik organizma grupları üzerinde toksik etkilere sahiptir. Genellikle canlılar üzerinde zehirlilik etkisi göstermekle birlikte aynı zamanda kanserojen ve endokrin bozucu etkileri de mevcuttur. 1996 yılında Avrupa’da düzenlenen insan sağlığı ve doğal yaşam üzerinde endokrin bozucuların (EB) etkileri başlıklı seminerde, EB kimyasallar “sağlam bir organizmada veya soyunda, zararlı sağlık etkilerine, endokrin fonksiyonlarında sekonder değişimlere neden olan bir dış kaynaklı madde” olarak tanımlanmıştır [1,20].

1.2. Organofosforlu Pestisitler

İkinci Dünya Savaşı’ndan sonra zararlılara karşı kullanılmaya başlayan bu bileşikler; kimyasal savaşta günümüzde en çok kullanılan insektisitlerdir. İlk organik fosforlu bileşik; TEPP olarak anılan tetraetil pirofosfattır. Paration da ilk organik fosforlu insektisitler arasındadır. Sinir sisteminde asetilkolini, asetik asit ve koline parçalayan esteraz enzimini bloke edip parçalamayı engellemek suretiyle etkili olurlar. Asetilkolinin; asetik asit ve koline dönüşmesiyle kasların hareketi durur. Bunu sağlayan kolinesteraz enziminin etkisini gösteremediği durumda, asetilkolinin sinirlerdeki etkisi sürekli olur, kaslar sürekli çalışırlar; sonuçta ölüm meydana gelir [21].

OP’ler, fosforik asit, tiyofosforik asit ve fosforik asitlerin organik esterleridir. Mevcut durumda dünya üzerindeki toplam pestisit tüketiminin %40 a yakını bunlar oluşturmaktadır. OP’ler hedef canlılar dışındaki diğer canlılar için toksik etkiye sahip olup merkezi sinir sistemi faaliyetleri için en önemli unsurlardan biri olan asetilkolinesteraz enzimi üzerinde geri dönüşü olmayan olumsuz etkiler göstermektedirler [22]. Şekil 1.1’den görüldüğü gibi OP’lerde R metil yada etil grup iken X maddeyi tanımlayan bağlı gruplardır. X grubu aynı zamanda maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini de belirleyen gruptur. OP’lerin insanlar üzerindeki etkileri direk toksik etki ve ikincil toksik etki şeklinde tanımlanabilir. Direk toksik etki pestisitlerin direk olarak ağız yoluyla, solunum yoluyla ve deriden alınması ile ortaya çıkan etkidir.



Şekil 1.1. OP'lerin genel yapısı

Bir pestisitın direk toksik etkisi maruz kalan canlı gurubunun %50 sini öldürmeye yetecek konsantrasyonu ile ölçülür (LD₅₀ ve LC₅₀). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) pestisitleri LD₅₀ değerlerine göre sınıflamışlardır ve bu tablo Tablo 1.1'de verilmiştir. Biyotransformasyona uğramadan direk toksik etki gösterme kabiliyetine sahip yani asıl yapıları ile asetilkolin esterazı inhibe eden pestisitlere örnek olarak di izopropil flor fosfat, sarin ve tabun verilebilir.

İndirek toksik etki ise tiyofosfat tipindeki bileşiklerdir ve önceden metabolik değişime uğramalıdır. Tiyobileşikleri karaciğerin mikrozomal enzimleri tarafından –okso-bileşiklerine çevrilirler. Asıl bu metabolitler asetil kolin esterazı inhibe ederler. Örneğin malathion, malaokson'a, parathion'a, paraokson'a dönüştükten sonra toksik etki gösterirler [23]. Pestisit kalıntılarını taşıyan bitki hayvan ve diğer öğelerin herhangi bir yolla insan vücuduna girişi ile meydana gelmektedir. Bu durum genellikle 'kronik etki' olarak tanımlanmaktadır. İnsani tüketim amaçlı gıda gruplarında bulunabilecek pestisit kalıntısı miktarı 'izin verilen maksimum pestisit kalıntı seviyesi 'Tolerans Seviyesi' olarak tanımlanmıştır ve ppm (parts per million) yada mg/kg vücut ağırlığı olarak ifade edilmektedir [24].

Pestisitler sudaki çözünürlükleri açısından farklılıklar gösterirler. Kuru toprakta bozunma daha yavaş meydana gelir. Toprak mikroorganizmaları genellikle OP'leri hızla metabolize eder. Asit karakterli toprakta ise hidroliz olayları daha hızlı olur [21]. OP'lerin bozunmaları çok çeşitli yollarla gerçekleşebilir. Bunların oksidasyonu oxonlara, sulfonlara yada sulfooxitlerin oluşumuna yol açar. Oksidasyon, OP'lerin diğer bir bozunma mekanizması olup spesifik olarak biyotik enzimler ile ve yahut abiyotik olarak çeşitli radikal mekanizmaları ile (ozon, çözünmüş oksijen, akuatik klor) ile oluşabilir.

Tablo 1.1. Organofosforlu insektisitlerin kimyasal yapısındaki farklılıklar [25]

Fosfor grubu türü	Yapı	Ortak veya diğer ismi
Fosfat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{O}-\text{X} \end{array}$	Klorfenvinfos, crotoxyfos, diklorvos, dikrotofos, heptenfos, mevinfos, monokrotofos, naled, fosfamidon, TEPP, tetraklorvinfos, triazofos
O-alkil fosforotioat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{S}-\text{X} \end{array}$	Amiton, demeton-S-metil, ometoate, oxydemeton metil, foksim, vamidotion
	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{O}-\text{X} \end{array}$	Azothoate, bromofos, bromofos-etil, klörpirifos, klörpirifos-metil, kumafos, diazinon, dichlofenthion, fenklörfos, fenitrothion, fenthion, iodofenphos, paration, paration-metil, pirazofolar, pirimifos-etil, pirimifos-metil, sülfotep, temefos, tionazin
Fosforoditioat	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{S}-\text{X} \end{array}$	Amidithion, azinophos-etil, azinophos-metil, dimetoat, dioksation, disülfoton, etion, formotiyon, malathion (karbofos) , mecarbam, menazon, metidation, morfotion, fentoat, forat, fosalon, fosmet, protoat, tiometon
S-alkil fosforoditioat	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{S} \quad \backslash \quad \\ \quad \quad \quad \backslash \quad \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{X} \\ / \\ \text{R}-\text{O} \end{array}$	Protiofos, sulprofos
S-alkil fosforotioat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} \quad \backslash \quad \text{S} \quad \backslash \quad \\ \quad \quad \quad \backslash \quad \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{O}-\text{X} \\ / \\ \text{O} \\ / \\ \text{R} \end{array}$	Profenofos, trifenofos

Tablo 1.1. (Devam) Organofosforlu insektisitlerin kimyasal yapısındaki farklılıklar

Fosforamidat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{NR}_2 \end{array}$	Cruformate, fenamifos, fostietan
Fosforotriamidat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_2\text{N}-\text{P}-\text{N} \\ \\ \text{NR}_2 \end{array}$	Triamifos
Fosforotioamidat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{NR}_2 \\ \\ \text{S-alkyl} \end{array}$	Metamidofos
	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{R}-\text{O})_2-\text{P}-\text{NR}_2 \end{array}$	İzofenfos
Fosfonat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO} \backslash \\ \text{P}-\text{O}-\text{X} \\ / \\ \text{R} \end{array}$	Butonat, triklorfon
fosfonotioat	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{O} \backslash \\ \text{P}-\text{O}-\text{X} \\ / \\ \text{R} \end{array}$	EPN, triklornat, leptofos, sianofenfos

Fotodegradasyon OP'lerin solar spektrumun absorpsiyonu ile direk fotolizi yada çözülmüş hümkik ve fulvik asitlerin duyarlılaştırıcı gibi hareket ettiği bir sistemde indirek fotolizi şeklinde meydana gelebilir. OP'lerin hidrolizi ise şüphesiz en çok çalışılan mekanizmadır. Çok düşük pH'lar haricinde P-O-C bağının hidrolizi, esas

olarak P-O bağının kopması ile P atomu üzerindeki OH⁻ saldırısı tarafından sonuçlanır. Bu nedenle pH artması ile hidroliz oranı da artar [26].

1.2.1. Organofosforlu pestisitlerin arıtımı

Pestisit gibi kompleks organik kirleticilerin sulardan ya da atıksulardan klasik arıtım yöntemleri ile gideriminin pek mümkün olmadığı, ancak yakma, fenton oksidasyonu, hidroliz, adsorpsiyon, bazı biyolojik arıtım yöntemleri (kompostlaştırma, piyotoremediasyon, biyoremediasyon gibi.) ve diğer ileri oksidasyon yöntemleri gibi özel yöntemler ile arıtımının mümkün olabileceği söylenebilir [27].

Fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri ayrı ayrı uygulandığında pestisitlerin tamamının giderimi mümkün olmamaktadır. Fiziksel arıtma prosesleri ile pestisitler başka bir faza taşınmış ve bu durumda katı formda diğer bir malzeme üzerinde ve daha konsantre formda ortaya çıkmış ve pestisitinin yok edilme gerekliliği doğmuştur. Kimyasal arıtma proseslerinin kullanılması halinde ise pestisit moleküllerinin tamamen ayrışamayarak istenmeyen yan ürünler oluşturduğu görülmüştür. Felsot ve arkadaşları tarafından, fiziksel ya da kimyasal arıtma yöntemlerinin biyolojik arıtma ile kombinasyonu önerilmiş, sonraki çalışmalarda pestisitlerin sulardan ve atıksulardan giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik giderim proseslerinin kombinasyonları denenmiştir [1,28–31].

1.3. Pestisitlere Ait Yasal Düzenlemeler

Pestisitlerin yaygın kullanımı sonrasında ortaya çıkan çevresel ve insan sağlığını tehdit eder nitelikteki sorunlar gelecek dönemde içme ve kullanma suyu kaynağı olarak kullanılacak yapıları korumaya yönelik önlem alma zorunluluğunu doğurmuştur. Bu amaçla Avrupa Birliği (AB), Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (EPA), Kanada, Japonya, Tayvan, Avustralya ve Yeni Zellanda gibi birçok ülke ve kuruluş yüzeysel ve yeraltı sularında pestisit kirliliğinin azaltılmasına yönelik kısıtlamalar getirmişlerdir [32]. Dünya Sağlık Teşkilatı tarafından 0,03-300 µg/L arasında değişen limit değerler verilirken, EPA tarafından 0,05-700 µg/L arasında değişen limit değerler verilmiştir. AB İçmesuyu Direktifi'nde (Council Directive 98/83/EC) ise, tek bir pestisitinin konsantrasyonu için

0,1 µg/L ve pestisitlerin toplam konsantrasyonu için 0,5 µg/L maksimum limit değerler yer almaktadır [1]. Türkiye’de kullanılan tarım ilaçlarının yaklaşık %47’sini insektisitler, %24’ünü herbisitler, %16’sını fungusitler ve %13’ünü de diğer pestisit grupları oluşturmaktadır. Tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının % 47’si pamuk, % 20’si ise meyve pazarında yer almaktadır [33]. İnsektisit satışlarında %40 ile en büyük pazarı içeren organofosforlu pestisitlerdir.

Türkiye’nin de taraf olduğu Stockholm Sözleşmesi ile ülkemizde de sulardaki pestisit kirliliği ile ilişkili düzenlemeler yapılmış, AB İçmesuyu Direktifi’nde (Council Directive 98/83/EC) yer alan limit değerler baz alınarak kısıtlamalar getirilmiştir [34].

Ülkemizde 31.12.2004 yılında 25687 Sayılı Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY)’nde pestisit üreticisi kimya firmalarını kapsayarak bu işletmelerin deşarj limitlerini içeren ve 14.9 nolu sektörel tabloya ait deşarj limitleri Tablo 1.2’de verilmiştir [35].

Tablo 1.2. Sektör: Kimya Sanayii (Tıbbi ve Zirai Müstah. Üretimi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE
		2 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	150
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	10
pH	-	6-9

26.11.2005 yılında 26005 Sayılı Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren ‘Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği’ incelendiğinde yönetmeliğin Ek 2 tablosunda yer alan malathion için yalnızca deniz, kıyı ve haliç sularında kalite kriteri olarak 0.02mg/l değeri verilmiş durumdadır [36]. Deşarj limiti ibaresinde ise karşılığı olmayan değerler için limitler bilinmemekte olup yapılacak envanter çalışmasından sonra belirleneceği ibaresi kullanılmıştır. Ancak 29.06.2012 Tarih ve 28338 Sayılı Resmi Gazetede yayımlanan ‘İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik’ ve Türk Standartları Enstitüsü

(TSE) tarafından yayımlanan, TS 266 İnsani Tüketim Amaçlı Sular (Nisan-2005) standardı içerisinde, pestisitlerin aktif maddelerinin, parçalanma ya da reaksiyon ürünlerinin kaynak ve içme/kullanma sularında olabilecek maksimum değerleri (limit değer), hem her bir pestisit için 0,1 µg/L, hem de toplamı için 0,5 µg/L olarak verilmiştir. Standartta verilen bu değerler 1.Sınıf kaynak suları, 2.Sınıf 1.Tip sular (işlem görmüş kaynak suları) ve 2.Sınıf 2.Tip sular (içme ve kullanma suları) için geçerlidir [1,37,38]. Tablo 1.3 Türkiye’de su kaynaklarının pestisit kirlenmesinden korunmasına yönelik yasal uygulamaların değerlendirilmesini kapsamaktadır.

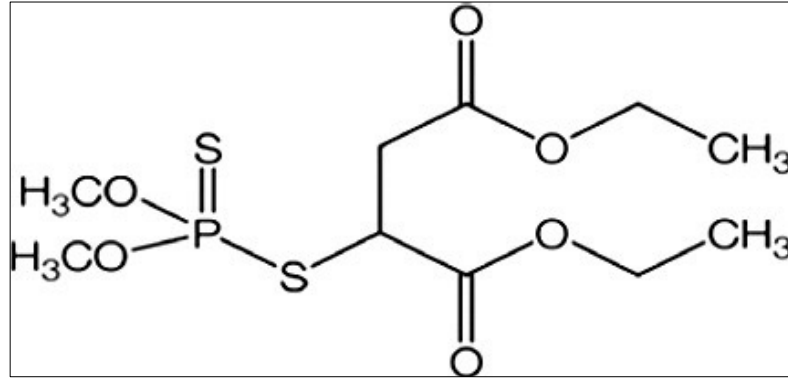
Tablo 1.3. Türkiye’de su kaynaklarının pestisit kirlenmesinden korunmasına yönelik yasal uygulamaların değerlendirilmesi (S.H. Azak ‘tan uyarlanmıştır)[1]

İçme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesine dair Yönetmelik (29.06.2012)			İnsani tüketim amaçlı sular hakkında Yönetmelik (17/02/2005)		Gereken arıtma verimleri	
Yüzeysel sular için			Kaynak suları için			
Kategori	Toplam Pestisit (µg/L)	Zorunlu uygun görülen arıtma metodu	Tek Pestisit (µg/L)	Toplam Pestisit (µg/L)	Tek Pestisit (%)	Toplam Pestisit (%)
A1	1	Basit fiziksel arıtma +dezenfeksiyon	0,1	0,5	90	50
A2	2,5	Fiziksel+kimyasal arıtma+dezenfeksiyon	0,1	0,5	96	80
A3	5	Fiziksel+kimyasal arıtma+ileri arıtma+dezenfeksiyon	0,1	0,5	98	90

1.4. Malathion Hakkında Genel Bilgi

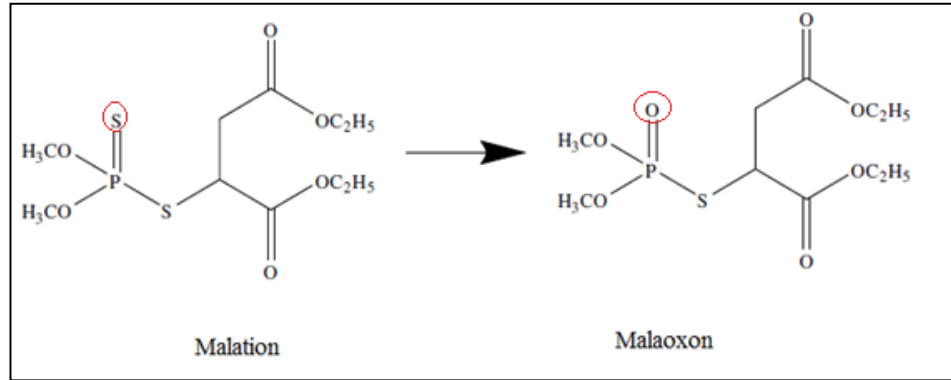
Malathion, tarımsal alanlardaki geniş kullanımı (insektisit) dolayısı ile çevrede ve besin zincirinde rastlanılabilirliği yüksek bir pestisittir [2]. OP’ler (S=O) bağları ve –OR grupları ile temsil edilmektedir. Biyokimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynayan birçok enzimi inhibe ettikleri bilinmektedir. Bu nedenle yaban hayatı ve

insan metabolizması üzerinde olumsuz etkileri araştırmalarla ortaya konmuştur [3].

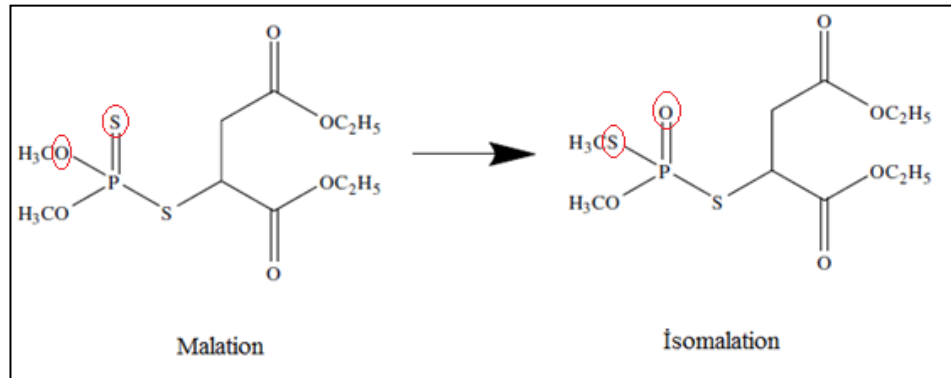


şekil 1.2. Malathionun kimyasal yapısı

Malathion uygulama alanından yer altı suyuna geğtiği zaman ortaya çıkan oksonların (P=O), enzim inhibisyon etkisinin çok daha güçlü olduğu bilinmektedir. Malaoxon, malathion'un bir oksijen analogudur, toprak veya havadaki karbofos'un oksidasyonu sırasında oluşabilir [39].

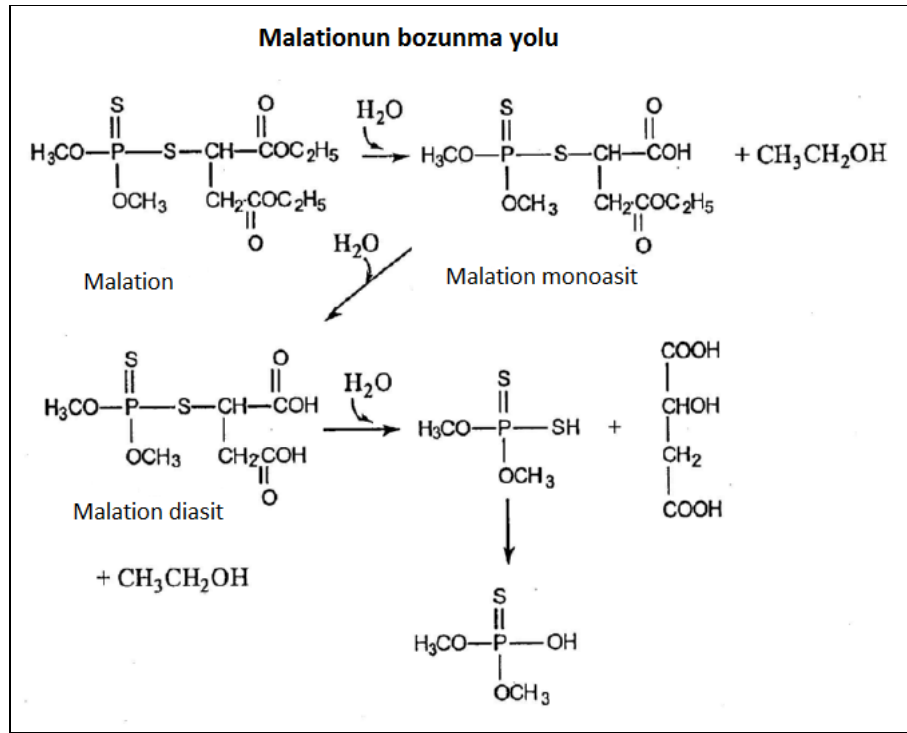


şekil 1.3. Malaoxonun oluşumu



şekil 1.4. İsomalathionun oluşumu [40]

Malathion'un sudaki bozunması pH' a bağlıdır ve pH > 9 olduğunda hızlı bozunur. Malathion sedimentte birikim yapmaz, ancak uygulama sonunda sedimentte mevcut olabilir. Hidroliz, alkali aerobik şartlarda bozunmanın ana yoludur. Biyodegradasyon, pH < 7 ve hidroliz oranı biyodegradasyon oranına göre yavaş olduğunda bir rol oynar. Bu ve benzeri reaksiyonlar sonucunda malathionun bozulması ile elde edilen bileşikler malaaxon, malathion alfa ve beta monoasit, dietil fumarat, dietil tiyomalat, O,O-dimetilfosforoditiyoik asit, dietiltiomalat ve O, O-dimetilfosforotiyonik asit, beta monokarboksilik asit, dikarboksilik asittir [39].



Şekil 1.5. Malathionun parçalanma reaksiyonu [6]

1.4.1.1. Malathionun arıtılabilirlik çalışmaları

Geçmişte malathionun arıtılabilirliği bir çok araştırmacı tarafından ileri oksidasyon yöntemleri ile denenmiş ancak ortaya çıkan ara ürünlerin memeliler üzerinde malathiondan 10 kat daha toksik etki yarattığı gerçeğine bağlı olarak bu ara ürünlerin toksisitesinin incelenmesinden kaçınılmıştır. Malathion için farelerdeki oral LD₅₀ değeri 10.000-12.000mg/kg iken Rice ve ark. 1997) malathionun degradasyon ürünlerinden olan izomalathion ve malaaxon için bu değer sırasıyla 113 mg/kg ve 158 mg/kg olarak belirlenmiştir [5]. Bu sebeple malathionun oksidasyon işlemi

sırasında kendi toksik etkisi yanında teknik olarak oluşturduğu yan ürünlerin ([OOS(S)], [OOS(O)], O,S,S-trimetilphosphorodithioate- [OSS(O) ve izomalathion]) toksik etkisi açısından da değerlendirilmelidir.

Bavcon Kralj ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada malathionun UV fotolizini ($\lambda=254\text{nm}$) ve TiO_2 katalizli fotokatalizini ($\lambda=355\text{nm}$) araştırmışlardır [6]. Çalışmada yaklaşık 15 -21 ppm Malathion konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu özel reaktörlerde degrade edilmiştir. Her iki sistemde de 240 dakika sonunda P=S bağlarında yer alan ve teorik olarak hesaplanan sülfürün %75'inin arıtım sonrası okside olmuştur. Fotoliz sırasında fosfatın çok düşük konsantrasyonlarda gözlemlendiğini fotokatalizin bu anlamda daha verimli olduğu ve 240 dakika sonunda beklenen fosfatın %80'i gözlenmiştir. Çünkü fosfat anyonları OP'lerin degradasyonunda hedef iyonlardır çünkü fosforlu bileşikler ACHE inhibisyonundan sorumlu olarak bilinmektedir. Çalışma sonucunda arıtılmış örnekte yapılan son ürün analizinde saptanan bileşikler ACHE inhibitörü olan ve ACHE inhibitörü olmayan gruplar olarak ikiye ayrılmıştır. ACHE inhibitörü olmayan grubun daha çok fotoliz ve fotokataliz sırasında meydana gelen oksidasyon ve izomerizasyon ile oluştuğu, transcis izomerizasyon, hidroksilasyonun yan ürün oluşum mekanizmasında etkin olduğu ortaya konmuştur. ACHE inhibitörü olan ürün grubu ise malaoxon, isomalathion, -malaoxon izomer, -[OOS(O)], -[OOS(S)],-[OSS(O)] dur. Tüm fotokatalitik denemelerde sürekli olarak malaoxon ve -[OOS(S)] bunların ortaya çıkış zamanları ile yapılan toksisite deneyleri benzer sonuçlar göstermiş ve sonuçlar toksik etkiyi desteklemiştir.

Kadam ve arkadaşları N doplu TiO_2 katalizörlüğünde malathionun fotokatalitik degradasyonunu konu aldıkları çalışmada katalizör miktarının, çözeltinin pH' ının ve ışık kaynağının (UV ve güneş ışığı) degradasyon verimine olan etkisini araştırmışlardır [41]. Optimize edilmiş koşullar altında (15ppm malathionun 1g/l katalizör varlığında, pH 6 da UV altında) maksimum %97 giderim verimi elde edilebilmiştir. KOİ giderim veriminin 150 dakikalık reaksiyon sonunda %80 seviyesine ulaştığı raporlanmıştır. Sitotoksikolojik sonuçlardan elde edilen verilere göre reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin malathiondan daha düşük toksik etkiye sahip olduğu bilgisi elde edilmiştir.

Yu ve arkadaşlarının 2010 yılında yayınlanan raporunda Au-Pd-TiO₂ nanotüp katalizörlüğünde malathionun fotokatalitik degradasyonu irdelenmiştir [4]. Bu çalışmaya göre TiO₂ katalizörünün yerine Au-Pd-TiO₂ ile modifiye edilmiş katalizörün kullanılması durumunda malathion gideriminde %172 lik iyileşme sağlanmıştır. Yalnızca fotolizin uygulandığı durumda malathion dekompozisyonu %43,1 iken TiO₂ varlığında %73,8, Au-Pd-TiO₂ varlığında %98,2 olmuştur. Fotokatalitik aktivitenin artmasında rol oynayan temel neden TiO₂ üzerindeki metal kümeleri fotojenere yüklerin ayrılmasını kolaylaştırmış ve böylece daha fazla noktadan malathion oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirebilmiştir. Ayrıca Au-Pd alaşımı süper oksit radikal anyonu ve H₂O₂ oluşumu üzerinde artma yönünde belirgin bir etki yarattığı sonucuna varmışlardır.

Li Lin ve arkadaşları O₃/UV/ TiO₂ ile Malathion, Diklorvos ve Cypermetrinin sudan ve çay yaprağından arıtımını konu aldıkları çalışmada pestisitler 1 mg/l konsantrasyonunda karışık olarak hazırlamış, ozon dozu 0,8mg/l olarak seçilmiş deneyler 23°C’ de yapılmıştır [11]. Arıtım, UV/ TiO₂/O₃, TiO₂/UV, O₃ ve nötral degradasyon olarak ayrı ayrı çalışılmıştır. Malathion ve diklorvos arıtımının suyun pH değerinden önemli ölçüde etkilendiğini, ozonlamada alkali şartların degradasyonda daha verimli olduğu ve bu değerlerin malathion için %100 olduğu bildirilmiştir.

Zang ve arkadaşları nanofiltrasyonu ve foto fenton oksidasyon denedikleri bir çalışmada, pestisit endüstrisi atık suyunun arıtımını temsilen malathion arıtımı çalışmışlardır [42]. Bu amaçla malathion konsantrasyonunu 10 mg/l olarak seçilmiştir. Çalışmada 3 çeşit membran denenmiş (NF-A, NF90, ve NF270) ancak bunlardan en yüksek akıya sahip olan NF270 çıkış suyunda istenen seviyeyi (0,1 mg/l ve altı) sağlayamamıştır. Diğer iki membran ise çıkış suyunda malathion konsantrasyonunu 0,6 mg/l seviyesine kadar indirmiş ancak yüksek akı verimi elde edilememiştir. Sonuç olarak NF90 sağladığı akı ve yüksek giderim verimi açısından en avantajlı membran olarak seçilmiştir. Reaksiyon şartlarının arıtım verimine olan etkisinin araştırıldığı uygulamada (malathion: H₂O₂ = 1:100 and H₂O₂:Fe(II) = 40:1) 1, 10, 33 mg/l malathion konsantrasyonuna sahip atıksuyu istenen seviyeye indirmek için 1, 2,25 ve 3 saatlik reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmuştur.

Ramos-Delgado ve arkadaşları TiO_2 'i WO_3 (%2) ile sol-jel metodu ile modifiye etmişler ve katalizörün fotokatalitik aktivitesini test etmek amacıyla malathionu model pestisit olarak seçmişlerdir [43]. Reaksiyonlar, değişik pH aralıklarında (4 -7), farklı katalizör miktarlarında (0,5 ve 1g/L) ve doğal ışık kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırma sonucuna göre %2 WO_3/TiO_2 katalizörünün aynı metod ile üretilen TiO_2 'den daha yüksek aktivite gösterdiği ve 2 saatlik sürede malathionun tamamen parçalandığı ve yanı sıra 5 saatlik reaksiyon süresi sonucunda %63 TOK giderimi sağladığı bildirilmiştir.

Mohamed ve arkadaşları malathion ve lindanın radyolitik degradasyonunu ^{60}Co kaynağını kullanarak gama ışınlarını kullanarak denemişlerdir [44]. Deneylerde pestisitlerin sulu çözeltilerine hümik madde ilavesinin, N_2O varlığının ve hümik madde ve N_2O varlığının etkisinin malathionun parçalanmasına etkisi de 0,1-2 kGy ışın dozu aralığında araştırılmıştır. Malathion sulu çözeltiden düşük ışın dozunda kolayca degrade olmuştur. Distile sudan %50 ve %90 malathion degradasyonu için gerekli ışın dozu 0,53 ve 1,77 kGy iken suya yukarıda adı geçen maddeler eklendiğinde radyolitik degradasyonun verimliliği artmıştır. 0,1, 1,5 ve 2 kGy gama ışını absorpsiyonu malathion için sırasıyla Kanada MAC değeri olan 0,19 ppm, USA HA değeri olan 0,1 ppm ve Australya-HV değeri olan 0,05 den daha düşük konsantrasyonlara düşmeye yeterli olmuştur. Reaksiyon sonucunda saptanan son ürünler ise asetik asit ve bazı anyonlardır (fosfat ve klorit).

1.4.2. Malathionun kromatografik tayini

Su ve atıksuda bulunan OP'lerin miktar ve tür analizi amacıyla yaygın olarak kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, biri sabit diğeri hareketli faz olmak üzere birbirleriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir. Yöntem karışımın gözenekli bir ortamda, hareketli bir çözücü etkisiyle, karışım bileşenlerinin farklı hareketleri sonucu birbirinden ayrılması olgusuna dayanır. Hareket eden faza hareketli faz, bahsedilen gözenekli ortama ise adsorban veya sabit faz denir. Kromatografi yardımıyla başka metotlarla birbirinden ayrılmaları çok zor ve hatta imkânsız olan maddeleri saf olarak ayırmak mümkündür. Kromatografik yöntemler gaz kromatografisi ve sıvı kromatografisi olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu yöntemler ile pestisit analizinde en

yaygın olarak kullanılan cihazlar; gaz kromatografisinde GC-MS en yaygın kullanıma sahiptir [6,11,42,44–46]. Ayrıca literatürde gaz kromatografik yöntemlerden GC-ECD ve GC-FPD'nin de pestisit analizlerinde yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir [47]. Sıvı kromatografisinde en çok kullanılan yöntemler HPLC (Yüksek Performanslı Likit Kromografi) ve LC-MS-MS olarak karşımıza çıkmaktadır [6,42].

1.5. Islak Oksidasyon Sistemleri

Çözünmüş ve koloidal yapıdaki maddelerin arıtımında ıslak oksidasyon oldukça iyi bir alternatiftir. Islak oksidasyon prosesinde kirleticiler yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında, likit fazda okside edilirler. Bu sistemde moleküler oksijen atıksuda çözünerek ortamdaki organik ve inorganik kirleticiler ile reaksiyona girer. Sistemin oksidasyon kapasitesi bu ekstrem şartlarda oksijenin yüksek çözünürlüğe sahip olması ve yüksek sıcaklık etkisi ile reaksiyon hızının artması ile serbest radikal oluşumunun hızlanmasına bağlıdır. Reaksiyon yüksek sıcaklık (127°C-300°C) ve yüksek basınç altında (5-200 Bar) oksijen taşıyan bir gaz (genellikle kuru hava) varlığında gerçekleştirilir. Dirençli organik maddeler bu reaksiyon ile tamamen parçalanmamış olsa dahi reaksiyon sırasında ortaya çıkan serbest radikallerin etkisi ile toksik özelliği azalır ve biyolojik olarak daha kolay parçalanabilen son ürünlere dönüşür [16]. Atıksuyu sıvı halde tutmak ve bu işletme sıcaklıklarında buharlaşmayı engellemek için yüksek basınca ihtiyaç duyulmaktadır. Buna ek olarak ıslak oksidasyon prosesinde atık gaz ve ileri arıtım ihtiyacı olabilen likit atık oluşabilmektedir. Islak oksidasyon yöntemi atıksuda bulunan organik maddelerin hemen hepsinin arıtımı için kullanılabilir. Organik atıklar karbondioksit, su ve diğer çok daha düşük moleküler ağırlığa sahip kolay parçalanabilir ürünlere; karboksilikasit, asetaldehitler ve alkollere kadar okside edilebilirler. Oksidasyon derecesi ise işletme şartlarına bağlı olarak değişir; atıksuyun kompozisyonu, bekletme süresi vb. Bu yöntemin bir avantajı da atıksudaki kirleticilerin sulu fazda kalmaya devam etmesidir; elementel sülfürler sülfata, halojenler halidlere, fosforlar fosfatlara dönüşerek sulu fazda varlıklarını sürdürür, inorganik tuz ve asitlere dönüşürler.

Bu procesten kaynaklanan çıkış suyu ise önemli ölçüde düşük moleküler ağırlıklı organikleri, amonyak, inorganik asitler ve inorganik tuzları içerir. Ancak biyolojik arıtma sistemleri ile arıtılmaları mümkündür. Ancak ıkış suyu yüksek katı ieriğıne sahipse susuzlaştırma teknikleri uygulandıktan sonra toprak örtüsü olarak serilebilir. Islak hava oksidasyonu için atığın atık suyun KOİ değerinin tipik olarak 20-200 g/l olması beklenir. Başka bir çalışmada ise bu değer 10-80 g/l olarak ifade edilmiştir [48]. Alternatif arıtma teknolojilerine karşı ıslak oksidasyon sisteminin tercih edilmesi bu teknolojilerin ekonomik ve istenen çıkış suyu kalitesinin sağlanabilirliği açısından değerlendirilmesi ile gerçekleşir. Ayrıca bu proses tehlikeli atıkların detoksifikasyonu, biyolojik arıtma sırasında mikroorganizmalar üzerinde toksik etki gösteren maddelerin arıtımı kolay biyodegrade olmayan formların kolay biyodegrade olan formlara dönüştürülmesinde bir ön arıtım adımı olarak kullanılabilir.

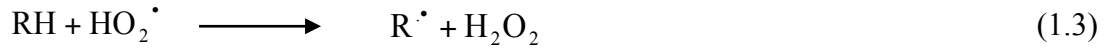
İnsinerasyon ile karşılaştırıldığında ıslak hava oksidasyonu ilk yatırım maliyeti açısından yüksek işletme maliyeti açısından ise daha düşüktür. Islak oksidasyonda ilk yatırım maliyeti atık su yükleme hızına, atık suyun bileşenlerine, oksidasyonun süresine ve istenen arıtımın gerçekleşmesi için gereken işletme şartlarına bağlı olarak değişir [16].

İlk yatırım maliyetini düşüren ve proceste avantajlar sağlayan diğer bir uygulamada oksidasyon için hava yerine saf oksijen kullanılmasıdır. Prasad ve Materi çalışmalarında iki farklı organik yüke sahip atıksuyu (KOİ 4000-70.000 mg/l) saf oksijenle ve kuru hava ile oksidasyonun sağlandığı iki farklı proceste karşılaştırmışlar ve saf oksijene dayanan sistemin hem düşük ilk yatırım maliyeti gerektirdiğini hem de bu suların arıtımı için daha uygun olduğunu ortaya koymuşlardır [49]. Ancak saf oksijenin kullanıldığı sistemlerde alınacak güvenlik önlemleri daha fazla geliştirilmiş olmalıdır.

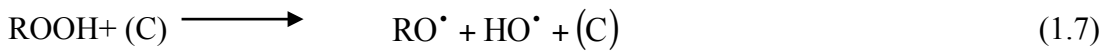
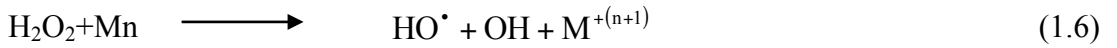
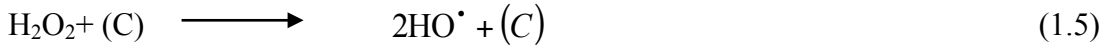
Ayrıca insinerasyon ile karşılaştırıldığında enerji gereksinimi daha az olduğundan yakma işlemi ile karşılaştırıldığında işletme maliyeti daha düşük olmaktadır. Aynı atığın yakılması ile oluşan emisyon değerleri karşılaştırıldığında ıslak hava oksidasyonu sonucunda çıkan emisyon miktar olarak oldukça az ve kirleticilik oranının yakmaya göre 1/10 oranında daha az olduğu ifade edilmektedir.

1.5.1. Islak oksidasyon reaksiyonun mekanizması

Organik bileşiklerin ıslak oksidasyon prosesi ile oksidasyonunun serbest radikal ile oksijenin termal reaksiyonu ile başlar. Serbest radikaller mevcut organik bileşiklerde bulunan C-H veya O-H bağları ile oksijenin reaksiyonu sonucu oluşur. Bu ilk adımdan sonra, organik ve inorganik radikal türleri ile oksijenin bağlandığı ve aşağıda Reaksiyon (1.1)'den (1.7)'ye kadar verilen zincir reaksiyonlar meydana gelir.



Reaksiyon (1.3) ve (1.4)'te oluşan hidrojenperoksit ve organik hidroperoksitler, hidroksil radikallerini oluşturmak üzere aşağıdaki reaksiyonları verir;



Reaksiyon (1.5) ve (1.7) hidrojenperoksit ve organik hidroperoksitlere çarpan kısım C olarak ifade edilmiştir. C; su molekülü, reaktörün yüzeyi yada sediment/atık olabilir. Reaksiyon (1.6) geçiş metallerinin (Fe^{+2} , Cu^+ , Cr^{+2} ve Co^{+2} vb.) varlığında gerçekleşir. Reaksiyon (1.5) ve (1.7)'de üretilen hidroksil radikalleri yüksek derecede reaktiftir [50].

1.5.2. Non-katalitik ıslak oksidasyon

Islak hava oksidasyonun yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşmesi organik maddelerin yüksek dereceden oksidasyonunu sağlamaktadır. Bu durum ıslak hava oksidasyon prosesine bazı dezavantajlar sağlamaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçta

kimyasal atıksuların içinde bulunan birçok korozif bileşik reaksiyonun gerçekleştiği reaktörün içinde çok daha yüksek korozif etki oluşturmaktadır. Ayrıca atığın bileşimine bağlı olarak reaktör içinde tabaka oluşumu da gözlenebilmektedir. Bu olaylar ısı değiştirici ve basınç sağlayıcı ekipmanlar üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Dolayısı ile sistemde sürekli bir bakım ve temizlik yapma ve kimyasal kullanımı gerekmektedir. Ayrıca yalnızca sıcaklık ve basınç etkisinde organik maddelerin tam olarak parçalanamadığı, tam parçalanma için çok yüksek sıcaklık değerlerine çıkılması gerektiği ve reaksiyon süresinin ve işletme giderlerinin bu durumdan olumsuz etkilendiği söylenebilir. Sonuç olarak katalitik olmayan ıslak oksidasyonun hidrojen peroksit ilavesi ya da katalizör kullanımı ile geliştirilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır [16].

Kinetik ve kütle transferi açısından değerlendirildiğinde non-katalitik ıslak oksidasyonda atığın arıtımı için gereken reaksiyon süresi ve buna bağlı olarak ihtiyaç olan reaktör hacmi, reaktörün tipine, ortalama reaksiyon hızına ve beklenen oksidasyon derecesine bağlıdır. Bu nedenle ortalama reaksiyon hızındaki bir artış, gerekli reaksiyon süresini ve reaktör hacmini düşüreceğinden avantaj sağlamaktadır. Katalitik olmayan ıslak hava oksidasyonunda ortalama reaksiyon hızı iki adımdan meydana gelir;

1. Oksijenin gaz fazdan sulu faza olan kütle transferi,
2. Sulu fazda meydana gelen reaksiyonlar

Gerekli operasyonel koşulların seçiminde, kütle transferinin iyileştirilmesi ve reaksiyon hızının artırılması basınç ve sıcaklığın artırılması ile sağlanmaya çalışılırken buna karşılık ilk yatırım maliyeti ve güvenlik gereksinimi de artar. Oksijenin kütle transferi, gaz-sıvı faz sınırındaki gazların ve sıvıların dirençlerinin toplamı olarak ele alınabilir, difüzyon direnci ise kesişim noktasındaki ince film tabakasında konsantre olur. Oksijen gibi çözünürlüğü yüksek gazların gaz fazdaki taşınımı likit fazdaki taşınımından oldukça fazladır. Bu nedenle kütle transferinin kontrolünde gaz fazın yarattığı direnç görmezden gelinebilir ve yalnızca sıvı fazın direnci göz önü ne alınabilir. Gaz sıvı reaksiyonlarında kinetik rejimin durumu likit film tabakasındaki hızlı ve sıvı karışımındaki yavaş oksidasyon reaksiyonlarına dayanır.

Islak hava oksidasyonunda yavaş gelişen oksidasyon reaksiyonları sıvı karışımlarında meydana gelir. Bu durumda reaktörün kütle transferine engel olmayacak şekilde yeterli sıvı tutma ve yeterli ara yüzey alanı sağlama kabiliyeti olmalıdır. Bu nedenle ıslak oksidasyon reaktörleri balon şeklindeki kolonlarda mekanik karıştırılmalı, jet reaktör, lup vb. reaktörlerde gerçekleştirilir.

Katalitik olmayan ıslak hava oksidasyonunda reaksiyon kinetiği özel bileşiklerin ya da genel parametrelerin genel kabul görmüş basit kimyasal oksidasyon denklemlerine bağlı olarak çıkarılır. Oksidasyon reaksiyonu ekzotermiktir ve Arrhenius teoremine dayanır, yani sıcaklık arttıkça hız değeri de artar.

Yapılan çalışmalar kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak reaksiyonların 1. derece olduğunu, oksijen içinse 0 ile 1 arası olduğunu göstermektedir [16].

Isıdaki yüksek oranda artmalar, dengedeki suyun buharlaşma basıncını yükseltir ve bu da reaksiyondaki gereken miktar kadar oksijenin çözünürlüğünü sağlamak amacı ile toplam işletme basıncının arttırılmasını gerektirir. Reaksiyon ortama enerji yayar ve bu da sıvı ve gaz akımların ısını yükseltir, buharlaşma artar. Bu durumda su bir ısı emici gibi davranır ve reaksiyonun ilerlemesini engeller. Ayrıca su iyi bir ısı iletim aracıdır. Oksidasyon reaksiyonu suda gerçekleştiği için sıvı fazdaki su oranı önem taşır. Bu noktada sıvı fazdaki su miktarının kontrolü işletme basıncı ile kontrol edilir.

Islak hava oksidasyonu, oksijen, hidroksil, hidroperoksil ve organik hidroperoksi serbest radikallerin katıldığı bir takım zincir reaksiyondan meydana gelmektedir. [51]. Oksidasyon kapasitesinin düşük olduğu başlangıç adımını, daha kararlı ve hızlı gerçekleşen ikinci adım takip eder. Başlangıç adımında minimum serbest radikal oluşumu gözlenir ve süresi artan sıcaklık ve basınç ile azalır. Reaksiyon devam ederken oksijen ve radikaller oluşukça ve oksidasyon ara ürünleri ile reaksiyona girdikçe oldukça karmaşık bir hal alır. Oksidasyon ara ürünleri ile gerçekleşen bu paralel reaksiyonlar bir taraftan oluşan serbest radikalleri tüketirken bir taraftan yeni ve farklı bir aktiviteye sahip olan organik radikaller oluşmaya devam eder. Böylece genel reaksiyon hızı atığın yıkılma hızına bağlı olarak değişir. Radikallerin prosesteki gelişimine bakıldığında reaksiyonun başlangıç, gelişme ve sonuçlarına

etki edecek çok sayıda faktörün varlığından söz edilebilir ve bu noktalara reaktörün dizayn edilmesi sırasında dikkat edilmelidir. Örneğin sisteme hidrojen peroksit gibi kuvvetli oksidan ilave edilmesi sistemin verimini önemli ölçüde arttırmaktadır. Uygun katalizör ilave edilmesi ise başlangıçtaki serbest radikal oluşumunu olumlu yönde etkilemektedir [52]. Bazı çalışmalarda reaktörün yapımında kullanılan malzemenin dahi reaksiyon hızını ve proses verimini etkilediğini göstermiştir. Laboratuvar ölçekli bir çalışmada fenol gideriminde paslanmaz çelik yerine cam reaktörde daha hızlı olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Emanuel ve diğ., ise bu sonucu kendi çalışmaları ile de desteklemişlerdir [53].

Ayrıca ıslak hava oksidasyonu prosesi sırasında işletme koşullarına bağlı olarak oksidasyon reaksiyonları haricinde başka reaksiyonlar da meydana gelebilmektedir. Bu reaksiyonlara örnek olarak hidroliz ve izomerizasyon verilebilir. Örneğin yüksek konsantrasyonda fenol içeren (%3,4) bir sudan fenol giderimi sırasında paralel reaksiyonlar arasında katran oluşumunun gerçekleştiği rapor edilmiştir [16].

Literatürden alınan bilgilere göre farklı solüsyon pH'larında gerçekleşen parçalanma ve oksidasyon verimi incelendiğinde asidik ve alkali şartlarda meydana gelen oksidasyonun pH 7 ye göre 1. dereceden reaksiyon kinetiğine daha iyi uyduğu görülmektedir. Kinolinin ıslak oksidasyondan elde edilen hız sabitleri incelendiği zaman, asidik reaksiyonun nötral reaksiyonlardan 2-4 kat, alkali reaksiyonlardan ise yaklaşık 3-5 kat hızlı olduğu saptanmıştır. Alkali ortamda organik maddenin parçalanma hızının asidik ortamdakinden düşük olmasının sebebi, kuvvetli alkali çözeltilerde OH⁻ radikallerinin hızla konjuge baza O⁻ ye dönüşerek OH kuvvetli oksidantının kaybolmasından kaynaklanabileceği şeklinde ifade edilmiştir [50].

Özetleyecek olursak, özellikle yavaş adım olan ikinci adımı etkileyen faktörler; sıcaklık, oksijenin kısmi basıncı, reaktör şekli ve malzemesi, solüsyonun pH'ı ve organik maddenin özellikleri ve atıksuda gelişebilen ekstra reaksiyonlardır [54].

1.5.3. Katalitik ıslak oksidasyon sistemleri

Atıksudaki organik maddelerin oksidasyonunda oksijenin katı formdaki katalizörler ile birlikte uygulanması katalitik olmayan proseslere alternatif olmaktadır. Islak

oksidasyon prosesinin geliştirilmesi yani ihtiyaç duyulan sıcaklık ve basınç miktarının düşürülerek, reaksiyon süresinin kısaltılması bu katalizörlere bağlı olarak mümkün olmaktadır. Katalizör kullanımının bu faydalarının yanında; oksidasyon derecesini önemli ölçüde artırması ve istenmeyen son ürünlerin (asetikasit ve amonyak gibi) meydana gelmesini engellemesi de söz konusudur [7].

Uygun katalizör kullanımı ile işletme şartları yumuşamakta ve reaksiyon süresi kısalarak işletme giderleri önemli ölçüde azalmaktadır. Katalizör kullanılan ıslak oksidasyon sistemlerinin, kullanılmayan sistemlere göre diğer bir potansiyel avantajı da kimyasal ve biyolojik arıtmanın entegre edildiği sistemlerde uygun katalizör kullanımı, kolay biyodegrade olan ara ürünlerin oluşması konusunda bir seçicilik yaratabilmesidir [8]. Bu nedenle katalitik ıslak oksidasyon prosesi, biyolojik proseslere bir ön arıtım adımı olarak da uygulanabilir [16].

1.5.3.1. Homojen katalitik ıslak oksidasyon

Havanın ve hidrojen peroksidin oksidant olarak kullanıldığı sistemlerin ileri oksidasyonu çalışmalarında ilk denemeler solüsyona eklenen Cu, Fe, Ni, Co ve Mn gibi metaller ile yapılmıştır. Demir tuzları ile hidrojen peroksidin kombine edildiği klasik fenton prosesi de farklı türdeki organik kirleticilerin arıtımında iyi sonuçlar vermektedir. Ancak bu tür homojen katalizörlerin çıkış suyundan ayrılmasının güç olması bu metallerin kullanımını dezavantajlı kılmaktadır, çünkü uygulandıkları konsantrasyonda kendileri zaten kirletici olarak değerlendirilmektedir. Çözünmeyen metal katalizörlerin alternatifi homojen geçiş metal oksit katalizörlerin kullanımıdır. Geçiş metallerinin tuzları genel olarak solüsyondaki oksidasyon reaksiyonlarını katalizlemek için kullanılırlar. Bakır ve demirin katalizör olarak kullanıldığı birçok ıslak oksidasyon sistemi günümüzde bile piyasada satılmakta ve başarılı bir şekilde atıksu ve çamur arıtımı yapılabilmektedir. Homojen katalizörlerin kullanıldığı sistemlere, toksik olan bu katalizörlerin çıkış suyundan ayrılması amacı ile ek bir ünite eklenmek zorundadır. Literatüre göre Cu'ın homojen katalizör olarak kullanıldığı sistemlerde amonyak stabilizer olarak kullanılmış, alkali ilave edilmiş ve katalitik IHO dan sonra amonyak buharlaştırılmıştır ve Cu reçineler yardımı ile geri kazanılmıştır [9].

Aşağıda homojen katalitik ıslak oksidasyon sistemlerinin atıksu arıtımında çok kullanılan türlerine bazı örnekler verilmiştir:

a. Ciba-Geigy Prosesi

Bakır tuzları içeren ve bakırın bakır sülfür olarak çıkış suyundan ayrılarak sisteme geri devir ettirildiği reaktörlerdir ve korozyona karşı titanyum ile kaplanmıştır.

b. LOPROX Prosesi

LOPROX prosesi (düşük basınçlı ıslak oksidasyon prosesi), Bayer tarafından, biyolojik arıtma sırasında diğer maddelerin biyolojik degradasyonunu da olumsuz etkileyecek kadar yavaş ayrılan organik atıkların ayrı arıtımı için geliştirilmiştir. Oksidasyon çok aşamalı balon kolonlu oksidasyon reaktöründe asidik koşullarda oksijen ile yumuşak operasyonel koşullarda (200°C'nin altındaki sıcaklıklar ve 0.5-2MPa) gerçekleşmekte ve katalizörü ise F^{+2} ile organik kuinon oluşturan maddelerin kombinasyonundan oluşmaktadır. Bu yöntemle organik maddenin %85-90 giderilmektedir; reaktörde 190°C'de organik maddenin %60-65'i tamamen CO_2 'e okside olur ve %25'i ise biyolojik arıtma tesislerinde kolayca biyodegrade olabilecek şekilde çözünür.

c. WPO Prosesi

Islak peroksidasyon prosesi, klasik Fenton prosesinden türetilmiş ve sistemin oksidasyon verimini arttıracak şekilde (%98'e kadar) geliştirilmiştir (90-130 °C ve 0,1-0,5 MPa). pH 3'te hidrojen peroksit varlığında F^{+2} katalizör olarak kullanılır [54].

1.5.3.2. Heterojen katalitik ıslak oksidasyon

Heterojen katalizörler atık içinde farklı faz oluşturarak oksidasyon işleminde etkili olurlar. Katı katalizörler, genellikle soy metaller ve metal oksitlerdir ve hemen tüm oksidantlarla kombinasyonları çalışılmıştır. Daha az olmak üzere aktif karbon başka aktif kısma gerek duymaksızın tek başına katalizör olarak kullanılmıştır. Laboratuvar ölçeğindeki çalışmalar oldukça iyi sonuçlar verse de endüstriyel kullanımı çok başarılı olamamıştır. Aktif kısımların uzun reaksiyon sürelerinde stabil olarak kalamaması, karbon kalıntılarının sistemde birikmesi ve daha az görülmek üzere

katalizörlerin katılaşılarak birikim meydana getirmesi gibi sorunlar endüstriyel kullanımda engel teşkil etmiştir. Bu sebeple heterojen katalizörlerin kullanımını daha avantajlı kılabilmek için bu katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmeye yönelik gelişmeler yapılmak zorundadır.

Son yıllarda atık sularda bulunan organik maddelerin heterojen katalizörler ile arıtımı üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Homojen katalizörlerden farklı olarak bu katalizörler atıksudan kolayca uzaklaştırılabilmektedir [10]. Aktif çamurun ve diğer bir çok organik bileşiğin tamamen CO₂ ve H₂O'ya oksitlenmesinden önce gerçekleşen asetik asidin oksidasyonu için Co/Bi, Sn/Bi, Zn/Bi, Ni/Bi, Bi(OH₃) gibi katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Ru-Rh, Pt-Pd, Ru, Mn-Zn-Cr gibi katalizörler endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan bazı heterojen katalizörlerdir. Heterojen katalizörler, değerli olmayan metal katalizörler, değerli metal katalizörler ve son zamanlarda üretimi ve kullanımı yaygınlaşan karbon katalizörler olarak gruplara ayrılmaktadır.

Değerli olmayan metal katalizörler, genel olarak Cu, Mn, Co, Ni, Bi gibi vb. metallerdir. Değerli olmayan metal katalizörlerin pahalı olmayışı ancak katalitik aktivitesinin nispeten düşük olması ve aktif bölgelerinin kolayca erime göstermesi sebebiyle dayanıklılık açısından problemler doğurmaktadır. Tablo 1.4, değerli olmayan metal katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik IHO uygulamalarının örneklerini içermektedir.

Tablo 1.4. Değerli olmayan metal katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik IHO uygulamaları

Arıtılan Bileşik	Referans	Katalizör	Arıtma Etkisi % Giderim
Fenol	Lin ve diğ. [55]	CeO ₂	%90 Fenol
Fenol	Xu ve diğ. [12]	Cu _{0,5-x} Fe _x Zn _{0,5} Al ₂ O ₄	%90 COD
Asetikasit	Yang ve diğ..[13]	CeO ₂ -TiO ₂ (Ce/Ti : 1/1)	%64
Asetikasit	Wang ve diğ.[14]	CeO ₂ -TiO ₂ ,CeO ₂ - ZrO ₂ (Ce/Zr :9)	%76

Değerli metal katalizörler ise geçiş metali katalizörleri Ru, Rh, Pt, Ir, Au, Ag gibi metallerin bir yada bir kaçının bir taşıyıcı üzerine yüklenmesi ile oluşturulmaktadır. Bu metaller pahalı olmalarına rağmen katalitik aktivitesi oldukça iyidir. Değerli metallerin katalitik IHO prosesindeki dayanıklılığı oldukça yüksek olup bu dayanıklılık genellikle taşıyıcının dayanıklılığına bağlıdır. Al_2O_3 en çok kullanılan taşıyıcıdır. Tablo 1.5 değerli metal katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik IHO uygulamalarına ait örnekler içermektedir

Tablo 1.5. Değerli metal katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik IHO örnekleri

Aritılan Bileşik	Referans	Katalizör	Aritma Etkisi % Giderim
Karboksilikasit	Gallezot ve diğ.[56]	Karbon destekli Pt	%100 maleikasit oksidasyonu
Okzalikasit Formikasit	Lee ve diğ. [57]	Pt/ Al_2O_3 ve sülfonlanmış reçine	%100 Okzalikasit
Amonyak	Hung ve diğ.[58]	Nano boyutlu Pt/Pd/Rhodium	%99 Amonyak
Oleikasit	Benoit ve diğ.[59]	Pt/ CeO_2	Yüksek CO_2 seçiciliği,yüksek dönüşüm oranı
Oleikasit	Besson ve diğ. [60]	Au/ TiO_2 , Ru/ TiO_2	Yüksek mineralizasyon verimi

Diğer bir grup olan karbon katalizörler, karbon nanotüpler, tek boyutlu karbon materyaller olup son zamanlarda yüksek kimyasal ve termal dayanıklılıkları sebebiyle ilgi toplamışlardır. Gomes ve arkadaşları [61] çok duvarlı karbon nanotüp, karbon kserojel ve aktif karbonu platinle desteklemiş ve sulu fazdaki anilinin katalitik ıslak oksidasyonunda katalizör olarak kullanmıştır. Bütün bu katalizörler anilinin ve TOK parametresinin gideriminde yüksek aktivite göstermişlerdir. Katalizörün CO_2 oluşturma aktivitesi ve seçiciliği, destek metalinin doğal yapısına ve maddelerin yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların konsantrasyonuna bağlı olarak açıklanmıştır. Tablo 1.6 karbon katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik IHO

uygulamalarına örnekler içermektedir. Tablo 1.7 ise IHO sistemleri ile atıksu arıtımı uygulamalarına ait literatürden alınan örnekler içermektedir.

Tablo 1.6. Karbon katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik IHO Uygulamaları

Arıtılan Bileşik	Referans	Katalizör	Arıtma Etkisi % Giderim
Anilin	Gomes ve diğ. [61]	MWCNT/ Karbonserojel/ AC/Pt	Yüksek TOK ve anilin giderimi
Anilin	Garcia ve diğ.[62]	CNT/Pt	%98 anilin giderimi
Tekstil atık suyu	Rodriguez ve diğ. [63]	CNF / %3Cu	Yüksek renk ve TOK giderimi

Aşağıda heterojen katalitik ıslak oksidasyon sistemlerinin piyasada en çok bilinen türlerine bazı örnekler verilmiştir:

a. Osaka Prosesi

Bunlar temel metaller ile değerli metallerin karışımının, titanyum yada zirkonyum taşıyıcılara yüklenmesi ile oluşturulan heterojen katalizörlü sistemlerdir.

b. Kurita Prosesi

Amonyak, oksijen yokluğunda ve düşük sıcaklıklarda NO_2^- iyonu tarafından seçici olarak N_2 ve N_2O 'ya oksitlenebilir. Kurita kuruluşu NO_2^- iyonunu platinyum ile destekleyerek amonyak giderimini başarı ile yapıldığı sistemleri yıllardır piyasaya satmaktadır.

c. NS-LC Prosesi

Nippon Shokubai katalitik prosesi, platinyum ,paladyum, titanyum oksit-zirkonyum oksit balpeteği örgülü katalizörler kullanır. Proses, 220°C 'de 4MPa basıçta işletilir. Bu şartlarda, fenol, formaldehit, asetik asit, glukoz gibi bileşiklerin oksidasyonu %99 oranında olmaktadır.

Tablo 1.7. IHO sistemleri ile atıksu arıtımı uygulamalarına ait literatürden alınan örnekler [9]

Arıtılan Materyal	Referans	Katalizör	Arıtma Etkisi/Giderim verimi
Emülsülfikasyon atık suyu	Zeng ve diğ.[64]	CuO/ γ - Al_2O_3	%88,4 KOİ
Karbohidrat içeren atık su	Patrick ve Abraham [65]	Pt/ Al_2O_3	%70 glukoz
Parfüm end. atık suyu	Yang ve diğ.b[66]	ABO_3	%69 KOİ, %74,8 TOK,%79,5 Renk,
Azot içeren atık su	Hung ve diğ.[58]	SDB/Pt	%80-100 NH_3
Fenol içeren atık su	Cao ve ark. [67]	Pt/AC, Ru/AC, Cu/AC,Mn/AC, Ru/ Al_2O_3	%100 Fenol
Kağıt endüstrisi sıvı atığı	Akolekar ve diğ. [68]	Cu, Mn, Pd, Cu/Mn, Mn/Pd, Cu/Pd	%84 TOK
Alkol distilasyon likidi	Belkacemi ve diğ. [69]	Pt/ Al_2O_3 , Mn/Ce, Cu(II)değiştirilmiş NaY zeolit	Mn/Ce ve Cu(II)/NaY, KOİ gid.
Pestisit tesisi atık suyu	Zhao ve diğ. [70]	Cu/Mn	%93,2 KOİ
Akrilik asit atık suyu	Li ve diğ. [71]	MnO_2 -CuO- $CeO_2Fe_2O_3$	%68 KOİ
Kağıt ağartma atık suyu	Pintar ve diğ. [72]	TiO_2 , ZrO_2 , Ru/ TiO_2 ve Ru/ ZrO_2	%99 TOK

1.5.4. Islak oksidasyona etki eden faktörler

Katalitik ve non katalitik ıslak oksidasyon ile arıtım yönteminde reaksiyon şartlarının giderim verimi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir.

1.5.4.1. Oksidant tipi ve oksijen kısmi basıncın etkisi

Huangzhao ve diğerlerinin, Pentaklorofenol'ün katalitik IHO ile arıtımının incelediği bir çalışmada oksijen kısmi basıncı 0,1 MPa'dan 1,1 MPa'ya çıkarıldığında PCP

dönüşümü %20 artmıştır ve dönüşüm verimi %99 olmuştur. KOİ giderim verimi aynı şartlarda %28 den %46' ya çıkmıştır. Bu basıncın daha üzerindeki değerlerde KOİ gideriminde bir yükselme olmamıştır. Başka bir çalışmada (tiyosiyanat giderimi yapılan) oksijen kısmi basıncının 6,1 KPa'dan 10 KPa'ya çıkarılması sonucunda %70 giderim verimine sırasıyla reaksiyon süresi 100 ve 20 dakikalık sürelerde ulaşılmıştır [73].

1.5.4.2. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun etkisi

Literatürden edinilen bilgilere göre başlangıç kirletici konsantrasyonu ıslak oksidasyon giderim verimi üzerinde etkili olmaktadır. Örneğin pentaklorofenolün ıslak oksidasyon ile gideriminde giriş konsantrasyon değerinin etkisi incelendiğinde; başlangıç PCP konsantrasyonunun artmasının PCP dönüşüm oranının azalmasına neden olduğu saptanmıştır. %73 olan PCP dönüşüm oranı giriş PCP konsantrasyonunun 2000 mg/l'den 125 mg/l'ye düşürülmesi ile %92'ye çıkmıştır [74].

1.5.4.3. Sıcaklığın etkisi

Islak oksidasyon yöntemi ile organik maddelerin gideriminde sıcaklık değişiminin reaksiyonun hızı üzerine etki eden en önemli faktörlerden biri olduğu bilinmektedir. Pentaklorofenolün, Ru/ZrO₂ ve Ru/ZrSiO₂ katalizörleri varlığında gideriminin çalışıldığı bir araştırmada sıcaklığın giderim verimi üzerinde etkili olduğu KOİ giderim veriminin 135°C'de 90 dak. sonunda %0 olmasına karşılık 195°C de 90 dak. sonunda %44 olabildiği raporlanmıştır. Benzer şekilde PCP giderimi %14'den %100'e çıkmıştır [74].

1.5.4.4. Sürenin etkisi

Yapılan literatür araştırmasından elde edilen bulgulara göre ıslak oksidasyon sisteminde reaksiyon süresi genellikle 15-300 dakika aralığında çalışılmış olup, ideal reaksiyon süresinin kullanılan katalizörün aktivitesinden önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür [73]. Ayrıca reaksiyon süresinin sıcaklıkla da ilişkili olarak değiştiği ve tiyosiyanat gideriminde 90 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda 165°C'de giderim veriminin %68,2 ve 185°C'de %99 olduğu belirtilmiştir. Gomes ve arkadaşlarının anilinin non-katalitik ıslak oksidasyonunu 2g/l'lik sulu anilin çözeltisinde, 200°C, 6,9

barlık oksijen kısmi basıncında çalışmışlar ve 5 reaksiyon süresinde giderim verimini incelemişlerdir. Sonuç olarak 3 saati aşan reaksiyon süreleri sonucunda anilinin parçalanma hızının ciddi şekilde düştüğünü görmüşlerdir [75].

1.5.4.5. Katalizörün cinsi ve miktarı

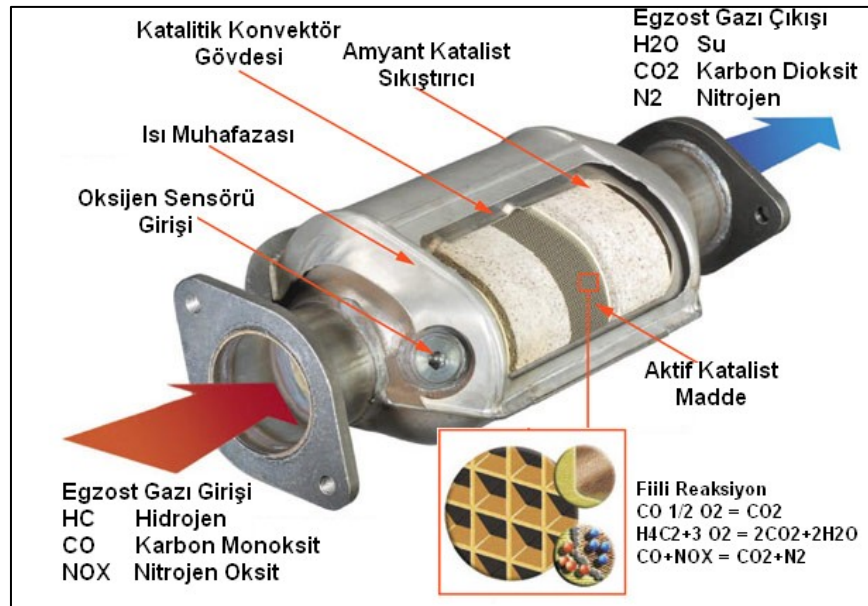
Katalitik ıslak oksidasyon sistemlerinde katalizör kullanımının, giderim verimini ve reaksiyonun hızını belirlediği bilinmektedir. Bu amaçla günümüze kadar bir çok farklı yapıdaki katalizörün, ıslak oksidasyon reaksiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Örneğin bir çalışmada 1 saatlik reaksiyon süresi sonucunda gerçekleşen anilinin parçalanma oranının katalizör ilavesi ile %62'den %85'e kadar yükseldiği ifade edilmiştir [76]. Aynı çalışmada katalizör miktarının 0,8 gr'dan 0,4 gr'a düşürülmesi önemli bir etki yaratmamakla birlikte bu miktar 0,2gr'a düşürüldüğünde anilin giderimi belirgin şekilde yavaşlamış ancak uzun reaksiyon sürelerinde anilinin giderimi mümkün olabilmektedir. Collado ve diğ. tiyosiyanatın Cu(II)sülfat varlığında katalitik ıslak oksidasyonunu araştırdığı bir çalışmada ve katalizörsüz ve katalizörün farklı konsantrasyonlarında giderim verimini incelemişlerdir. Katalizör varlığında bozunma hızının oldukça yüksek olduğunu, katalizörsüz ortamda %95 oranında giderim verimine ancak katalizör varlığındaki sürenin iki katı reaksiyon süresinde ulaşıldığını rapor etmişlerdir [73].

Katalitik ıslak oksidasyonda reaksiyonun verimini en yüksek oranda etkileyen unsurlardan biri olan katalizör olarak bir atık için yeniden kullanım çalışması yapılacaktır. Bu amaçla atık katalitik konvertörlerden elde edilecek malzeme katalizör olarak denenecektir. Aşağıda katalitik konvertörler hakkında genel bilgilere yer verilmiştir.

1.6. Otomotiv Endüstrisinden Kaynaklanan Atık Katalitik Konvertörler ve Çevresel Değeri

Otomotiv sanayisi aynı zamanda katalizör elde edilmesinde kullanılan Paladyum grubu metallerin (Pt, Pd, Rh) üretimde çok kullanan bir sanayi dalı olup, yüksek katalitik etkisi literatür tarafından ortaya konmuş olan bu değerli metallerin otomotiv sanayisinden kaynaklanan katalitik konvertör atıklarından elde edilmesi hem çevreci

hem de ekonomik bir yaklaşımdır. 94/12/EEC no'lu Avrupa Standart ve Direktifi, Ortam Havası Kalite Standartları'nı belirlemektedir. Söz konusu bu standartta göre 1993 yılından itibaren üretilen tüm motorlu taşıtlar katalitik konvertöre sahip olmak zorundadır. Katalitik konvertörler, otomobillerin egzoz sisteminin en son parçası olup, yakıtın yanması sonucunda oluşan emisyonlardaki karbon monoksit, hidrokarbon ve azot oksitleri tam yanma ürünlerine dönüştürerek karbondioksit ve azot gazı formunda atmosfere bırakır. PGM metalleri katalitik konvertörün gaz geçişi yönünde yüzeyde seramik bir malzeme içine gömülü vaziyette bulunmaktadır. Platin, Paladyum ve Rodyum katalitik konvertörün yapısında sırasıyla 800 ppm, 100 ppm ve 40 ppm konsantrasyonunda bulunur. Metallerin gömülü olarak bulunduğu seramik yapı alüminyum, magnezyum ve silikon karışımıdır. Bu yapılanmada Pt, hidrokarbonların karbondioksit ve suya dönüşümünden, rodyum azot oksitlerin serbest azota dönüşümünden sorumludur, paladyum ise her iki amaca hizmet etmektedir. Bu metallerin dünya rezervinin kısıtlı olmasına karşılık, otomotiv sektöründe kullanımı zorunludur. Günümüzde otomobil sektöründe, katalitik konvertör üretiminde kullanılan bu metallerin bir kısmı (%15-20) geri dönüştürülmüş metaldir. Ancak bu oran artan otomobil üretim talebi karşısında oldukça yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle son yıllarda yüksek ekonomik maliyeti olan bu metallerin geri kazanımı ilgi çekerek bilimsel araştırmalara konu olmuştur [15].



Şekil 1.6. Katalitik konvertörün yapısı

1.6.1. Atık katalitik konvertörlerden PGM'lerin geri kazanımı

Katalitik konvertörlerin içerisinde bulunan değerli metallerin geri kazanılmasında pirometalurjik ve hidrometalurjik olarak iki yöntem kullanılmaktadır. Hidrometalurjik yöntem genellikle iki aşamadan oluşur. Birinci aşamada platin grubu metaller asidik çözeltilerde çözündürülerek çözeltiliye alınır. İkinci aşama ise çözeltiliye alınan bu PGM grubu metallerinin kimyasal yöntemler ile çöktürülerek ayrılması işlemidir. Son aşamada ise bu tuzlar sinterleme işlemi ile metale dönüştürülür. Katalitik konvertörlerin içerisinde bulunan değerli metallerin geri kazanılmasında kullanılan pirometalurjik yöntemde ise katalitik konvertörler diğer bazı katkı maddeleri (toplayıcı metal: Cu, Fe; ve cüruf oluşturuca: CaO) ile birlikte yüksek sıcaklıkta 1500-1650°C'de ergitilir. Konvertör yapısındaki PGM metalleri toplayıcı metal ile birlikte ayrılır ve kimyasal ekstraksiyon işlemleri ile zenginleştirilir. Bu işlemin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlar arasında kullanılan yüksek sıcaklık ve işlem sonrasında yeniden kimyasal bir süreç gerektirmesi, yüksek maliyetli oluşu, kullanılan ekipmanların kullanım ömürlerinin sınırlı oluşu sayılabilir. Hidrometalurjik yöntemin pirometalurjik yöntemle nazaran bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar; metali, değerleri yüksek saflıkta elde etmesi, çok az yakıt gerektirmesi, işlemlerde kullanılacak ekipman basit ve ucuz olması olarak özetlenebilir. Daha az çevresel problem oluşturmaktadır [77].

Katalitik konvertörlerin içeriğindeki değerli metallerin yaşam döngüsünün uzatılmasında diğer alternatifler ise rejenerasyon ve yeniden aktivasyondur. Rejenerasyon kimyasal ekstraksiyon yöntemi ile asetik asit, oksalik asit ve sitrik asit gibi zayıf asitler ile kirleticilerin malzeme yüzeyinden temizlenmesi esasına dayanılarak gerçekleştirilir. Diğer bir yol ise bu kirleticilerin inert ortamda termokimyasal olarak malzemeden uzaklaştırılmasıdır. Bu işlemler tek başına yada ard arda denenebilirken, klorlu bileşiklerden hidroklorik asit ve 1,2-dichloropropane da bu amaçla uygulanabilmektedir [78]. S, S-ethylenediamine disuccinic asit (S, S-EDDS) bir başka çalışmada katalitik konvertörlerin yeniden aktivasyonunda kullanılan diğer bir kimyasal bileşik olup NO_x kirlenmesinin kontrolünde katalitik performansı arttırmada etkili olduğu bildirilmiştir [79]. Bu çalışmalarda kullanılan diğer bir kimyasal EDTA olup aktivasyon çalışmalarında uygulanır [78].

Tüm sözü geçen çalışmalarda atık katalitik konvertörlerin yapısında bulunan PGM'lerin ömrünün uzatılması amaçlanmakta ise de bu sistemlerden çok yüksek oranda atık asit ve diğer kimyasal atıkların çıkması söz konusu olmaktadır. Uygulamalar işletimi kolay olmayan ve oldukça pahalı sistemler ile mümkün olmaktadır. Özellikle EDTA gibi kompleks bileşikler uygulama öncesinde topraktaki çözünürlüğü çok düşük olan bu metallerin çözünürlüğünü arttırmakta bu durum ilave toprak ve su kirlenmesi sorununa yol açmaktadır.

2011 yılında yayınlanan rapora göre Pt, Pd, Rh'un dünya çapındaki satış rakamları sırasıyla 245 ton , 299 ton ve 27,2 tondur. Bunun yanında Pt'in %46 sı, Pd'un %57'si, Rh'un ise %77'si otomobil endüstrisi tarafından kullanılmıştır ve aynı yıl içinde Pt ve Pd'nin %23'ü, Rh'ın %25'i geri dönüştürülmüştür [80]. Bu sonuçlar göstermiştir ki yapılan tüm çalışmalara rağmen PGM'lerin geri dönüşüm geri kazanımı yada yeniden kullanımını arttırmaya yönelik daha kolay ve ucuz ve uygulanabilir yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

1.6.2. PGM'lerin çevresel amaçlar için kullanımı

Pt ve Pd Otomotiv endüstrisindeki geniş kullanım alanı dışında kimyasal reaksiyonlarda heterojen katalizör olarak kullanılmaktadır. Kolay biyodegrade olamayan kirleticilerin kolay biyodegrade olan formlara dönüştürülmesi ve atık suların kimyasal yöntemlerle arıtımında, bu metallerin yüksek katalitik aktivitesinden faydalanılmaktadır. Bu amaçla değerli metaller, daha çok taşıyıcı malzemeler üzerine kimyasal yöntemler ile tutturulmakta ve değişik yüzdelerde değerli metal içeriğine sahip heterojen katalizörler elde edilmektedir. Literatürde özellikle Pt-Pd un desteklendiği heterojen katalizörler çevresel kirlilik kontrolü amacı ile; nitrit indirgeme, nitrat indirgeme, hidrodeklorinasyon prosesi, dehalojenasyon, elektro oksidasyon, elektro fenton, katalitik ıslak oksidasyon gibi arıtım yöntemlerinde kullanılmıştır.

İçme suyundan nitrit gideriminde Pd-Cu/TiO₂ katalizörünün kullanıldığı bir çalışmada nitrit dönüşümünün ve N₂ seçiciliğinin Pd:Cu'nın molar oranına bağlı olduğu belirlenmiştir. Pd:Cu oranının 2:1 olduğu durumda elde edilen verimin 1:1 olduğu durumdan daha yüksek olduğu raporlanmıştır [81].

Nitrat indirgenmesinin çalışıldığı diğer bir örnekte ise Pd-Cu ve Pd-In zayıf anyonik reçineye desteklenerek sudan Nitrat indirgenmesinde katalizör olarak uygulanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda da yüksek orandaki metal desteğinin daha yüksek dönüşüm verimine yol açtığı kaydedilmiş ve metal destekleme metotlarının da sonuç üzerinde etkili olduğu ortaya konmuştur. İyon değişimi yöntemi ile metal desteklemek yerine reçine yüzeyine metal fiksasyonu ile elde edilen katalizörde katalitik aktivite daha yüksek olmuştur. Pd-In destekli reçinenin daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olmasına rağmen, son ürün seçiciliğinin Pd-Cu destekli reçine katalizörden daha düşük olduğu bildirilmiştir [82].

Literatürde benzer amaçla gerçekleştirilen ve Pd'un katalitik aktivitesinin Nitrat giderimindeki etkisini inceleyen diğer çalışmalar da mevcuttur [83,84]. Azot doplanmış mezoporöz karbon kürecikleri ile modifiye edilmiş Pd nanopartikülleri kullanılarak endüstriyel atık sudan 4-klorofenol ve siklohegzanın hidroklorinasyon ve hidrojenasyonun konu alındığı çalışmada bu düşük maliyet ve kolay elde edilme özelliğine sahip bu katalizörün kullanımının 1 saat gibi kısa bir sürede çevre dostu koşullarda hidroklorinasyon işleminin %100 verimle sağlanması yanında reaksiyonun sürdürülmesi halinde daha işe yarar bir son ürün olan siklohegzanon eldesi sağlanabilmiştir [85].

Literatürde 4-klorofenolün Pd-Aktif Karbon katalizör kullanılarak sağlandığı [86] ve bir pestisit türevi olan Diuronun yine Pd-Aktif Karbon katalizör kullanılarak deklorinasyonunun başarı ile gerçekleştirildiği diğer çalışmalar da mevcuttur [87].

Pd/Fe₃O₄ katalizörünün karışık endüstriyel atıksuda selektif dehalojenasyonun araştırıldığı diğer bir çalışmada bu sayede sağlanan detoksifikasyonun AOX değerini keskin bir şekilde düşürdüğü ve insinerasyona veya diğer pahalı arıtma yöntemlerine gerek duyulmaksızın klasik arıtma sistemleri ile arıtılabilir hale dönüştürülebildiğini açıklamışlardır. Bu çalışmada ayrıca katalizörün atıksu yapısındaki bilşenlere karşı dayanıklılığı irdelenmiş ve bu katalizörün tuz ve solventlerin varlığından pd içeren diğer sistemlere göre çok kararlı olduğu ortaya konmuştur [88].

Alkollerin, Pt-Ru elektrodların TiO₂ yüklenerek (methanol, ethanol ve gliserol) elektrokimyasal oksidasyonu diğer bir çalışmada irdelenmiştir. Çalışmada TiO₂

ilavesi elektroaktif yüzeylerin miktarını %50 arttırarak kimyasal oksidasyon verimini de %50 civarında arttırmıştır [89].

Diğer bir çalışmada Pd'un manyetik Fe₃O₄ partiküllerine desteklenmesi ile elde edilen integre katalizör, organik kirleticilerin elektro fentonu ile degradasyonunda denenmiştir [90]. Model bileşik olarak fenol giderimi sağlanan sistemde Pd miktarının arttırılması ile fenolün dönüşüm oranının maksimum %98 olacak şekilde arttığı raporlanmıştır.

Pt/Al₂O₃ katalizörünün kullanıldığı diğer bir araştırmada asetik asit katalitik ıslak oksidasyon ile sudan arıtmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada seçilen reaksiyon koşullarında asetik asidi tamamen parçalamayı başarmışlar ve katalizör stabilite deneylerinin sonucunda katalizörün yüksek kullanım ömrüne sahip olduğu sonucuna varmışlardır [91].

Anilinin parçalanması amacıyla aktif karbona Pt'nin desteklenmesi ile elde edilen heterojen katalizörün katalitik ıslak oksidasyonda kullanıldığı bir çalışmada ise anilinin parçalanma oranının Pt nin katalizör yüzeyine düzgün dağılmış olduğu durumda artmış olduğu gösterilmiştir. Katalizör stabilite deneyleri aynı katalizör ard arda 3 reaksiyona sokularak tekrarlanmış ancak birinci deneyden sonra kısmi bir aktivite azalması olduğu saptanmıştır. Bu azalma daha çok katalizörün adsorpsiyon kapasitesini doldurması ile ilişkilendirmiştir. Deneyler sonucunda seçilen reaksiyon şartları altında %79 oranında anilin giderimi sağlanabilmiştir [92].

Pt ve Pd destekli heterojen katalizörler nitrit indirgeme [81], nitrat indirgeme ,[82], [83], [84], hidrodeklorinasyon prosesi [88] elektro oksidasyon [89], elektrofenton [90], katalitik ıslak oksidasyon prosesi [91,92], gibi çevresel kirlenmesinde atıksu arıtımı amacı ile de uygulanmıştır.

Yukarıdaki örneklerden elde edilen veriler özetlenecek olursa Pt-Pd su kirliliği kontrolü amacıyla geçmişten günümüze kadar kullanılmış ve katalitik aktivitesi kanıtlanmış değerli metallerdir. Araştırmacılar tarafından oksidasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite ve son ürün seçiciliği konusunda başarılı bulunmuş kalıcılık ve kararlılık özellikleri ile dikkat çekmeyi başarmıştır.

1.7. Deney Tasarımı

Deney tasarımı ilk olarak 1920’lerde tarımda verimlilik incelemelerinde R. A. Fisher ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Günümüzde deney tasarımı kalite geliştirmede, parametre optimizasyonu ve süreç gelişimini elde etmek için kullanılmaktadır [93].

Doğada her olay bir ya da birden çok etkenin etkisi ile gerçekleşmektedir ve bu durum deneyi daha da karmaşık duruma getirmektedir. Bağımlı değişken üzerinde istenmeyen etkenlerin etkisini ortadan kaldırma ya da bunları denetim altında tutabilmek uygulamada çok zorlaşmaktadır. Deney tasarımı bu sorunlara yanıtlar arayan bir yöntemler topluluğudur [94,95].

1.7.1. Cevap yüzeyleri ve temel elemanları

Cevap yüzeyi yöntemi (YYM), bazı etkenlerin değerlerinin, cevap değişkeni üzerindeki etkisini ortaya koymak ve etken değerlerinin kombinasyonları arasından cevap değişkenini maksimum (ya da minimum) yapan değeri (değerleri) bulmak amacıyla kullanılır. Bu yöntem cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin tanımlanması için kullanılan bir dizi matematiksel ve istatistiksel teknikten oluşmaktadır. Bu teknikler işlemdeki bağımsız değişkenlerin (etkenlerin) tek başına ya da kombinasyonlu olarak cevap üzerindeki etkilerini araştırır.

YYM’de ilk adım cevap değişkeni üzerinde etkisi olduğu düşünülen etkenleri yani bağımsız değişkenleri belirlemektir. Bu adımdan sonra, cevap yüzeyi yönteminde deney tasarımı, regresyon modelleme ve optimizasyon teknikleri iç içe kullanılır [96]. YYM ilk olarak Box ve Wilson tarafından endüstriyel deneyler için geliştirilmiştir. Box ve Wilson’dan önceki çalışmalarda genel olarak modelleme çalışmaları üzerinde durulmuştur.

YYM, etkenlerden, etkenlerin etkilediği cevap değişkeninden, cevap fonksiyonundan, cevap yüzeyinin kontur ve grafiklerinden, deneysel ve işlevsel alanlardan oluşmaktadır.

1.7.1.1. Etkenler ve cevap değişkeni

Deneyi yapan kişinin kontrol edebildiği değerler alan bağımsız değişkenlerdir. Bu değerler, genellikle iki veya daha fazla kodlanmış düzey olarak karşımıza çıkmaktadır. Etken düzeyleri değiştiğinde cevap değişkeninin değeri de değişir. Etkenler, gübre tipi, cinsiyet gibi nitel veya sıcaklık düzeyi ya da gübre miktarı gibi nicel değişkenlerdir. Cevap yüzeyi problemlerinde etkenlerin genellikle nicel olduğu durumlar ele alınmaktadır. Son yıllarda sıralı değişkenler içinde de çalışmalar yapılmaktadır. Etkenler $X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$ gibi harflerle gösterilir.

Cevap değişkeni, deneysel hatanın yokluğunda sadece etkenlerin bir fonksiyonudur. Etken düzeylerinin herhangi bir kombinasyonuna karşılık gelen cevap değişkeninin gerçek değeri η ile gösterilir. Ölçümlerin dahil olduğu bütün deneylerde deneysel hata olduğundan, etken düzeylerinin herhangi bir kombinasyonu için ölçülen ve gözlenen cevap değişkeni, η 'dan farklıdır. Bu durum;

$$Y = \eta + \varepsilon \quad (1.1)$$

olarak ifade edilir. Burada Denklem (1.1) ile verilen Y, cevap değişkeninin (cevabın) gözlenen değerini, ε , deneysel hatayı göstermektedir [97].

1.7.1.2. Cevap fonksiyonu ve cevap yüzeyi

$X_1, X_2, X_3, \dots, X_z$, z tane nicel etkenin düzeylerine bağlı, η gerçek bir cevap olarak düşünülür. η , Denklem (1.2) denklemi ile verilen;

$$\eta = \phi(X_1, X_2, X_3, \dots, X_z) \quad (1.2)$$

biçiminde bir fonksiyondur. ϕ fonksiyonu cevap fonksiyonu olarak adlandırılır ve sürekli değişken olan X_i 'lerin ($i = 1, 2, \dots, z$) bir fonksiyonu olduğu varsayılır [97], [98].

Uygulamada modelin tahmini için ilk adım, bağımlı değişkeni etkileyecek değişkenleri belirlemektir. Bu değişkenler iki türdür. Bunlar gürültü değişkenleri ve kontrol değişkenleridir. Gürültü değişkenleri kontrol altına alınamayan ancak cevap

değişkenini etkileyen değişkenlerdir. Kontrol değişkenleri araştırmacının seçimine göre belirlenen, düzeyleri araştırmacı tarafından belirlenen ve cevap değişkeni ile aralarında fonksiyonel ilişki kurulacak olan değişkenlerdir. Araştırmacı deneyini kurarken cevap değişkeninin gürültü değişkenlerine duyarsız olmasını ve kontrol değişkeni ile cevap arasındaki ilgili fonksiyonu bulmak ister. Kontrol değişkeni olarak ele alınan bağımsız değişkenler ise çalışılan konuda bilgi sahibi yada diğer bir deyişle uzman görüşü alınarak ve deneysel koşullarda ön denemeler yapılarak laboratuvar çalışması ile belirlenir.

İkinci adım bu değişkenlerin düzeylerinin belirlenmesidir. Tüm bağımsız değişkenler için düzeyler belirlenip uygun deney tasarımı oluşturulur. Deney tasarımı noktalarından gözlemler toplanır. Gözlemler hem deneysel hatanın ölçülmesi hem de tahmini cevap fonksiyonunun değişkenlerinin tahmin edilmesi için kullanılır. Bir sonraki adımda istatistiksel testler yapılarak katsayıların model üzerinde etkileri bulunur ve bulunan model testlerde gereken koşulları sağlarsa tahmini cevap fonksiyonu olarak kullanılır.

Cevap yüzeyi, $\eta = \emptyset(X_1, X_2, X_3, \dots, X_z)$ fonksiyonunda η ile z tane değişken faktörün ilişkisi bir hiper uzay ile gösterilir. En basit cevap yüzeyi iki bağımsız değişkenli ve ikinci dereceden terimleri taşıyan bir fonksiyondur.

1.7.1.3. Cevap yüzeyinin kontur ve grafikleri

Cevap yüzeyi fonksiyonlarını daha görsel hale getiren çizimlerdir. Bu çizimler yüzey grafikleri, kontur grafikleri olarak verilir ve optimum yanıtı ulaşmak için görsel bir araç olarak kullanılmaktadır. Çizimler iki bağımsız değişkenin varlığında daha anlamlı olmaktadır.

1.7.1.4. Deneysel ve işlevsel alanlar

Deneyin yapılması düşünülen etken alanlarının geniş kümesi işlevsel alan olarak adlandırılır. Fakat tüm bu alanın kapsanması hem zaman hem de maddi açıdan genel olarak zor olduğu için, işlevsel alanın bir alt kümesi olan deneysel alanda araştırmalar yapılmaktadır. Genel olarak deneysel alan kübik ya da küresel bir bölge olarak tanımlanır.

1.7.2. İkinci dereceden model ve tasarımlar

Bir süreçteki girdi değişkenleri ile yanıt değişkenleri arasındaki ilişkinin yapısı bilindiğinde, girdi değişkenleri seviyeleri, optimum cevap değerini elde edecek şekilde seçilebilir. Ancak, yanıt ile girdi değişkenleri arasındaki ilişkinin gerçek yapısı bilinmediğinde, girdi değişkenlerinin yanıt üzerindeki etkilerinin ampirik olarak bulunması söz konusudur. Birçok yanıt yüzey yöntemi probleminde, yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki fonksiyonun matematiksel formu genellikle bilinmediğinden tahmin edilmesi gerekmektedir [99].

Birinci dereceden modellerde yüzey biçimini tanımlamada uyum eksikliğinin söz konusu olduğu durumlarda, daha fazla dereceden modellerle problem ele alınır. Daha fazla dereceden modeller için ilk adım ikinci dereceden model kurmaktır. Bu durumlarda ikinci dereceden polinomial denklemler Eşitlik (1.3) gibi daha yüksek dereceli polinomial denklemler kullanılmalıdır.

$$Y=b_0 + \sum_{i=1}^N b_i X_i + \sum_{i=1}^N b_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j}^N b_{ij} X_i X_j \quad (1.3)$$

Burada b_0, b_i , regresyon katsayıları' dır [95].

1.7.3. Model Doğrulama

Matematiksel model tahmin edildikten sonra bu denklemi kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağının araştırılması gerekmektedir. Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Modelin test edilmesi amacıyla varyasyon katsayısının, (CV) hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması (R^2_{adj}), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamının hesaplanması, yeterli tahminleme değerinin hesaplanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri uygulanmaktadır.

Ayrıca, oluşturulan matematiksel modelin prosesi tam olarak temsil edip etmediğini belirleyebilmek için yukarıda belirtilen istatistiksel analizlerin yanı sıra birinci

aşamada matematiksel modeli elde etmek için yapılan deneylerde incelenen parametrelerden birinin ve/veya bir kaçının seviyesini değiştirmek suretiyle doğrulama deneyleri yapılarak modelden elde edilen sonuçla karşılaştırılabilir.

Doğrulama deneylerinden elde edilen sonuçlarla matematiksel modelden elde edilen sonuçlar arasındaki hatanın kabul edilebilir sınırlar arasında olması durumunda modelin prosesi temsil ettiği söylenebilir. [99,100].

1.7.4. Optimizasyon

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin yanıtı olan etkilerinin belirlenip, bu sınır değer değişkenler çerçevesinde maksimum sonuca varma işlemidir.

Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için bağımsız değişkenleri adı verilen belirli koşulların değiştirilmesini içerir.

Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek (üretimi ve kaliteyi iyileştirmek ve maliyeti minimize etmek) için kullanılmaktadır. İstatistiksel bilgisayar yazılımlarının gelişmesiyle son yirmi yılda optimizasyon teori ve tekniklerinde çok fazla ilerleme kaydedilmiştir [99,101,102].

Deney tasarımı ve sonrasında yapılan optimizasyon çalışması ile,

- Ürün kalitesini artırılır,
- İşletme ve üretim maliyetleri düşürülür,
- Yeni ürün ve süreçlerin tasarım/geliştirme süreci azaltılır,
- Etkili ürün ve süreçler belirlenir,
- Değişken miktarı azaltılabilir,
- Yanıt üzerinde etkili olan faktörleri en doğru şekilde belirlenir [103].

2. MATERYAL METOD

2.1. Malathionun Özellikleri

Malathion (di-ethyl2-[(dimethoxyphosphorothioyl)sulfanyl]-butanedioate), oda sıcaklığında renksizken rengi fiziksel durumuna göre soluk sarı renge kadar değişen sıvı formda bir bileşiktir ve genel özellikleri Tablo 2.1’de özetlenmiştir

Malathion, karakteristik bir kokuya sahiptir ve bağıl yoğunluğu 20 °C’de 1,23 g/ml’dir. -20°C’den düşük bir donma noktasına sahipken 174°C’de ayrılmaya başlar. Düşük buhar basıncı (25°C’de $4,5 \times 10^{-5}$ Pa) ile nispeten yüksek bir suda çözünürlüğe (25 °C sıcaklıkta su içinde 148,2 mg/l) sahip olup kalıcı olarak sınıflandırılır (Henry kanunu sabiti= $1,01 \times 10^{-3}$ Pa m³/mol). Malathion, oktanol-su dağılım katsayısı ($\log P_{ow}$ 2,748) karakterize edilir yani lipofiliktir. Termal ve fotokimyasal olarak karardır. Su ile yavaş hidrolize olur. Malathion EPA toksisite sınıflarından III sınıfa ait hafif toksik bileşiktir. Malaoxon malathionun bir oksijen analogudur, toprak veya havadaki malathionun oksidasyonu sırasında oluşabilir. Malathionun sudaki bozunması pH’a bağlıdır ve pH>7 olduğunda nispeten hızlı bozunur. Malathion sedimentte birikim yapmaz, ancak uygulama sonunda sedimentte mevcut olabilir. Hidroliz alkali aerobik şartlarda bozunmanın ana yoludur. Malathionun yarı ömür aralığı pH 8’de 0,2 hafta iken pH 6’daki 21 hafta yarı ömre sahiptir.

IHO deneylerinde %96 saflıktaki teknik malathion Shenzhen Longshine Chemical Co.Ltd fabrikasından temin edilmiştir. Malathion teknik özel ambalajında buzdolabında saklanmış ve stok çözeltiler bu maddeden elde edilmiştir. IHO’da kullanılan sentetik numunenin hazırlanması amacıyla % 95 saflıktaki teknik malathion aseton yardımıyla (Aseton, (Supra Pure), Merck, Türkiye) çözdürüldükten sonra 1 L, 100 mg/l’lik stok malathion çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden istenen oranda seyreltmeler yapılarak ıslak oksidasyon deneylerinde kullanılmıştır.

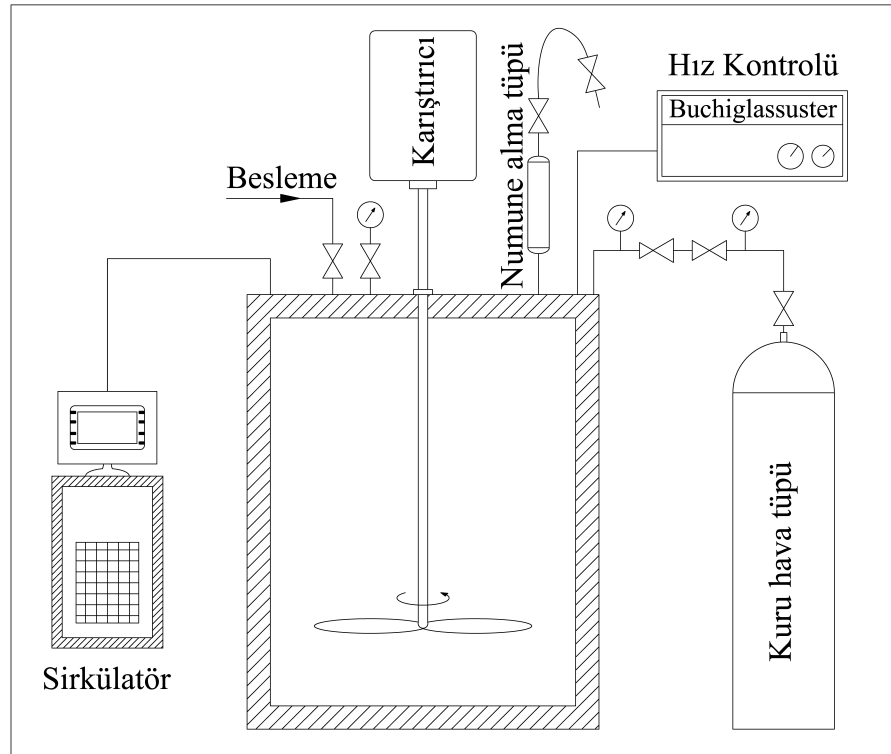
Tablo 2.1. Malathionun genel özellikleri

IUPAC adı	
Dietil 2-[(dimethoxyphosphorothioyl)sülfanil]bütanedioat	
Diğer isimleri	
2-(dimethoxyphosphinothioylthio) bütandioik asid dietil ester, Malathion, Karbofos, Maldison, Mercaptotion, Orto malathion	
Özellikler	
CAS numarası	121-75-5
Özellikleri	
Moleküler formülü	<u>C</u> ₁₀ <u>H</u> ₁₉ <u>O</u> ₆ <u>S</u> ₂ <u>P</u>
Molar kütlesi	330,358021 g/mol
Görünümü	Berrak, renksiz sıvı
Yoğunluğu	1,23 gr/cm ³
Erime noktası	2,9 °C
Kaynama noktası	156'dan 157 °C ye 0,7 mmHg'da
Sudaki çözünürlüğü	145 mg/L 20 °C'de
Çözünürlüğü	Etanol ve asetonda çözünür; etil eterde çok çözünür
log P	2,36 (oktanol/su)

HPLC-UV de gerçekleştirilen malathionun konsantrasyonunu belirlemeye yönelik metot geliştirme ve doğrulama çalışmalarında kullanılan malathion standardı ‘Dr. Ehrenstorfer Reference Materials’ dan 1 mg’lık standart madde (%99) olarak temin edilmiş ve kalibrasyon grafiği hazırlamada değişik konsantrasyonları asetonda (HPLC seviyesi) zdrlerek hazırlanmıştır.

2.2. Islak Hava Oksidasyonu Sistemi

Oksidasyon reaksiyonları, Kocaeli niversitesi evre Mühendisliği laboratuvarında bulunan 1 litrelik ve 1000 RPM karıştırma kapasiteli mekanik karıştırıcıya sahip paslanmaz elik reaktörde gerçekleştirilmiştir (Bushiglasuster, ecoclave type 1, Switzerland). Reaktörün ısıtma ve soğutma işlemleri cihaza bağlı bulunan ve yüksek dayanımlı yağ (SIL 180) ile çalışan bir adet soğutmalı sirkülasyonlu su banyosu tarafından sağlanmaktadır (HAAKE Phoenix II). Karıştırma işlemi ise cihaza adapta edilmiş bir adet 0-1000 RPM kapasiteli karıştırıcı ile sağlanmaktadır (Bchiglasuster cyclone 075). Reaktöre ait şematik gösterim şekil 2.1’de ve resim şekil 2.2’de verilmiştir.



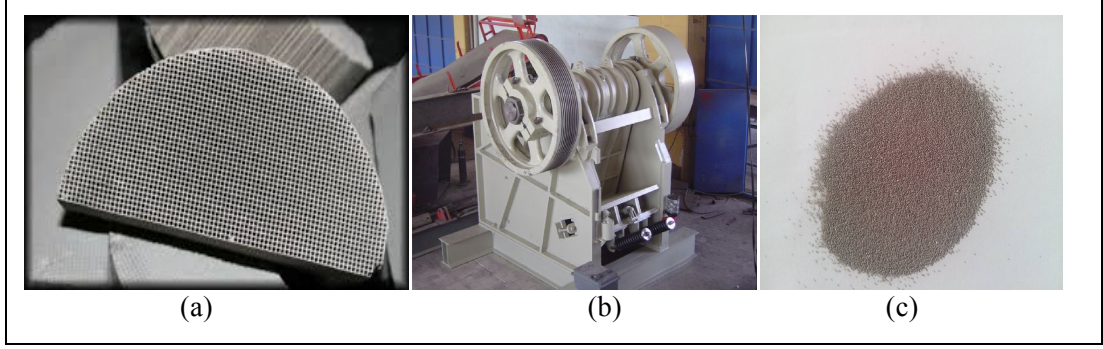
şekil 2.1. IHO reaktörünün şematik gösterimi



Şekil 2.2. IHO reaktörü

2.3. Katalizör Elde Edilmesi

Şehirde yer alan otomobil egzozu servislerinden alınan atık katalitik konvertör önce dış yüzeyindeki metal kısımları kesilerek içindeki monolitik malzeme elde edildi. Bu malzeme bir çok kez musluk suyu ile yıkanarak temizlendi ve kurumaya bırakıldı. Ardından kabaca parçalanarak elde edilen parçalar partikül boyutu 0,1mm ve daha küçük olacak şekilde çeneli kırıcı yardımı ile toz hale getirildi. Parçalanmış konvertör tozunun sadece 250-400 mesh partikül çapına sahip olan kısmından 5 gr alınarak 300 ml'lik beherde kaynamakta olan suya ilave edildi. 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karışması sağlandı. 1 saatin sonunda malzeme kaba filtre ile süzülerek 1 gece boyunca 105⁰C'de etüvde kurutuldu. İlerleyen kısımlarda, Yıkanmış Konvertör Tozu (YKT) olarak adlandırılacak olan bu malzeme deneylerde kullanılmak üzere ağzı sıkıca kapatılmış plastik kaplara kondu. Şekil 2.3 YKT'nin hazırlanması aşamasından görüntüler içermektedir. a'da görülen resim katalitik konvertörün metal aksamından çıkarıldıktan ve yıkandıktan sonraki hali, b, malzemenin toz hale getirildiği çeneli kırıcının görüntüsü, c ise malzemenin öğütülerek ve 250-400 mesh boyut aralığına getirildikten sonraki halini göstermektedir.



Şekil 2.3. YKT hazırlık aşamalarından görüntüler; (a) Katalitik konvertör metal koruyucusu çıkarılıp temizlendikten sonra, (b), öğütme işleminde kullanılan çeneli kırıcı, (c), katalitik konvertörün öğütülmüş halinin görüntüsü

2.3.1. YKT'nin karakterizasyonu

YKT'nin Karakterizasyonu, X-Ray Fulorasans Spektrometrisi (XRF) ve X-Ray Difraksiyon Spektrometrisi (XRD) ile yapılmıştır. XRF analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'na yaptırılmış olup deney raporu Ekler kısmında EK-1 olarak verilmiştir. XRD analizleri Kocaeli Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü Laboratuvarında bulunan Rigaku, Miniflex II ile 2θ :10-80 aralığında, adım boyutu 0,02 seçilerek ve 45kV/40mA de. $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm) ışını kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Katalizörün yüzey alanı N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon metodu kullanılarak Micrometrics, ASAP 2020 BET analiz cihazı ile yapılmıştır. YKT'nin morfolojik özellikleri ise deney öncesi ve deney sonrası numunelerde süzme ve kurutma işleminin ardından JEOL 6060 tipi Tarayıcı Mikroskobu ile görüntüleme yapılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçların yorumlanması bir sonraki bölümde yapılacaktır.

2.4. Malathionun HPLC-UV ile Tayini

Pestisitlerin sıvı kromatografisinde yaygın olarak HPLC ve LC-MS, LC-MS-MS kullanılmaktadır. Bu çalışmada Malathionun miktar analizinin yapılması amacıyla Kocaeli Üniversitesi Ali Rıza Veziroğlu MYO Çevre laboratuvarında mevcut bulunan Agilent 1260 Infinity HPLC-UV ile metot oturtma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cihaza ait resim Şekil 2.4'te verilmiştir. Bu amaçla Malathion standardından elde edilen değişik konsantrasyona sahip sıvı numuneler şırınga ucu filtreden geçirildikten sonra sisteme enjekte edilmiş ve değişik kolon şartlarında malathion piki elde edilmeye çalışılmıştır.

Denemeler sonucunda en uygun pik görünümüne sahip kolon şartları malathion metodu olarak sisteme kayıt edilmiştir. Bu sisteme ait konfigürasyon ve çalışma şartı bilgileri aşağıda özetlendiği gibidir.

Dalga Boyu, λ : 215nm

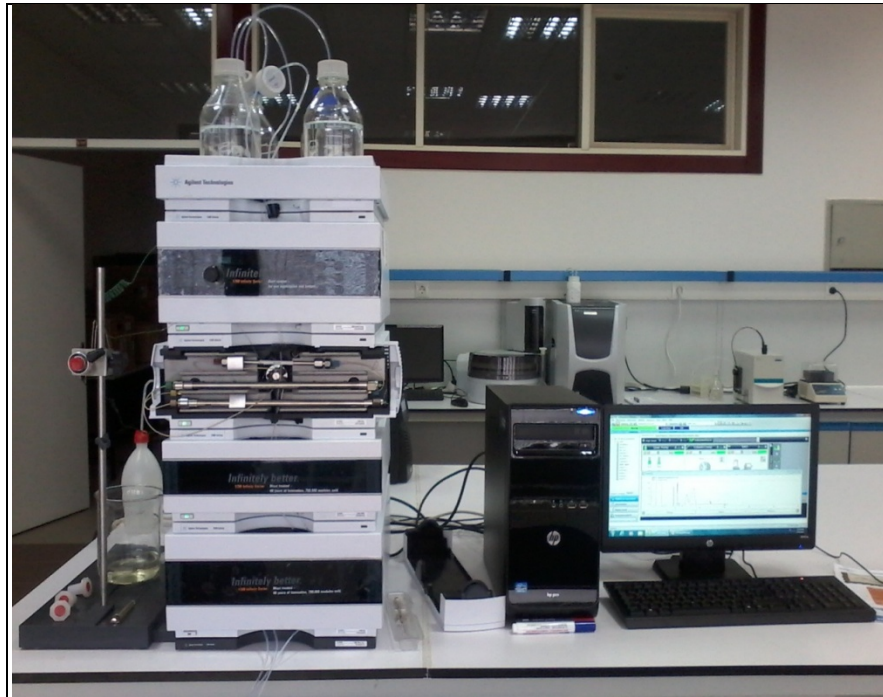
Kolon akış hızı: 1ml/dk

Taşıyıcılar :%50 Asetonitril (Asetonitril, HPLC Grade, Merck Türkiye),%50 Ultra saf su

Kolon türü: Proshell 120 EC-C18 , (4,6x50 mm, 2,7 mikron), 60 Bar

Kolon sıcaklığı: 25⁰C

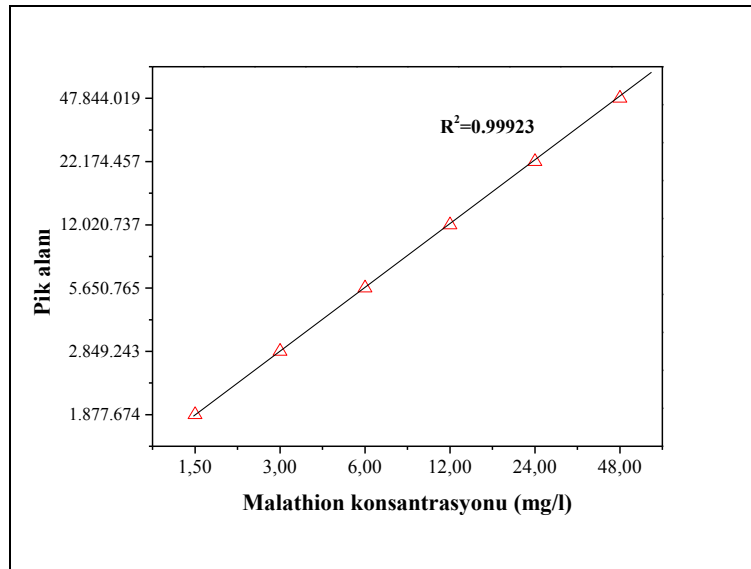
Metodun oturtulmasının ardından malathionun farklı konsantrasyonlarının HPLC ölçümleri ile elde edilen malathion pik alanlarına karşılık gelecek şekilde çizdirilmesi ile metoda ait kalibrasyon grafiği sisteme ait yazılım tarafından oluşturulmuştur. Kalibrasyona ait ölçüm sonuçları Tablo 2.2’de özetlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiğine ait R² değeri 0,99923’tür (Şekil 2.5).



Şekil 2.4. Kromatografik analizlerde kullanılan HPLC-UV

Tablo 2.2. Malathion için HPLC-UV kalibrasyon grafiği ölçüm sonuçları

Malathion konsantrasyonu, mg/l	Pik Alanı
1,50	1.877.674
3,00	2.849.243
6,00	5.650.765
12,00	12.020.737
24,00	22.174.457
48,00	47.844.019



Şekil 2.5. Malathion için HPLC-UV ölçümleri ile hazırlanan kalibrasyon grafiği

2.5. pH Ölçümleri:

Deneyler sırasında malathion çözeltisinin pH ayarlaması 0,5 N Fosforik asit (H₃PO₄), 0,1-1 N NaOH (Merck, Türkiye), kullanılarak yapılmış ve pH, Thermo Scientific markalı, Orion Star 111 modelli pH metre ile ölçülmüştür.

2.6. Toksisite Deneyleri

Toksisite deneyleri Biotox™ flash metoduna uygun olarak yapılmıştır (Aboatox Oy, Turku, Finlandiya). Metot, renk ve bulanıklık ile koordineli otomatik düzeltme yapan

ve *Vibrio Fischeri* bakterilerinin biyoluminesant cevabına dayalıdır [104–106]. Luminesans yüksek performanslı bir Sirious Luminometre (Şekil 2.6) tarafından okunur ve ışık çıktıları FB12 Software üzerinde otomatik olarak kaydedilir (Berthold Detection Systems, Pforzheim, Almanya).



Şekil 2.6.Toksisite analizinde kullanılan luminometre ve kitler

Ölçümden önce donmuş durumda olan *Vibrio fischeri*, seyreltme solüsyonu (%2 NaCl) ile sulandırılır ve 4°C’de en az 30 dk. ardından 15°C’de 1 saat süreyle kuru soğuma bloğunda stabilize hale getirilir. Örnekler 9 ml’lik numune 1mL %20’lik NaCl solüsyonu ile karıştırılarak hazırlanır ve pH’ının 6,0-8,5 arasında olmadığı durumlarda $7,0 \pm 0,2$ aralığına ayarlanır. Numuneden 2% NaCl ile seri bir seyreltme yapılarak istenen oranlarda seyreltme sağlanır (1:2, 1:4, 1:8, 1:16, 1:32 ve 1:64). Toksisite deneylerinde numune hazırlanmasında tuzluluk ölçme amacıyla da Elmetron marka CX-401 Tuzluluk Ölçer kullanılmıştır. Toksisite ölçümlerine başlangıçta seyreltmelerin her birinden luminometre kuvvetlerine (Sarstedt 55,476) 300 µL koyarak ve 15°C’de en az 15 dakika inkübe edilerek başlanır. Sirious Luminometre prosedürüne uygun olarak her bir kuvete 300 µL bakteri süspansiyonu ilave edilir ve otomatik olarak biyoluminesant okunur. 30 dakika sonra pik toksisite ve zayıflamış toksisite arasındaki ilişkiyi değerlendirmek amacıyla bir okuma daha alınır. İnhibisyon yüzdesi başlangıç luminesans okuması ile bakteri ilavesinden sonraki pik değer yer değiştirilerek EC₂₀ ve EC₅₀ değeri olarak ISO Standart Metodu 11348-3 ‘e göre hesaplanır [107]. İnhibisyon yüzdesi Denklem (2.1)’e göre, maksimum (pik) ışık üretiminin (0-5 s) 30 s maruz kalma süresinden sonraki ışık üretimine karşı oranı olarak Denklem (2.1) ile aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$f_{kt} = I_{kt} / I_p \quad (2.1)$$

burada, f_{kt} doğrulama faktörü; I_{kt} 30 dakikadan sonra kontrol numunesindeki ısıldama miktarı (ısıldama birimlerine göre), I_p bakterinin numunenin içine ilave edilmesinden sonraki kontrol test süspansiyonunun maksimum ısıldama yoğunluğudur (pik değer).

$$I_{ct} = I_p \cdot \bar{f}_{kt} \quad (2.2)$$

Denklem (2.2)'de verilen, $\bar{f}_{kt}$, f_{kt} değerinin ortalaması; I_{ct} , I_p 'nin pik yoğunluğu değeridir. Denklem (2.3) ile verilen H_t numunenin temas süresinden sonraki (30 dk) inhibisyon faktörü, %; I_t numunenin temas süresinden sonraki ısıldama yoğunluğudur ve:

$$H_t = \frac{I_{ct} - I_t}{I_{ct}} \times 100 \quad (2.3)$$

şeklinde hesaplanır. Doğrusal regresyon tekniğini kullanarak konsantrasyon ve etki arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için gamma değeri (Γ_t) Denklem (2.4)'e göre hesaplanır,

$$\Gamma_t = \frac{\bar{H}_t}{(100 - \bar{H}_t)} \quad (2.4)$$

burada, $\bar{H}_t$, Denklem (2.3)'te elde edilen H_t değerlerinin ortalaması; Γ_t , numunenin her seyreltme derecesi için temas süresinden (30 dk) sonraki gamma değerinin bir ifadesidir.

Standart en küçük-kareler regresyon istatistiği vasıtasıyla EC_{20} ve EC_{50} değerleri aşağıdaki güven limitlerine uyarak hesaplanmıştır:

$$c_t = EC_{20t} \quad \Gamma_t = 0,25$$

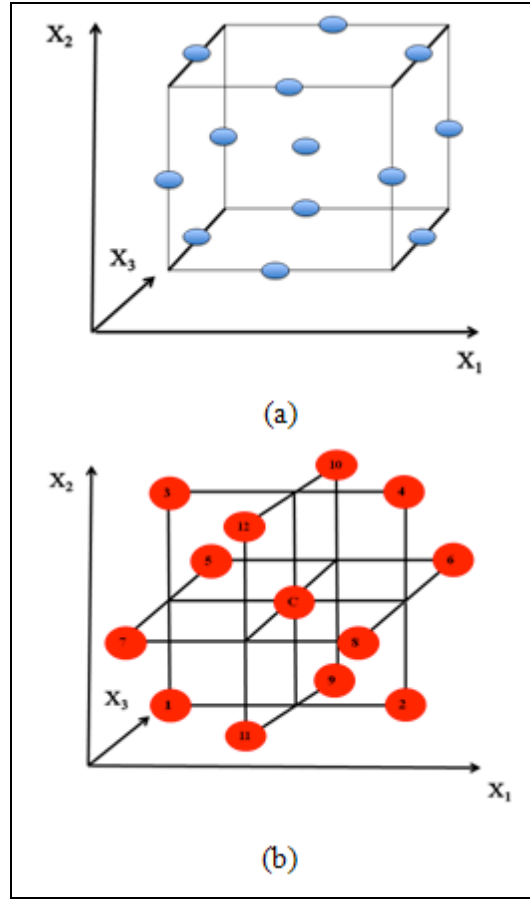
$$c_t = EC_{50t} \quad \Gamma_t = 1,00$$

2.7. Optimizasyon Çalışmasında Kullanılan Metotlar

Çalışmamızda reaksiyon verimi üzerine etki ettiği bilinen bağımsız değişkenlerin, etkisini karakterize etmek ve giderim veriminin optimizasyonu amacıyla Box ve

Behnken Tasarımı (BBD), kullanılmıştır. İkinci derece model parametrelerinin tahminlenmesinde kullanılan üç seviyeli tamamlanmamış çok etkenli tasarımlardan, döngüsel tasarımların bir çeşidi olan BBD 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilmiştir.

BBD merkezsiz bileşik tasarımlara kıyasla daha ekonomik bir tasarım sınıfıdır [108]. BBD'nin avantajlarından bir tanesi küresel bir tasarım olması ve sadece üç düzeyde verilere sahip olmasıdır. Düzeyler -1 , 0 ve 1 olarak gösterilmiştir [102]. Diğer bir deyişle ikinci derecede model parametre tahminleri blok etkisinden etkilenmezler [108].



Şekil 2.7. a) BBD için küp tasarım, b).İki kare faktöriyel tasarım

Box-Behnken tasarımları için deneme noktasının sayısı, Denklem (2.5) ile;

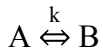
$$N = 2z(z - 1) + c_0 \quad (2.5)$$

şeklinde belirlenmektedir. Bu denklemde (z) etken sayısını c_0 , merkezi deneme sayısını belirtmektedir [109]. Tasarımda tüm etkenler için alt ve üst sınırlar aynı anda hiçbir zaman kapsamadığı için, uç değerlerin yaratacağı tatmin edici olmayan sonuçlar da engellenmiş olur. Özetle Box-Behnken tasarımları, ikinci dereceden modellerin tahminine, ardışık tasarımların kurulumuna, modelin güven eksikliğinin analizine ve bloklara izin verdiği için kullanılan bir cevap yüzeyi tasarımıdır [95].

Çalışmamızda, verilerin regresyonunda ve grafiksel analizinde Design Expert software (8.0.3 trial version, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN) programı kullanılmıştır.

2.8. Kinetik ve Termodinamik Katsayıların Bulunması

Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyonun zamanla ilerleyişi o reaksiyonun hızıdır. Hız eşitliği, reaksiyon hızının matematiksel bir ifadesidir. Birim zamanda, reaksiyona giren maddelerden veya reaksiyon sonucu oluşan ara ürünlerden birinin derişiminde görülen değışikliğe o reaksiyonun hızı denir ve birinci dereceden bir reaksiyonda eşitlik aşağıdaki şekilde verilir;



iken, k reaksiyon hız sabiti (1/zaman), olmak üzere, hız eşitliği Denklem (2.6)'da verildiği gibi yazılır;

$$V = \frac{dA}{dt} = -k [A] \quad (2.6)$$

Bu eşitlikteki değışkenlerin ayrılmasıyla, Denklem (2.6a) elde edilir;

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{[C]} = -k \int_0^t dt \quad (2.6a)$$

Başlangıç ($t=0, C=C_0$) ve herhangi bir t zamanında ($t=t_t, C=C_t$) arasında integral alınırse Denklem (2.6b)'ye dönüşür ve,

$$\ln C_t - \ln C_0 = -k(t-0) \quad (2.6b)$$

veya, $\ln C_t = \ln C_0 - kt$ veya üstel olarak gösterilirse Denklem (2.7) yazılır

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (2.7)$$

eşitlikleri elde edilir. Zamana karşı derişim grafiğe geçilirse üstel zamana karşı derişimin logaritması grafiğe geçilirse doğru elde edilir. Bu sayede reaksiyona ait farklı sıcaklık değerlerindeki hız sabitleri bulunabilir.

Reaksiyon hızına sıcaklığın etkisi ilk defa Arrhenius tarafından aşığıdaki Eşitlik (2.8) ile açıklanmıştır. Arrhenius deneysel sonuçlardan yola çıkarak, reaksiyon hız değişmezinin mutlak sıcaklıkla üssel olarak değiştiiğini belirlemiştir;

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.8)$$

veya bu eşitlik $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$ şeklinde yazılabilir ve bu eşitlikte;

k, reaksiyonun hız sabiti,

E_a , aktivasyon enerjisi (J/mol),

R= gaz sabiti (8,31 J/⁰Kmol),

T= mutlak sıcaklık (⁰K) (⁰C+273,15⁰C)'dir.

Bir reaksiyonun başlayabilmesi için bileşenlerin sahip olması gereken minimum enerjiye aktivasyon enerjisi (etkinleşme enerjisi) denir. Aktivasyon enerjisi reaksiyona giren maddelerin iç enerjisini yükselterek onları daha etkin bir hale getirmektedir. Reaksiyon sırasında aktivasyon enerjisinden daha büyük bir enerji dışarıya verilirse, reaksiyon ekzotermik, aktivasyon enerjisinden daha düşük enerji dışarıya verilirse reaksiyon endotermiktir. Yukarıdaki eşitliğe göre 1/T'ye karşılık $\ln k$ grafiğe geçilirse, eğimi $-\frac{E_a}{R}$ ve kesişimi $\ln A$ olan bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden E_a hesaplanabilir [110].

Bir kimyasal tepkimede alınan ya da verilen ısıya tepkime ısısı denir.

Tepkime ısısı ürünlerin toplam enerjisinden girenlerin toplam enerjisinin çıkarılması ile elde edilir. Tepkime ısısı maddelerin içerdii toplam enerji değil, iki durum arasındaki enerji farkıdır. Entalpi, bir maddenin yapısında depoladığı her tür enerjinin toplamına ısı kapsamı ya da entalpisi denir ve H ile simgelenir. Bir maddenin bir molünde depolanmış enerjiye o maddenin molar entalpisi denir.

Maddelerin entalpileri ölçülemez. Ancak tepkimeye girenlerle ürünler arasındaki fark ile belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH ile simgelenir ve Denklem (2.9) eşitliğinde verildiği şekilde;

$$\Delta H = \Delta H_{\text{Ürünler}} - \Delta H_{\text{Girenler}} \quad (2.9)$$

yazılır. Bağlantıda ürünlerin entalpileri toplamı, girenlerin entalpileri toplamından küçükse, tepkime ekzotermik olup ΔH , eksi işaretlidir. Tepkimenin endotermik olması halinde, ürünlerin entalpileri toplamı, girenlerin entalpileri toplamından büyüktür. Bu durumda ΔH , artı işaretlidir.

Termodinamiğin ikinci yasası tarafından ortaya konan diğer bir olgu ise entropi'dir (S) ve bir sistemin düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Standart koşullarda giren ve ürünlerin yer aldığı tepkimedeki serbest enerji değişimine tepkime standart serbest enerjisi (ΔG^0) denir. Bir tepkimenin ΔG^0 değeri ΔH^0 , ΔS^0 değerleri kullanılarak hesaplanabilir.

1935 yılında Henry Eyring tarafından geliştirilen Eyring eşitliği geçiş hal teorisini ortaya koyarak kimyasal reaksiyonlarda hız ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi tanımlamak için kullanılır. Bu yönüyle Arrhenius eşitliğine benzemektedir. Aradaki temel fark ise Arrhenius eşitliği gaz faz reaksiyonlarına daha kolay uygulanabilmekte iken Eyring eşitliğinin gaz, kondanse faz ve fazların karışım halinde olduğu durumlarda da kullanılabilmesidir.

Eyring eşitliği Denklem (2.10)'da verilen,

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (2.10)$$

eşitliktir ve geçiş hali modelinde aktif kompleks oluşumu söz konusudur ve K denge sabiti olmak üzere Denklem (2.11) ile ifade edilir;



$$K^{++} = \frac{[AB]^{++}}{[A][B]} \quad (2.11)$$

Kimyasal reaksiyonunda aktivasyon enerjisi adı verilen bir enerji bariyeri mevcuttur. Geçiş halinde AB^{++} maksimum enerji seviyesinde oluşur. Bu yüksek enerjili kompleks kalıcı olmayan bir ara üründür. Enerji bariyeri aşıldıktan sonra reaksiyon hızla ara ürün vermek üzere gelişir. Reaksiyonun hızı ürün vermek üzere bozulan aktif kompleks sayısına bağlıdır. Bu durumda hız ifadesi Denklem (2.12)'de verildiği gibi yazılırsa;

$$\text{hız} = k[A][B] \quad (2.12)$$

ve hız ifadeleri bir araya getirilirse,

$$\begin{aligned} k[A][B] &= v[A][B]K^{++} \\ k &= vK^{++} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Denklem (2.13) elde edilir ve v , çarpışma frekansı, k , hız sabiti ve K^{++} , termodinamik denge sabitidir. Burada çarpışma frekansı aynı zamanda Denklem (2.14) ile de ifade edilebilir,

$$v = \frac{k_B T}{h} \quad (2.14)$$

k_B , Boltzmann sabiti ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K), T , Kelvin cinsinden sıcaklık değeri (K), h , ise Planck sabitidir ($6,626 \times 10^{-34}$ Js).

Denklem (2.14) Eşitlik (2.13) yerine konursa,

$$k = \frac{k_B T}{h} K^{++} \quad (2.15)$$

Denklem (2.15) eşitliği elde edilir.

Farklı termodinamik ifadeler ile denge sabiti Denklem (2.16) ve (2.17) şekillerinde de yazılabilir;

$$\Delta G^{++} = -RT \ln K^{++} \quad (2.16)$$

$$\Delta G^{++} = \Delta H^{++} - T\Delta S^{++} \quad (2.17)$$

yukarıdaki eşitlikte; ΔG^{++} , Gibbs aktivasyon enerjisi, ΔH^{++} , aktivasyon entalpisi ve ΔS^{++} , aktivasyon entropisidir. Eşitlikler yeniden düzenlenirse Denklem (2.18) elde edilir;

$$\ln K^{++} = -\frac{\Delta H^{++}}{RT} + \frac{\Delta S^{++}}{R} \quad (2.18)$$

ve sonuç olarak Eyring eşitliği Denklem (2.19)'daki gibi yazılabilir;

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta H^{++}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{++}}{R}} \quad (2.19)$$

Eyring eşitliğinin lineer formu Denklem (2.19a) şeklindedir;

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^{++}}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{++}}{R} \quad (2.19a)$$

şeklinde yazılabilir ve ΔH^{++} ve ΔS^{++} , kimyasal reaksiyonun kinetik datalarından $\frac{1}{T}$ 'ye karşı $\ln \frac{k}{T}$ nin grafiğe geçilmesi ile elde edilebilir. Bu grafiğin eğimi $\frac{-\Delta H}{R}$, Y eksenini kestiği nokta $\frac{\Delta S^{++}}{R} + \ln \frac{k_B}{h}$ olur [111].

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Non-Katalitik Islak Oksidasyon ile Malathion Arıtımı Deneyi

Non- katalitik ıslak oksidasyon işlemi için 400 ml sentetik olarak hazırlanmış malathion çözeltisi (20ppm) rektöre alınmış, reaktör istenilen sıcaklığa kadar ısıtılmış sonrasında sistem basıncı reaktör iç basıncını gösteren bir manometre ile kontrol edilerek, atıksudaki malathionun tam oksidasyonu için gereken miktarda kuru hava sağlamak üzere daha önceden belirlenmiş basınç değerlerine sahip kuru hava bir regülatör yardımı ile reaktöre basılmıştır. Bu nokta reaksiyonun başlangıç anı olarak kabul edilmiş ve karıştırma işlemi sabit 400 rpm olarak başlatılmıştır [112]. Bu andan itibaren iç basıncı koruyan özel bir numune alma aparatı ile sistemden istenen aralıklarla numune alınmış, alınan numuneler HPLC analizlerine kadar buzdolabında saklanmıştır.

3.1.1. İstatistiksel analiz sonuçları

Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel önemi varyans analizi F-Testi ile belirlenir. Seçilen %95 güvenirlilikte kurulan modeller istatistiksel olarak önemlidir. Bu durum modeldeki terimlerin istenilen yanıtlar üzerinde önemli bir etkisi olduğunu belirtir. Diğer bir istatistiksel karşılaştırma metodu ise ‘Düzeltilmiş Regresyon Katsayısı’ ($Adj R^2$) değeri olup, bu değer 0 ile 1 arasında bir değer olmaktadır. $Adj R^2$ değeri 1’ e ne kadar yakınsa kurulan matematiksel modelin bağımsız değişkenleri ile cevaplar arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğini ifade eder. Varyasyon katsayısı (CV) bir olasılık dağılımı için bir normalize edilmiş istatistiksel yayılma ölçüsüdür ve standart sapmanın ortalamaya bölünmesi ile bulunur. CV sonuçların tekrar üretilebilirliği hakkında bilgi verir ve genellikle %10’ a yakın olması istenir [100]. Modelde doğru kesinlik (adequate precision; AP) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir ve bu değer 4ten büyük olması istenmektedir. Lineer, iki-faktör (2FI) etkileşimli, ikinci derece model, uygun regresyon cevabı karakterize eden eşitliklerinin elde edilmesi amacıyla uygulanmıştır. Tablo 3.1. non-katalitik

ıslak oksidasyon modeli için seçilen proses faktörleri ve seviyelerini göstermektedir. Sonuçlar modelin yüksek R^2 değeri (0,91) ve ayarlanmış R^2 (0,84) değerine sahip olduğunu göstermektedir. Non-katalitik IHO için elde edilen modele ait CV değeri %22,3, AP değeri 12,5 olarak bulunmuştur.

Optimal şartların tahmininde kullanılan eşitlik Denklem (3.1)'de verilmiştir;

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte; tahmin edilmeye çalışılan cevap y , regresyon katsayıları β , kesişim β_0 , lineer katsayılar $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$, etkileşim $(\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23})$ ve ikinci dereceden katsayılar $(\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33})$. k , deneyde optimize edilen faktörlerin sayısı, ε ise bağımsız hatadır.

DeneySEL sonuçlar ile ikinci derece denklem ile iyi bir uyum göstermiş ve bu fonksiyonun tahmin edilen katsayıları Denklem (3.2) ile verilmiştir. Bu regresyon modeli, basınç (x_1), sıcaklık (x_2), zaman (x_3), ve pH (x_4) olarak kodlanan bütün faktörlerin cevap üzerindeki etkisini tek tek tanımlamak için kullanılmıştır. Formülde faktörlerin önünde bulunan pozitif ve negatif işaretler değişkenin diğer değişkenler ile sinerjik mi ya da karşı etki mi yarattığını göstermektedir. Buradan hareketle pH (x_4) haricindeki değişkenlerin (basınç (x_1), sıcaklık (x_2), zaman (x_3)), pozitif etkiye sahip olduğu sadece pH'nın negatif etki oluşturduğu söylenebilir.

$$\begin{aligned} \text{Malathion Giderimi} = & +35,56 + 2,65x_1 + 32,11 x_2 + 21,24 x_3 - 0,74 x_4 \\ & -1,64 x_1x_2 - 0,18 x_1x_3 - 1,45 x_1x_4 + 14,99 x_2x_3 - 3,01 x_2x_4 - 3,81 x_3x_4 \\ & + 0,58 x_1^2 + 21,51 x_2^2 - 6,45x_3^2 - 4,14x_4^2 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Model geliştirmede kullanılan proses faktörleri ve bu faktörlerin seçilen seviyeleri Tablo 3.1'de verilmiştir. İkinci derece modele ait Varyans analizi (ANOVA) Tablo 3.2'de verilmiştir. Modelin istatistiksel olarak anlamlılığı Fisher varyasyon testi ile kontrol edilmiştir ve model terimleri %95 güven aralığında Olasılık testi (P testi) ile değerlendirilmiştir.

Tablo 3.1. Non-katalitik IHO için proses faktörleri ve seviyeleri

Faktör	Adı	Birimi	-1 Fiili	Orta	+1 Fiili
x_1	Basınç	bar	20	30	40
x_2	Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$	60	90	120
x_3	zaman	dk.	0	60	120
x_4	pH		3	5	7

Modelin 9,61 olan F değeri anlamlı olduğunu göstermiştir. Prob>F değerinin 0,0500'den küçük olması halinde model terimlerinin anlamlılığını gösterip, 0,1000'dan büyük değerler alması modeldeki terimlerin anlamlı olmadığını ifade etmektedir [100].

Her bir deney serisinin şartları uygulanarak elde edilen gerçek sonuçlar ve bu deney setine ait şartların modelde yerine konarak hesaplanması (Eşitlik 3.2) ile elde edilen tahmini sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir. Görüldüğü üzere tahmin edilen ver gerçekleşen değerlerin kesişimi olan noktalar diyagonal çizgiye yaklaşık olarak gözlenmektedir. Bu durum modelin cevap tahminindeki uygunluğunu göstermektedir.

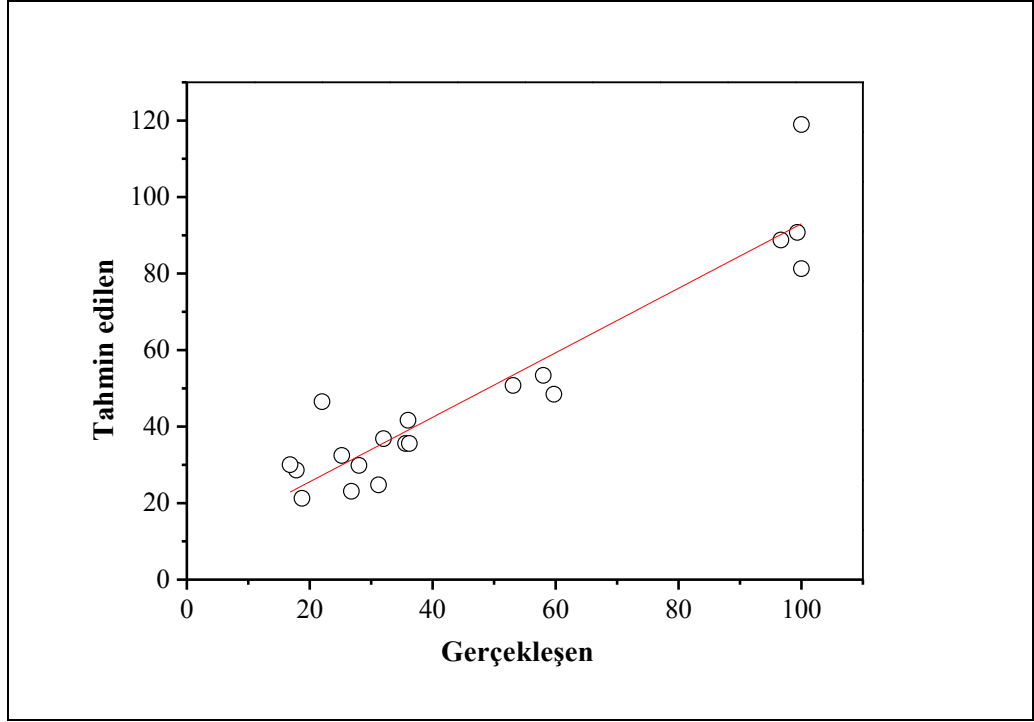
Elde edilen bu modelin doğrulanmasında uygulanan diğer bir yol, reaksiyon şartları olarak modele esas olan değişkenlerin değerlerinin modelde uygulanandan farklı olarak seçilmesi ve bu şartlarda deneylerin gerçekleştirilmesidir. Bu amaçla reaksiyon şartlarının değerleri modelde kullanılan aralıkların dışında seçilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Model doğrulama amacıyla 4 adet deney yapılmış olup şartları, 1. deney için 40 bar, 70°C , 60 dk, pH 7, 2. deney için 30 bar, 110°C , 120 dk, pH 7, 3. deney için 30 bar, 80°C , 30 dk, pH 5, 4. deney için 20 bar, 90°C , 120 dk, pH 5 olarak seçilmiştir. Bu deneylerden elde edilen deneysel sonuçlar ile bu şartların matematiksel modelde yerine konması sonucu elde edilen sonuçların karşılaştırılmasını gösteren grafik Şekil 3.2.'de verilmiştir.

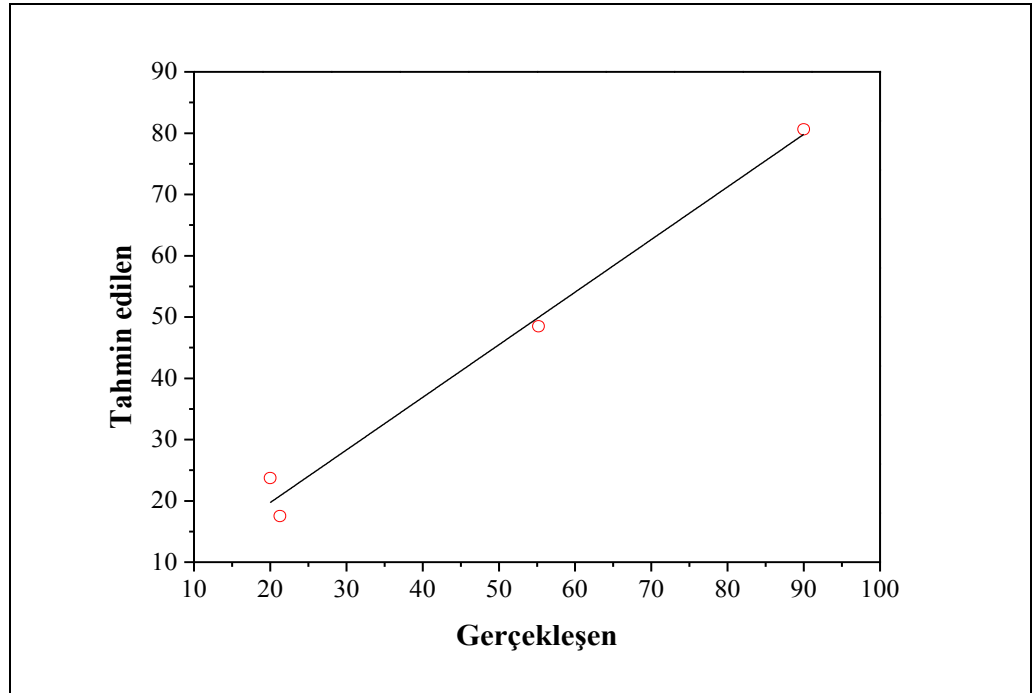
Tablo 3.2. Non-katalitik IHO için ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortanca	F değeri	P-değeri olasılık>F	Durum
Model	22939,46	14	1638,53	9,61	< 0,0001	Anlamlı
x ₁	84,27	1	84,27	0,49	0,4936	
x ₂	12376,48	1	12376,48	72,56	< 0,0001	
x ₃	5412,80	1	5412,80	31,74	< 0,0001	
x ₄	6,60	1	6,60	0,04	0,8469	
x ₁ ×x ₂	10,82	1	10,82	0,06	0,8048	
x ₁ ×x ₃	0,12	1	0,13	<0,001	0,9787	
x ₁ ×x ₄	8,38	1	8,38	0,05	0,8278	
x ₂ ×x ₃	899,10	1	899,10	5,27	0,0376	
x ₂ ×x ₄	36,30	1	36,30	0,21	0,6516	
x ₃ ×x ₄	58,06	1	58,06	0,34	0,5689	
x ₁ ²	2,16	1	2,16	0,01	0,9121	
x ₂ ²	3001,63	1	3001,63	17,60	0,0009	
x ₃ ²	269,51	1	269,51	1,58	0,2293	
x ₄ ²	111,22	1	111,22	0,65	0,4329	
Kalıntı	2387,82	14	170,56			
Uyumsuzluk	2386,83	10	238,68	962,43	< 0,0001	Anlamlı
Saf hata	0,99	4	0,25			
*Kor. Top.	25327,28	28				

*Kor. Top; Korelasyon toplamı



Şekil 3.1. Non-katalitik IHO için BBD modeli tahmin edilen ve gerçekleşen değerlerin karşılaştırılması



Şekil 3.2. Non-katalitik IHO için BBD modelinin doğrulaması

3.1.2. Non-katalitik IHO üzerine reaksiyon şartlarının etkisi

Bu çalışmaya ait dizayn Tablo 3.3.'de ve deneysel faktörlerin malathion giderim verimi üzerine etkisi ise 3 boyutlu yüzey çizimleri olarak verilmiştir.

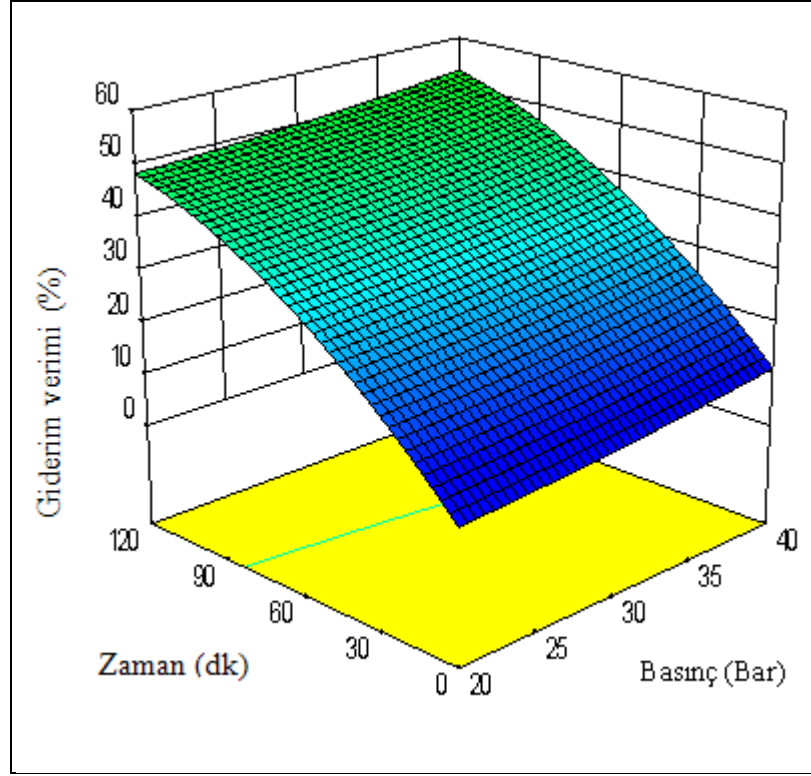
3.1.2.1. Basıncın etkisi

Sisteme uygulanan basınç değeri non-katalitik ıslak oksidasyonu etkileyen en önemli reaksiyon şartlarından biridir. Basınç parametresindeki değişimlerin sistem üzerindeki etkisini incelemek amacıyla Tablo 3.3. değerlendirildiğinde, tüm değişkenler sabitken (90°C , $t=60\text{dk.}$, $\text{pH } 7$) basıncın 20 bar uygulandığı reaksiyon giderim verimi ile 40 bar uygulandığı giderim verimleri karşılaştırıldığında bu değerlerin sırasıyla %16,8 ve %25,2 olduğu görülmektedir (Deney No:1-22). Ek olarak 60°C , 60 dk., $\text{pH } 5$ 'te gerçekleştirilen iki deneyde (Deney No:8-20)'de benzer bir ilişki gözlenmiştir ve basıncın 20 bardan 40 bara çıkarılması malathion giderim verimini %18,75'ten %28,01'e yükseltmiştir. Ancak 120°C , $t=60\text{dk.}$, $\text{pH } 5$ 'te gerçekleştirilen iki deney olan 15 ve 16 numaralı deneylerde basıncın 20 bardan 40 bara çıkarılması giderim verimi üzerinde benzer etki yaratmamıştır. Giderim verimi sadece %99,34'ten %99,66'ya yükselmiştir. Bunun sebebi olarak bu reaksiyon şartlarında neredeyse tam bir malathion parçalanmasının gerçekleşmesi ve basınçtaki değişimlerin sağlayacağı çözünmüş oksijen değerinin daha yüksek bir oksidasyona sebep olamaması ile açıklanabilir.

Basınç artırımının malathion giderim verimi üzerinde sahip olduğu olumlu etki, artan basınçla birlikte, likit faza çözünmüş oksijen transferinin artması ve buna bağlı olarak likit fazdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun artması, böylelikle çözeltideki kalıcı organik kirleticilerin ileri oksidasyonundan sorumlu olan yüksek oksidasyon kapasitesine sahip türlerin ($\text{O}_2^{\bullet}$, $\text{HO}_2^{\bullet}$, vb.) oluşumunun hızlanması ve parçalanmanın kolaylaşması olarak açıklanabilir [113,114]. IHO sistemlerinde basınç ayrıca organiklerin sıvı fazda kalmaya zorlanması ve yüksek ısıda bu kirleticilerin buharlaşmalarının önlenmesi amacı ile de elzemdir. Deneylerden elde edilen sonuçlara ait basınç ile diğer reaksiyon şartlarının ilişkisini gösteren üç boyutlu grafik Şekil 3.3.'de verilmiş olup artan basıncın yarattığı olumlu etki grafikten de görülebilmektedir.

Tablo 3.3. Non-katalitik IHO için deneysel tasarım (BBD)

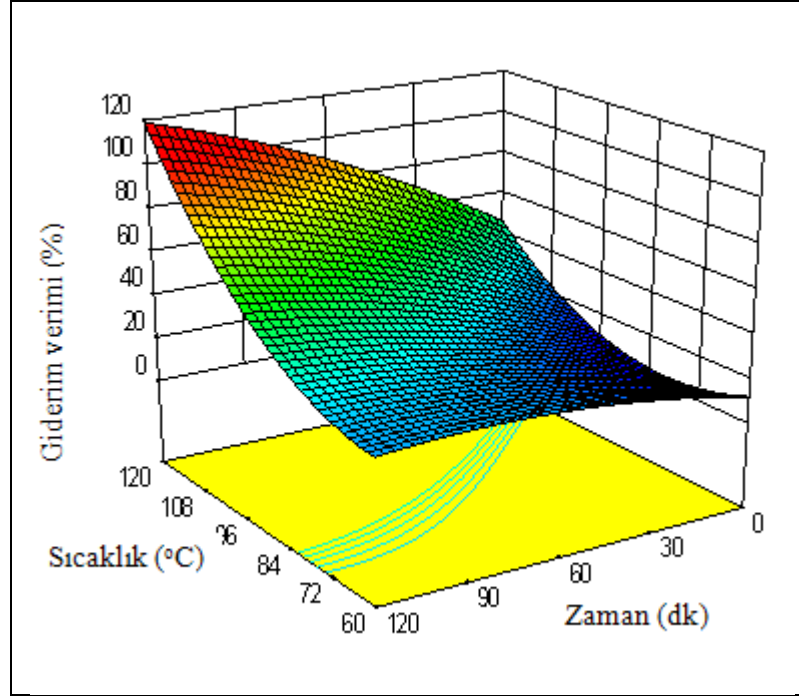
Deney No	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	pH	Giderim verimi (%)
1	40	90	60	7	25,21
2	30	60	60	7	26,77
3	30	120	60	3	97,1
4	30	120	60	7	100
5	30	90	120	7	36
6	30	120	120	5	100
7	30	90	60	5	35,6
8	40	60	60	5	28,01
9	40	90	120	5	58
10	30	90	60	5	35,6
11	30	90	0	3	12,41
12	20	90	120	5	59,72
13	30	60	120	5	31,2
14	30	90	60	5	35,6
15	20	120	60	5	96,66
16	40	120	60	5	99,34
17	30	60	60	3	11,82
18	30	90	60	5	34,8
19	30	90	0	7	10,56
20	20	60	60	5	18,75
21	20	90	0	5	13,01
22	20	90	60	7	16,81
23	30	90	60	5	36,2
24	40	90	60	3	32,01
25	40	90	0	5	12
26	30	60	0	5	13,17
27	30	120	0	5	22
28	20	90	60	3	17,82
29	30	90	120	3	53,09



Şekil 3.3. Basınç, zaman, malathion giderim verimi arasındaki ilişkinin grafiği

3.1.2.2. Sıcaklığın etkisi

Non-katalitik ıslak oksidasyona etki eden diğer önemli etkenlerden biri de sıcaklıktır. Arrhenius kanunundan da bilindiği gibi reaksiyonun ısısının artması reaksiyon hızının da artması anlamına gelmektedir [115]. Sıcaklık değişiminin malathionun oksidasyonundaki rolünü gözlemlemek amacıyla Tablo 3.3. incelendiğinde 2 ve 4; 6 ve 13; 3 ve 17; 15 ve 20; 16 ve 8 nolu deneylerin kendi içinde diğer reaksiyon koşulları aynı olup sıcaklığın değişken olduğu görülebilir. 2 ve 4 nolu deneyler ele alındığında reaksiyonun 30 bar, 60dk. ve pH 7'de gerçekleştirildiği ve reaksiyon sıcaklığının 60°C olduğu durumda giderim verimi %26 iken reaksiyon sıcaklığının 120°C olduğu deney sonucunda giderim veriminin %100 olduğu görülmektedir. Yukarıda adı geçen tüm deney grubunda reaksiyon sıcaklığının 60°C olması halinde uzun reaksiyon sürelerinde dahi malathionun çok küçük bir kısmının parçalandığı ancak sıcaklığın 120°C civarına çıkması halinde hem tam parçalanmanın gerçekleştiği hem de kısa sürede gerçekleştiği görülmektedir. Sıcaklığın reaksiyon üzerindeki yüksek etkisi Şekil 3.4.'de belirgin şekilde izlenmektedir.



Şekil 3.4. Sıcaklık, zaman, malathion giderim verimi arasındaki ilişkinin grafiği

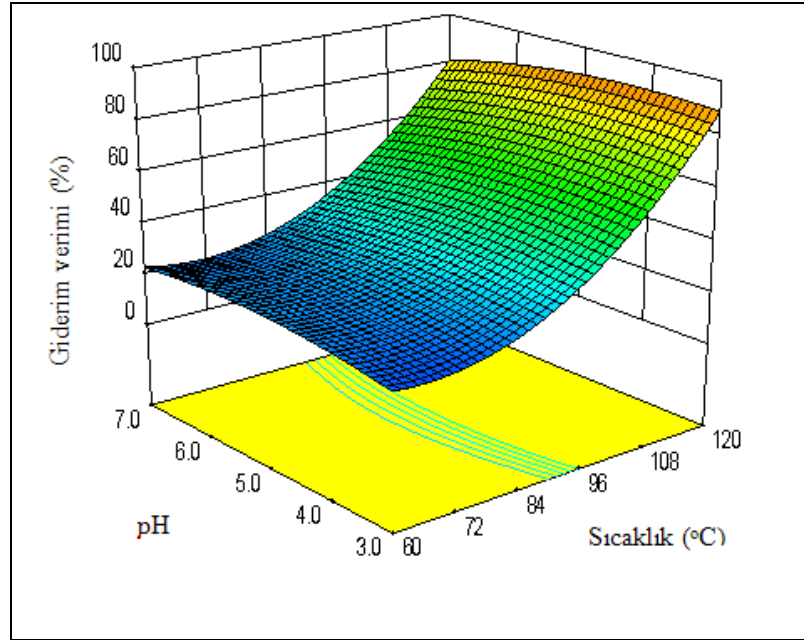
Araştırmacılar yüksek sıcaklıklarda organiklerin degradasyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ancak reaksiyon sıcaklığı düştüğünde reaksiyon hızının da yavaşladığını ve bu nedenle tam bir degradasyon için daha uzun sürelere ihtiyaç duyulduğunu ifade etmişlerdir [116,117]. Çalışmamızda reaktörün ısınma sürecinde t0 anına kadar geçen sürede malathion konsantrasyonu yaklaşık %10-15 azalmıştır. Henüz sisteme hava verilmemiş olan bu zaman diliminde gerçekleşen bu durum bu sırada gerçekleşen hidroliz ve reaktörün içerisinde bulunan havanın içindeki oksijen ile gerçekleşen oksidasyondan kaynaklandığı söylenebilir, literatürde benzer durumlar bu iki mekanizma ile açıklanmıştır [118].

3.1.2.3. pH'ın etkisi

pH oksidasyon reaksiyonları üzerinde yadsınamaz etkiye sahip diğer bir faktördür. Sonuçlar incelendiğinde azalan pH 'ın malathion giderim verimini arttırdığı görülmektedir. Basınç, sıcaklık, reaksiyon süresinin aynı olduğu sadece pH değişkeninin farklı olduğu deneylerde (1 ve 24; 2 ve 17; 3 ve 4; 5 ve 29; 22 ve 28 vb.) malathion degradasyonunun düşük pH'larda daha yüksek oranda gerçekleştiğini göstermektedir. Örnek olarak deney 2 ve 17 karşılaştırıldığında aynı koşullarda

gerçekleştirilen deneylerden pH 3 sonucu giderim verimi %26,77 iken, pH 7 de giderim verimi %11,82 olarak kaydedilmiştir.

Diğer yandan sonuçlar incelendiğinde dikkat çeken diğer bir husus pH'ın, düşük giderim verimi sağlayan deney şartlarındaki etkisinin belirgin şekilde düşük olmasıdır. Yani düşük giderim verimlerinde sonucu iyileştirme adına belirgin olumlu bir etki yaratmamıştır (1 ve 24; 22 ve 28). Tüm bu nedenlerin yanında çözeltide pH ayarlamasının; yüksek kimyasal maliyeti, operasyon kontrolü zorunluluğu ve atıksu deşarj limitleri de göz önünde bulundurulduğunda ancak iyi bir değerlendirme yapılarak büyük ölçekli sistemlerde uygulanması gerektiği düşünülmektedir.



Şekil 3.5. pH, sıcaklık, malathion giderim verimi arasındaki ilişkinin grafiği

3.1.3. Non-katalitik IHO için optimizasyon sonuçları

Optimizasyon prosesi bağımlı ve bağımsız değişkenlerin minimizasyonunu ve maksimizasyonunu kapsar. Öncelikle her bir değişkenin cevap üzerindeki etkisini uygun bir model ile kurulur (Denklem 3.2). Ardından amacımıza uygun olarak reaksiyon şartları belirtilir. Çalışmamızda optimizasyon amacıyla arıtım verimi maksimize edilerek pH dışındaki diğer reaksiyon şartlarını minimize edilmiş, pH uygulandığı aralıkta seçilmiştir (Tablo 3.4). Amaçlar kapsamında optimum giderim

verimini (%97,8) sağlayan reaksiyon şartları 20 bar, 116°C, 96dk. ve pH 5 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.4. Non-katalitik IHO prosesi için optimizasyon kısıtları ve sonuçları

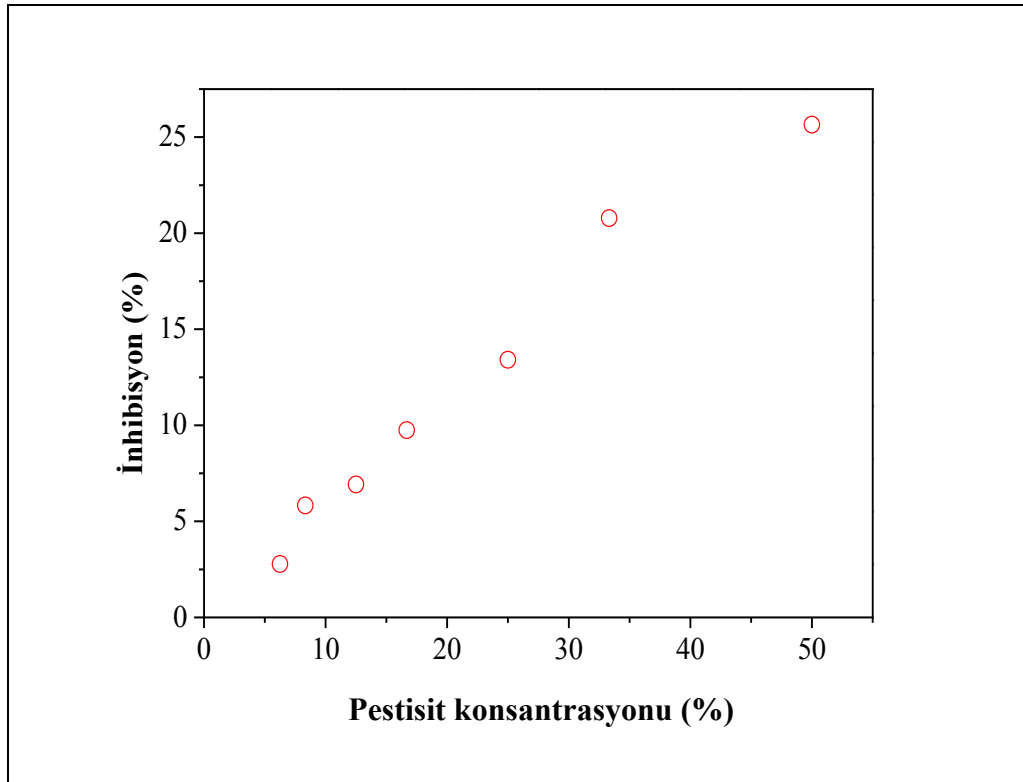
Adı	Hedef	Limit		Ağırlık		Önem	Sonuç
		Düşük	Yüksek	Düşük	Yüksek		
Basınç (Bar)	minimize	20	40	1	1	3	20
Sıcaklık (°C)	minimize	60	120	1	1	3	116
Zaman (dk)	minimize	0	120	1	1	3	96
pH	aralıkta	5	7	1	1	3	5
Giderim verimi (%)	maksimize	10,56	100	5	1	5	97,8

3.1.4. Non-Katalitik IHO için toksisite sonuçları

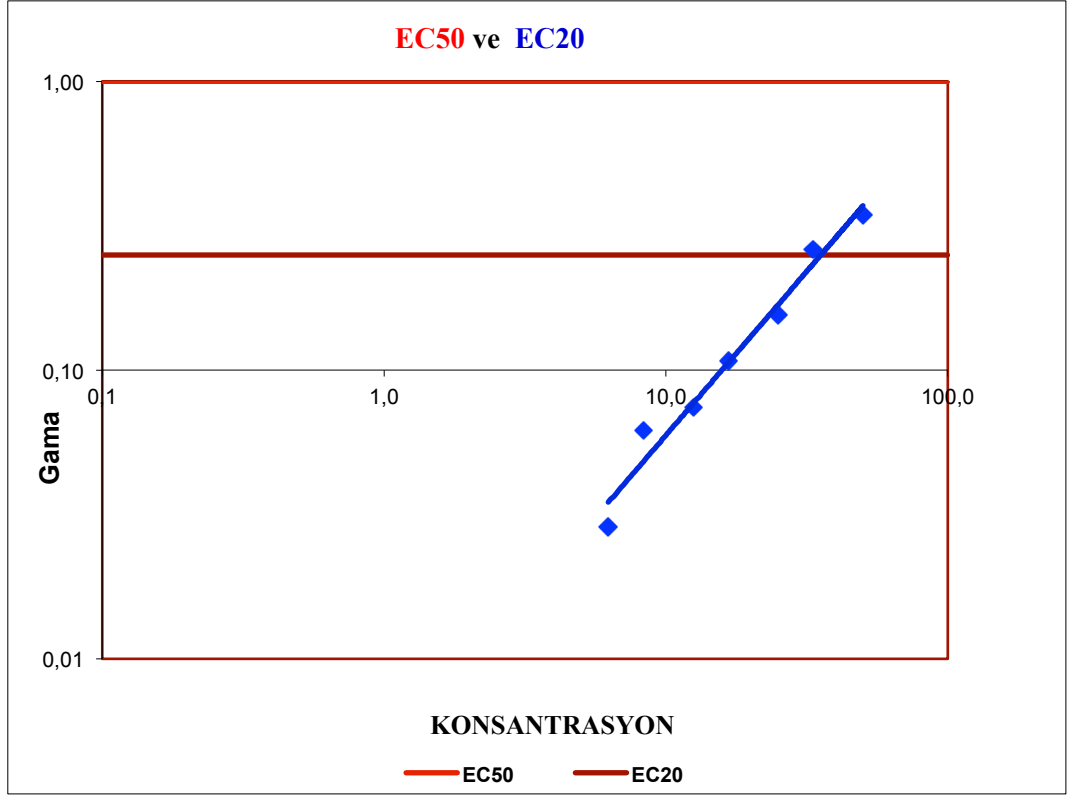
Optimizasyon sonucu elde edilen deneysel şartların uygulandığı numunede deney öncesi ve deney sonrası numunelere toksisite analizi uygulanmıştır. Deneylerde kullanılan 20ppm'lik malathion konsantrasyonuna sahip sentetik atık suyun EC₂₀ değeri %35,40 olarak ölçülmüştür. Malathion çözeltisine ait (20mg/l),arıtma öncesi, EC₅₀ ve EC₂₀ verilerinin hesaplanmasında kullanılan veriler Tablo 3.5'te verilmiştir. Tablo 3.6. ise optimum şartlarda (pH 5, 20 bar basınç, 116°C, ve 96dk.) non-katalitik olarak arıtılmış numunede EC₅₀ ve EC₂₀ verilerinin hesaplanmasında kullanılan verileri içermektedir. Bu numune için EC₂₀ değeri %0 olarak ölçülmüştür. Aynı numunede malathion arıtımı %97 gerçekleşmiştir. Şekil 3.6 (arıtım öncesi) ve 3.8 (arıtım sonrası) bu iki numuneye ait konsantrasyona bağlı inhibisyon değerleri arasındaki farkı belirgin bir şekilde göstermektedir. Şekil 3.7 (arıtım öncesi) ve 3.9 (arıtım sonrası) bu iki numuneye ait toksisite deneyi sonuç grafikleridir.

Tablo 3.5. Malathion çözeltisine ait (20mg/l),arıtma öncesi, EC 50 ve EC 20 verilerinin hesaplanmasında kullanılan veriler

Konsantrasyon	%İnhibisyon	Gama	log C	log Gama	Standart Sapma
50,00	25,65	0,345	1,699	-0,462	0,311
33,33	20,78	0,262	1,523	-0,581	0,864
25,00	13,41	0,155	1,398	-0,810	0,072
16,67	9,75	0,108	1,222	-0,967	0,037
12,50	6,92	0,074	1,097	-1,129	0,479
8,33	5,83	0,062	0,921	-1,209	0,880
6,25	2,78	0,029	0,796	-1,544	0,342



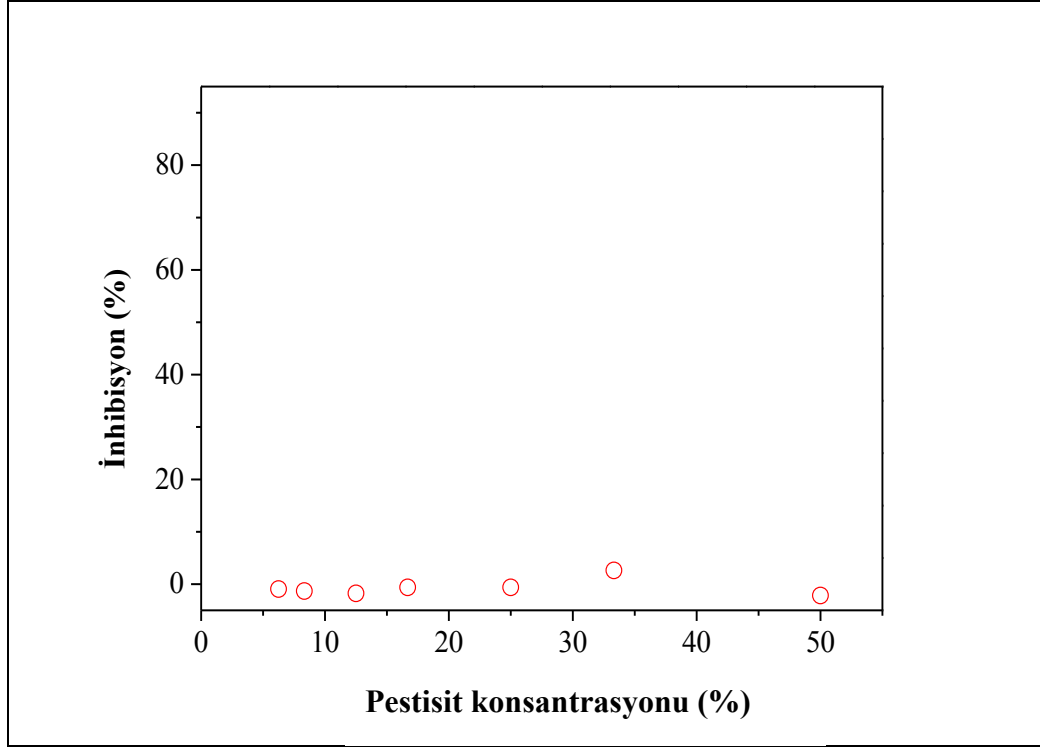
Şekil 3.6. Malathion çözeltisine ait (20mg/l), arıtma öncesi, pestisit konsantrasyonuna bağlı inhibisyon faktörü



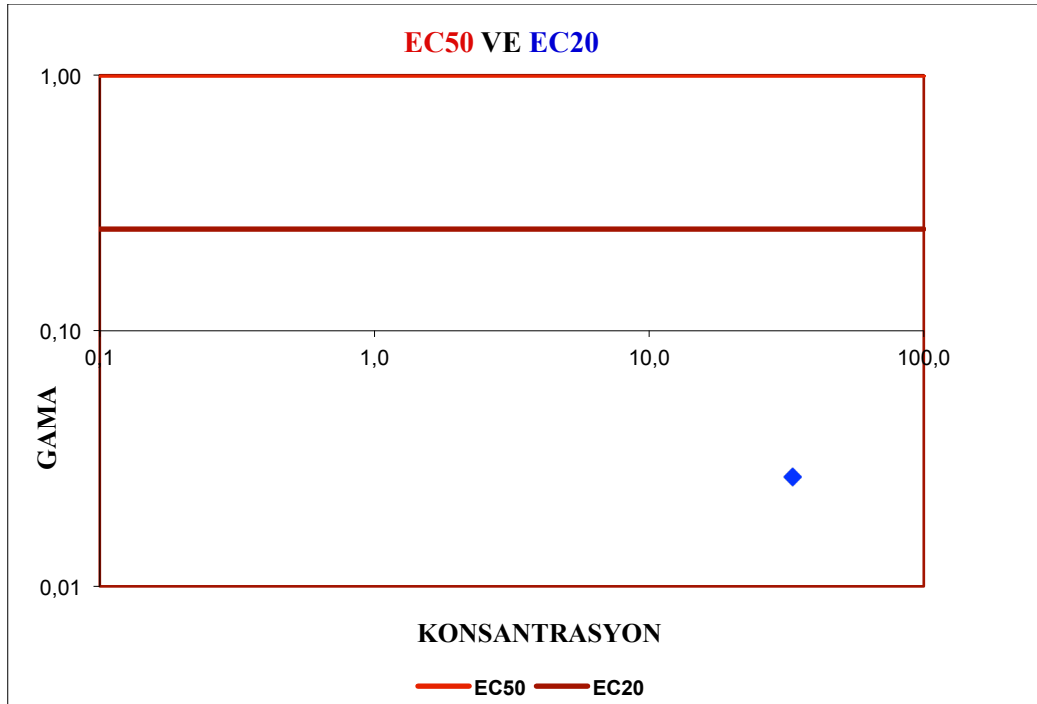
Şekil 3.7. Malathion çözeltisine ait (20mg/l), analiz öncesi, toksisite deneyi sonuç grafiği

Tablo 3.6. Optimum şartlarda non-katalitik olarak arıtılmış numunede EC₅₀ ve EC₂₀ hesaplanmasında kullanılan veriler

Konsantrasyon	%İnhibisyon	Gama	log C	log Gama	Standart Sapma
50,00	-2,18	-0,021	1,699	-	1,813
33,33	2,61	0,027	1,523	-1,573	0,040
25,00	-0,63	-0,006	1,398	-	0,071
16,67	-0,63	-0,006	1,222	-	1,074
12,50	-1,78	-0,017	1,097	-	0,539
8,33	-1,31	-0,013	0,921	-	0,681
6,25	-0,93	-0,009	0,796	-	1,116



Şekil 3.8. Optimum şartlarda non-katalitik olarak arıtılmış numunede pestisit konsantrasyonuna bağlı inhibisyon faktörü



Şekil 3.9. Optimum şartlarda arıtılmış numuneye ait toksisite deneyi sonuç grafiği

3.1.5. Non-katalitik IHO'nun yan ürün analizleri

IHO metodunda büyük organik moleküller daha küçük yapıları ara ürünlere okside olur yada daha ileri bir oksidasyon kademesine doğru ilerleyerek asetik asit, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüşürler. Optimizasyon yöntemiyle elde edilen optimum reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen deneye ait numuneler GC-MS'te reaksiyon öncesi ve sonrası numuneler TIC (Toplam İyon Kromatografisi) olarak analiz edilerek sonuçlar Agilent Spektral Kütüphanesinden faydalanılarak yorumlanmıştır. Buna göre izlenen ürünler arasından yüksek (>%90) spektral uygunluk gösteren ürünler arasından malathionun oksidasyon yan ürünü olarak, arıtım öncesi numunede bulunmayan, malathion-o-analog, 2-methoxykarbonil-1-methylvinil dimethyl fosfat (C₇H₁₃O₆P) ve dimethipin (C₆H₁₀O₄S₂) saptanmıştır.

3.1.6. Non-katalitik IHO reaksiyon kinetiği ve termodinamik hesaplamalar

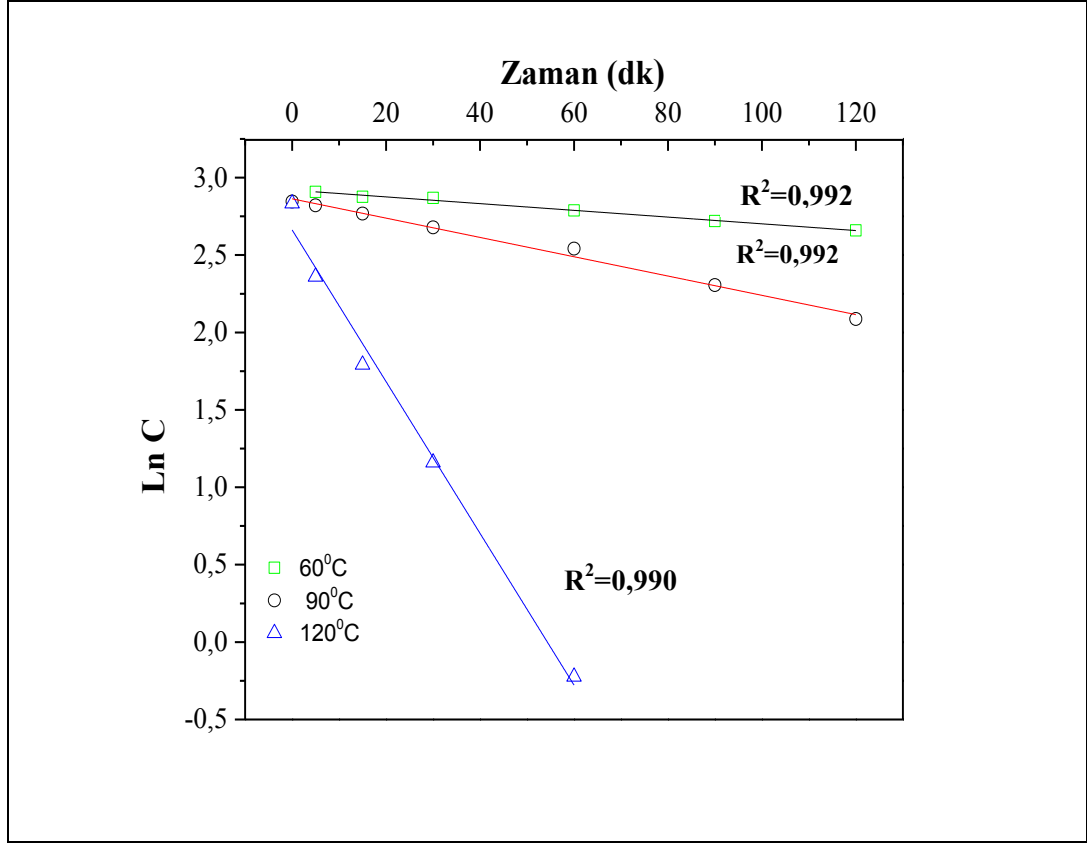
Katalitik olmayan ıslak hava oksidasyonunda reaksiyon kinetiği özel bileşiklerin ya da genel parametrelerin genel kabul görmüş basit kimyasal oksidasyon denklemlerine bağlı olarak çıkarılır.

Yapılan çalışmalar kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak reaksiyonların 1. derece olduğunu, oksijen içinse 0 ile 1 arası olduğunu göstermektedir [16].

Bu reaksiyonun kinetiğinin araştırılması amacı ile deneysel olarak elde edilen veriler kinetik hesaplamalarda kullanılan çeşitli reaksiyon derecelerine ait çizelgelere uygulanmıştır. Bu uygulamalar arasından en yüksek dorusallığa 1. derece reaksiyona ait grafikte ulaşılmış ve reaksiyonun 1. Derece olduğu saptanmıştır.

Malathionun non-katalitik ıslak oksidasyonu üç farklı sıcaklıkta (60°C, 90°C ve 120°C) çalışılarak zamana karşı malathion konsantrasyonunun logaritmasının grafiğe geçilmesi ile elde edilen doğrular Şekil 3.10'da verilmiştir.

Elde edilen doğruları denklemlerinden 60°C, 90°C ve 120°C için k₁, k₂, k₃, değerleri sırasıyla 0,002/dk., 0,006/dk., 0,046/ dk. olarak bulunmuştur.

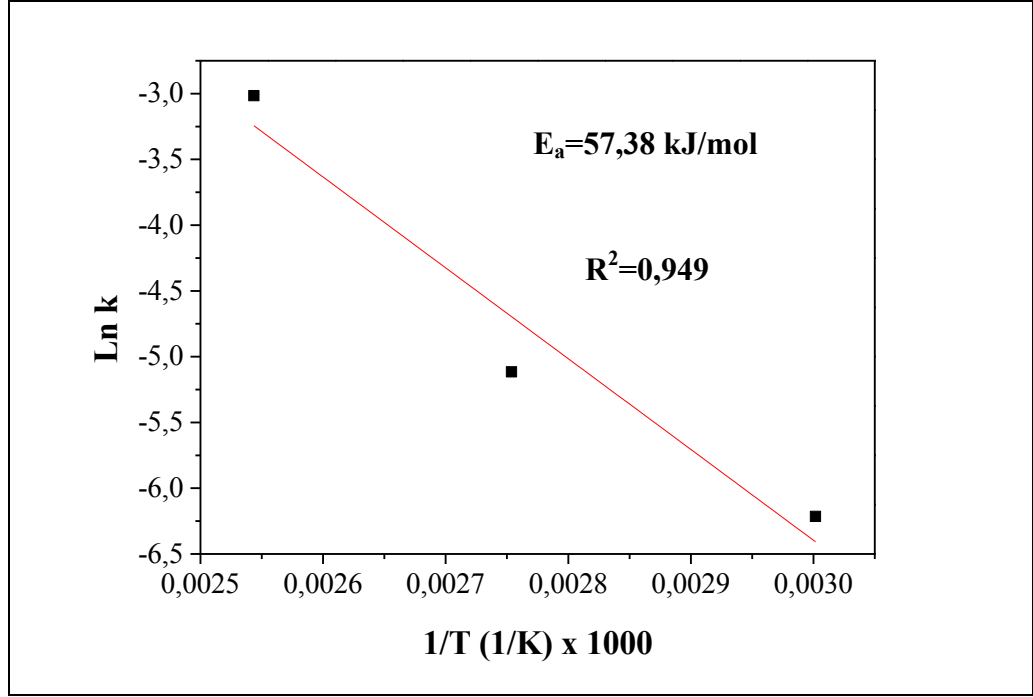


Şekil 3.10. Non-katalitik IHO için zamana karşı ln C grafiği

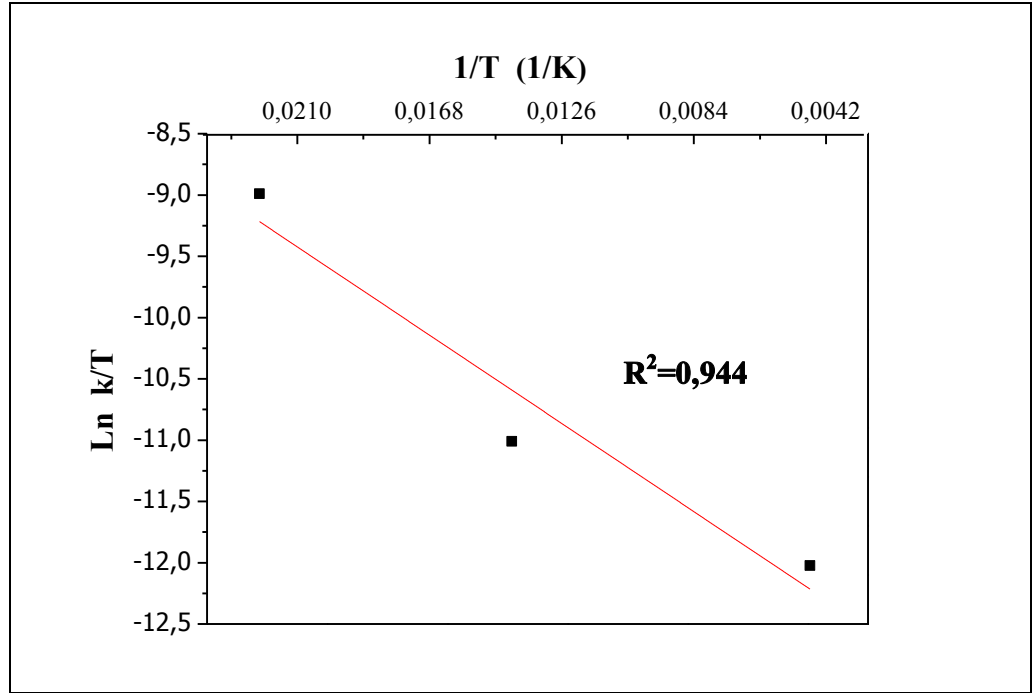
2. bölüm’de 2.8 başlığı altında vurgulandığı üzere $1/T$ ’ye karşılık $\ln k$ grafiğe geçilirse, eğimi $\frac{-E_a}{R}$ ve kesişimi $\ln A$ olan bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Çalışmamızda uygulanan üç farklı sıcaklık değerine ait 1. dereceden hız sabitlerinin bulunması amacıyla $1/T$ ’ye karşı $\ln k$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun ($R^2=0,95$) denklemi kullanılarak malathionun non-katalitik ıslak oksidasyonu için E_a değeri 57,38 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.11)

Termodinamik ifadelerin hesaplanması amacı ile 2.8 başlığı altında verilen eşitlikler uygulanmıştır. Bu amaçla, kinetik hesaplamalarda üç farklı sıcaklık değeri için bulunan hız katsayıları kullanılarak, $\frac{1}{T}$ ’ye karşı $\ln \frac{k}{T}$ nin çizdirilmesi sonucu elde edilen grafik Şekil 3.12’de verilmiştir ($R^2=0,944$).

Denklem (2.19a)’da daha önce verildiği üzere grafiğe ait eğim ve y ekseninin kesim noktalarından faydalanılarak reaksiyona ait ΔS^{++} ve ΔH^{++} hesaplanabilir.



Şekil 3.11. Non-katalitik IHO için 1/T' ye karşılık ln k'nın grafiği



Şekil 3.12. Non-katalitik IHO için 1/T ye karşı Ln k/T'nin grafiği

Bu grafiğin eğimi $\frac{-\Delta H}{R}$, Y eksenini kestiği nokta $\frac{\Delta S^{++}}{R} + \ln \frac{k_B}{h}$ olur. ΔS^{++} ve ΔH^{++} değerlerinin hesaplanmasının ardından bu veriler Denklem (2.17) eşitliğinde

yerine konarak uygulanan üç sıcaklık değeri olan 60°C, 90°C ve 120°C için ΔG^{++} 'ler bulunmuştur. Sistemin entalpi, entropi ve serbest enerji değişim değerleri toplu olarak Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7. Non-katalitik prosese ait termodinamik parametreler

ΔH^{++} (kJ/mol)	ΔS^{++} (j/mol.K)	ΔG^{++} (kJ/mol)		
		60°C	90°C	120°C
54,394	-135,68	99,59	103,66	107,74

3.2. Katalitik Islak Oksidasyon ile Malathion Arıtımı Deneyi

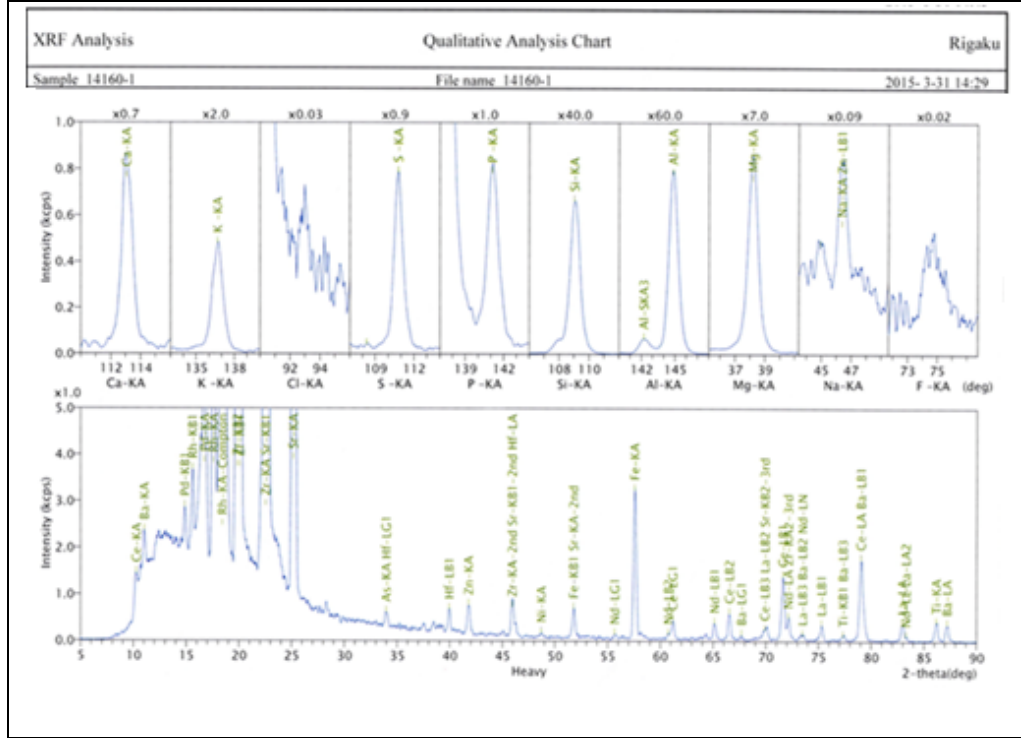
Katalitik IHO işlemi için 400 ml sentetik olarak hazırlanmış malathion çözeltisi (20ppm), reaktöre konduktan sonra istenen miktarda katalizör ilave edilmiş, reaktör istenilen sıcaklığa kadar ısıtılmış, numunedeki malathionun tam oksidasyonu için gereken miktarda kuru hava sağlamak üzere daha önceden belirlenmiş basınç değerlerine sahip kuru hava reaktöre verilmiştir. Bu nokta reaksiyonun başlangıç anı olarak kabul edilmiş ve karıştırma işlemi başlatılmıştır [112]. Bu andan itibaren istenen aralıklarla sistemden numune alınmış, alınan numuneler HPLC analizlerine kadar buzdolabında saklanmıştır.

3.2.1. Katalizörün karakterizasyonu

BET analizi sonuçlarına göre, YKT'nin spesifik yüzey alanı değeri 4,0045 m²/g olup por çapı 19,48644nm'dir. Ancak katalitik aktivite sadece spesifik yüzey alanına ve yapısal özelliklere bakılarak açıklanamaz. Yüzeylerin uğradığı değişimler bir bütün olarak değerlendirilmelidir [119].

Daha önce de belirtildiği gibi katalitik ıslak oksidasyon deneylerinde kullanılan YKT'nin karakterizasyonu XRF ve XRD ile yapılmıştır. YKT numunesine ait XRF spektrumu Şekil 3.13'te verilmiş olup bu malzemeyi oluşturan bileşenlerin türleri ve yüzdelik oranları Tablo 3.8'de belirtilmiştir. Bu sonuçlara göre katalitik ıslak oksidasyon reaksiyonunda katalizörün katalitik etkisinde en önemli rolü oynayan ve

değerli metaller olan Ce ve Pd'un tüm diğer bileşenler içerisindeki oranı ağırlıkça sırasıyla %7 ve %1,07 aralığında ölçülmüştür.

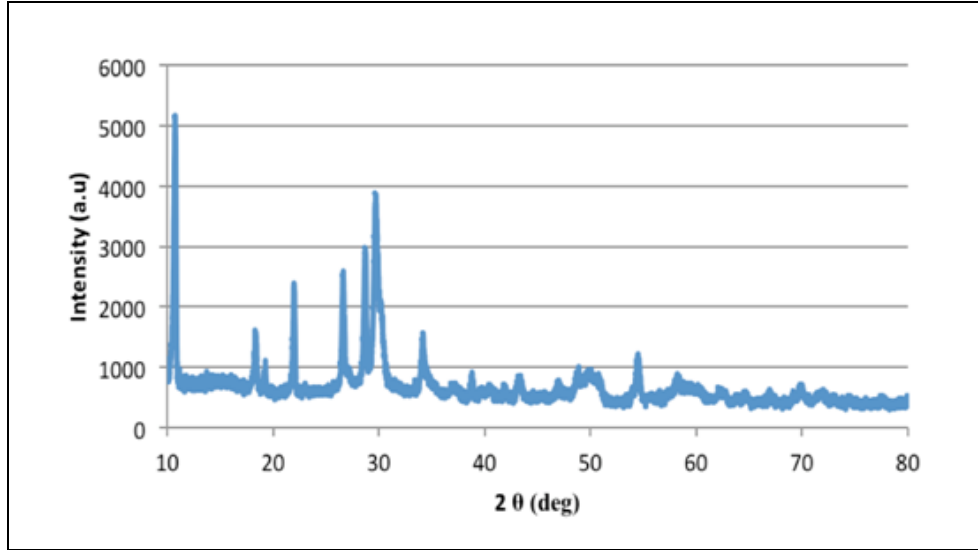


Şekil 3.13. YKT'ye ait X-Ray Fluorescence (XRF) spektrumu

Tablo 3.8. XRF analizine göre YKT'nin içeriğinde bulunan metaller

No	Bileşen	Ağırlık %	No	Bileşem	Ağırlık %
1	Al	30	10	Nd	1,14
2	Si	26	11	Pd	1,07
3	Zr	14,5	12	Ti	0,785
4	Mg	7,85	13	K	0,585
5	Ce	7,12	14	S	0,436
6	Sr	3,33	15	Ca	0,373
7	Ba	2,30	16	P	0,353
8	La	2,02	17	Hf	0,314
9	Fe	1,49	18	Zn	0,106

XRD Spektrumuna göre ise (PDF No: 01-070-6381), YKT, Indiallit ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) isimli, magnezyum, alüminyum, silisyum içeren kompozit mineralin karakteristik piklerini vermektedir. Malzeme içinde Pd kristallerinin nano yapıda bulunması ve indiallit yüzeyinde üniform dağılma göstermesi bu metalin XRD analizinde görülememesine yol açmıştır. YKT'ye ait XRD spektrumu Şekil 3.14'te verilmiştir.

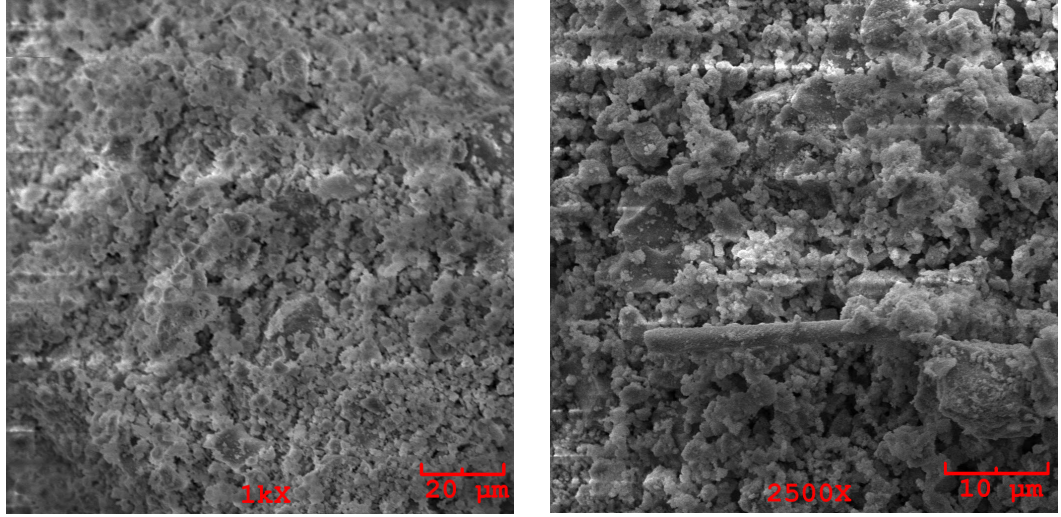


Şekil 3.14. YKT'ye ait XRD spektrumu

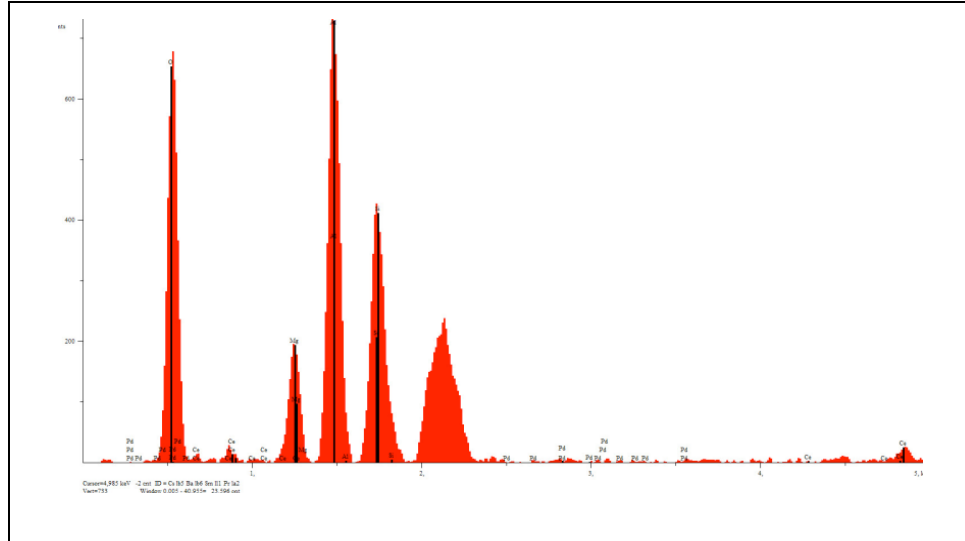
Morfolojik olarak malzemeyi incelemek üzere katalitik ıslak oksidasyon reaksiyonundan önce ve sonra alınan YKT örneklerinin SEM görüntüleri alınmıştır.

YKT'ye ait farklı boyutlarda SEM görüntüleri Şekil 3.15'de ve bu görüntülere ait spektrumlardan elde edilen metal içeriğini gösteren grafik Şekil 3.16'da verilmiştir. Şekil 3.17 SEM spektrumundan elde edilen metal bileşenlerin oranlarını göstermektedir.

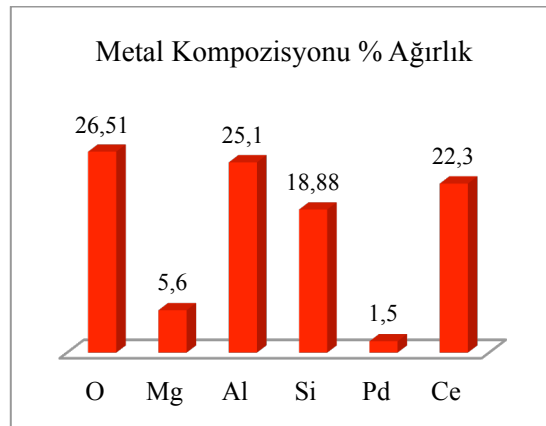
Şekil 3.15'den görüldüğü gibi YKT'nin yapısında farklı boyut ve şekillerde, çubuksu yapıya sahip küçük partiküller bulunmaktadır. Ayrıca yer yer plaka tipi yapılar da mevcut olup bazılarının yüzeyleri düzgün ve parlak görünümündedir. SEM spektrumlarında varlığı belirlenen Mg, Si, Al gibi metaller yanında değerli metal olan Pd ve Ce saptanmıştır. İndialit bileşimine ilave olarak Pd ve Ce varlığı XRF sonuçlarıyla uyum göstermektedir.



Şekil 3.15. Arıtım öncesi YKT'ye ait SEM görüntüleri

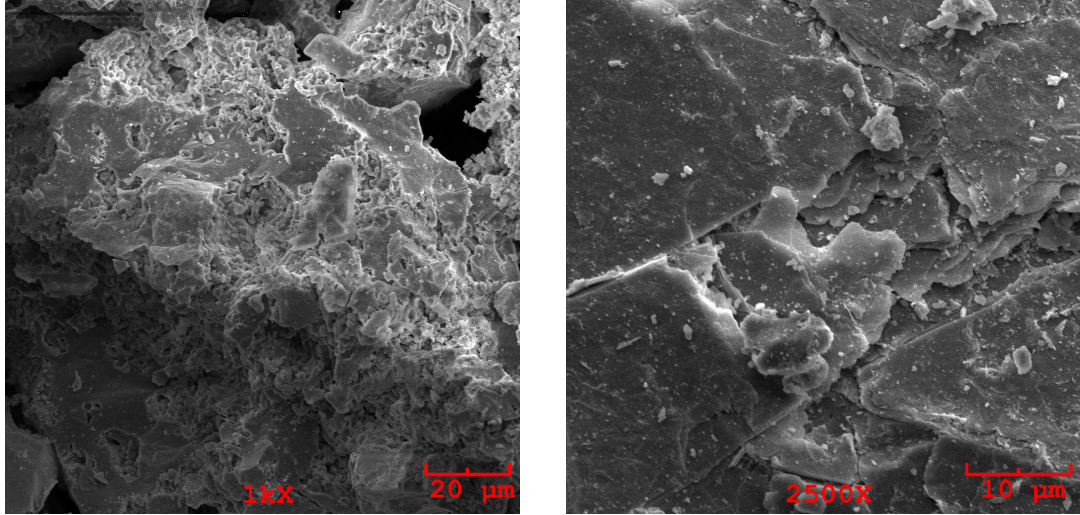


Şekil 3.16. Arıtım öncesi YKT'ye ait SEM Spektrumu

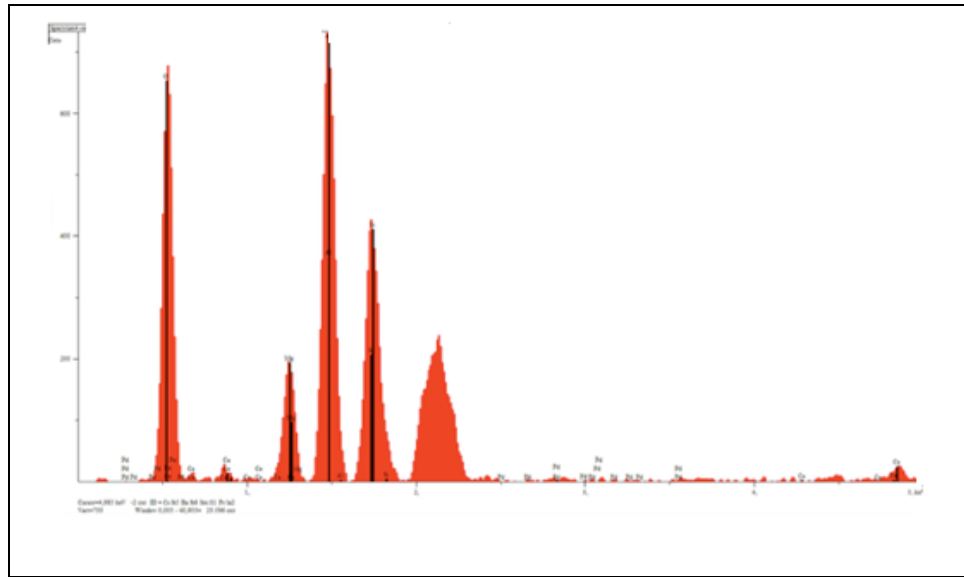


Şekil 3.17. Arıtım öncesi SEM ile saptanan spektrumu metal türleri

Şekil 3.18 (arıtım sonrası SEM görüntüleri) incelendiğinde arıtım işleminden sonra küçük partiküller kaybolarak düzgün yüzeyler artmış ve daha öce ayrık olarak gözlenen plaka tipleri katmanlaşmıştır. Bu durum YKT'nin katalizör görevi gördüğünü göstermektedir.



Şekil 3.18. Katalitik IHO sonrası YKT'ye ait SEM görüntüleri

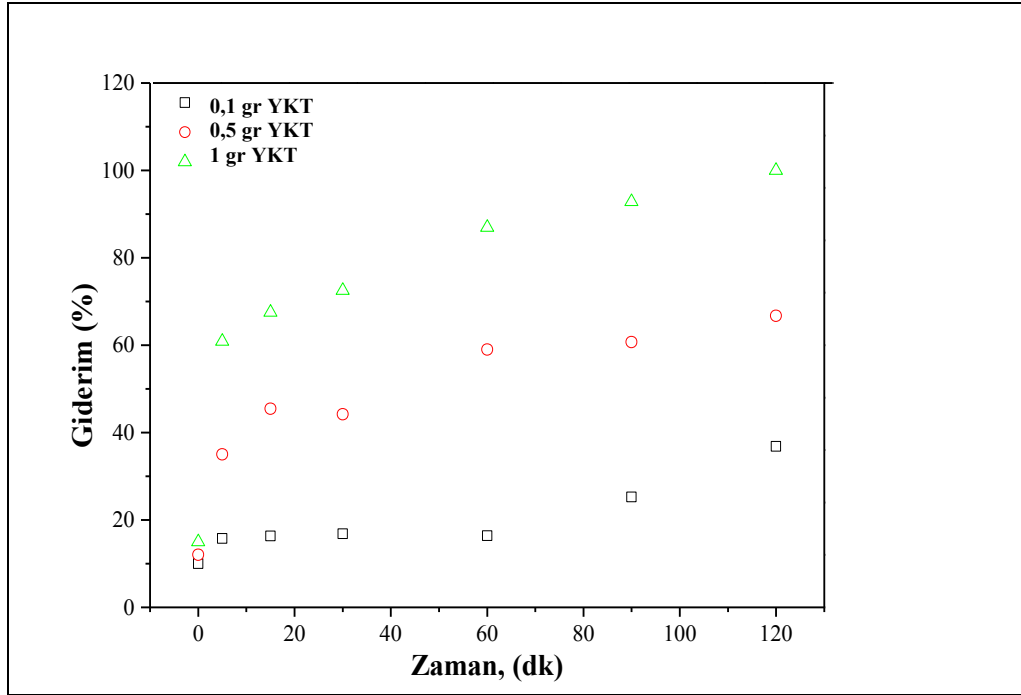


Şekil 3.19. Arıtım sonrası YKT' ye ait SEM spektrumu

3.2.2. Katalizör kullanımının IHO reaksiyonu üzerine etkisi

IHO sistemine katalizör olarak seçilen YKT'nin etkisinin araştırılması amacıyla katalizör varlığında ve katalizör kullanmaksızın bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Deneyler non-katalitik şartlarda ve 0,1, 0,5 ve 1 gr YKT

varlığında yapılmış YKT'nin malathion giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.



Şekil 3.20. YKT'nin değişen miktarlarının katalitik IHO'ya etkisi (90°C, 30 bar, pH 5,5)

Şekil 3.20 artan katalizör miktarının malathion giderim verimi üzerindeki etkisini açık bir şekilde göstermektedir. 1 gr katalizör kullanılması durumunda en yüksek verime ulaşılabildiği net olarak görülmektedir. Ancak çalışmamızda katalitik proses optimize edilirken katalizör olarak kullanılan atık katalitik konvertörün barındırdığı değerli metal bileşenleri ve bu bileşenlerin mevcut durumda dünya rezervinin tükenmek üzere olduğu gerçeğinden yola çıkılarak optimizasyon hedefi olarak minimum kullanımı öngörülmektedir. Katalizörün reaksiyon üzerindeki etkisi ve diğer reaksiyon şartları ile etkileşimi ayrıntılı olarak ilerleyen bölümde ele alınacaktır.

3.2.3. İstatistiksel analiz sonuçları

Tablo 3.9. katalitik ıslak oksidasyon modeli için seçilen proses faktörleri ve seviyelerini göstermektedir. Bu çalışmada uygun regresyon eşitliklerini bulmak amacıyla ikinci derece model uygulanmış ve varyans analizinden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar modelin yüksek R^2 değeri (0,941) ve

ayarlanmış R^2 (0,882) ye sahip olduğunu göstermektedir. Modele ait diğer istatistiksel hesaplara göre CV(varyans katsayısı) değeri, %18, AP (doğru kesinlik) değeri, 14,7 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.9. Katalitik ıslak oksidasyon için proses faktörleri ve seviyeleri

Faktör	Adı	Birimi	-1 Fiili	Orta	+1 Fiili
x_1	Basınç	bar	20	30	40
x_2	Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$	60	90	120
x_3	Zaman	dk.	0	60	120
x_4	Katalizör	gr.	0	0,5	1

Optimum koşulların tahmininde kullanılan ikinci dereceden eşitlik, non-katalitik proses için uygulanan eşitlik ile aynı olup daha önce Denklem (3.1) de verilmiştir;

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte; tahmin edilmeye çalışılan cevap y , korelasyon regresyon katsayıları β : kesişim β_0 , lineer ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$), etkileşim ($\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$) ve ikinci dereceden katsayılar ($\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$). k , deneyde optimize edilen faktörlerin sayısı, ε ise bağımsız hatadır.

Deneysel sonuçlar ile elde edilen ikinci dereceden model iyi bir uyum göstermiştir. Bu fonksiyona ait katsayılar Denklem (3.2) ile verilmiştir. Bu regresyon modeli basıncın (x_1), sıcaklığın (x_2), zamanın (x_3) ve katalizör miktarının (x_4) olarak kodlanan faktörlerin sonuç üzerindeki sinerjik etkisini araştırmak için uygulanmıştır. Faktörlerin önünde yer alan pozitif ve negatif işaretler sırasıyla faktörlerin birbiri üzerine olan pozitif etkileşimini yani sinerjik etkisini ve negatif etkiyi yani agonistik etkiyi ifade etmektedir. Bu durumda katalitik proseste tüm faktörlerin (bağımsız değişkenlerin); basınç, sıcaklık, zaman ve katalizör miktarının malathion giderim

verimi yani cevap fonksiyonu üzerinde olumlu etki yarattığı görülmektedir. Giderim verimi yüzdesi Denklem (3.2) ile aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$\begin{aligned} \text{Verim(\%)} = & 5868 + 3.60x_1 + 28,29x_2 + 24,14x_3 + 10,17x_4 - 6,61x_1x_2 \\ & + 1,99x_1x_3 + 1,59x_1x_4 + 13,80x_2x_3 - 2,92x_2x_4 + 15,68x_3x_4 - 2,04x_1^2 \\ & + 7,32x_2^2 - 15,60x_3^2 - 2,19x_4^2 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Tablo 3.10 ikinci dereceden modele ait ANOVA sonuçlarını vermektedir. x_1 , x_2 , x_3 , x_4 sırasıyla, basınç, sıcaklık, zaman ve katalizör değişkenleri için kullanılmıştır.

Modelin anlamlılık testi olan F testi değeri %95 güven aralığında olmak üzere 15,9 olarak hesaplanmıştır. Model terimleri bir olasılık testi olan P (Olasılık) Testi ile değerlendirilmiştir. 'Prob>F değerinin 0,0500'den küçük olması model terimlerinin anlamlılığını göstermektedir.

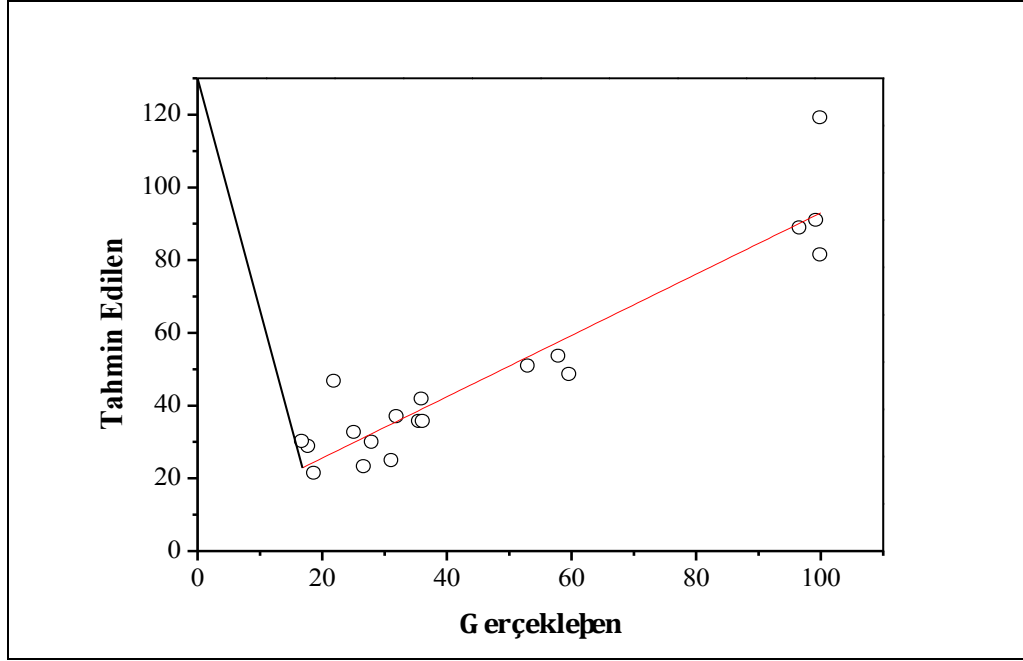
Her bir deney serisinin şartları uygulanarak elde edilen gerçek sonuçlar ve bu deney setine ait şartların modelde yerine konarak hesaplanması (Eşitlik 3.2) ile elde edilen tahmini sonuçlar Şekil 3.21'de verilmiştir. Görüldüğü üzere noktalar diyagonal çizgiye yaklaşık olarak gözlenmektedir. Bu durum modelin cevap tahminindeki başarısını göstermektedir.

İkinci doğrulama metodu olarak reaksiyon şartlarının değerleri modelde kullanılan aralıkların dışında seçilerek doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Model doğrulama amacıyla 4 adet deney yapılmış olup şartları, 1. deney için 30 bar, 110°C, 120 dk., 1gr. katalizör, 2. deney için 30 bar, 60°C, 60 dk., 0,5 gr katalizör, 3. deney için 30 bar, 70°C, 60 dk. 0,5 gr katalizör, 4. deney için 40 bar, 80°C, 60 dk., 1gr katalizör olarak seçilmiştir. Bu deneylerden elde edilen deneysel sonuçlar ile bu şartların matematiksel modelde yerine konması sonucu elde edilen sonuçların karşılaştırılmasını gösteren grafik Şekil 3.22'de verilmiştir. Görüldüğü üzere noktalar hesaplanan ve gerçekleşen giderim verimlerinin kesişiminden oluşan noktalar grafiğe ait diyagonal çizgiye yaklaşık olarak gözlenmektedir. Bu sonuç modelin cevap fonksiyonunu yeterli derecede temsil ettiği anlamına gelmektedir.

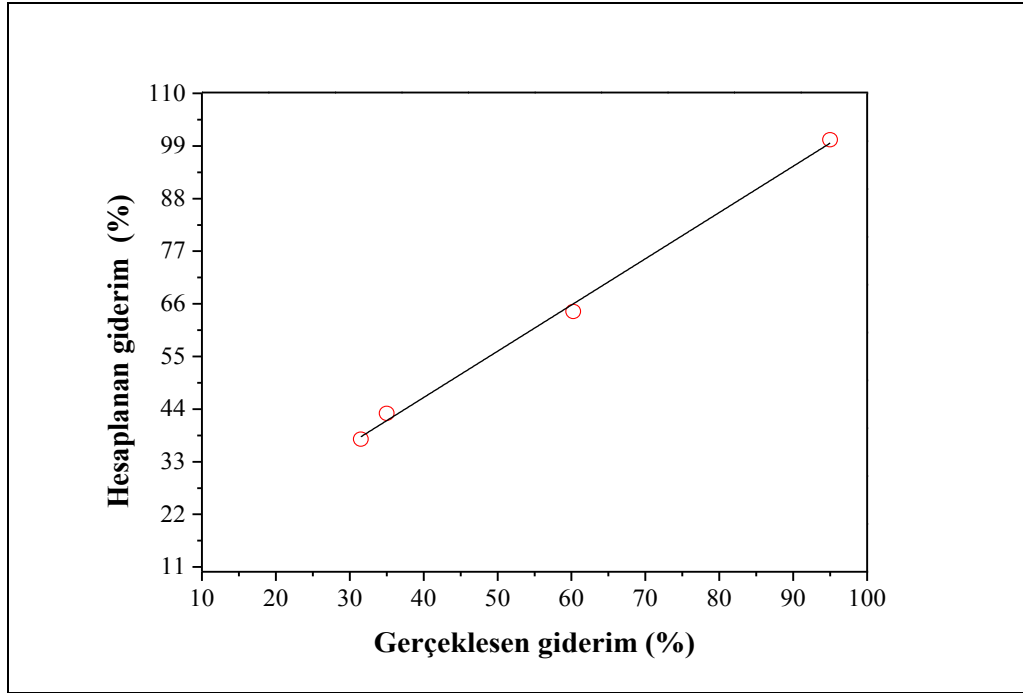
Tablo 3.10. Katalitik IHO için BBD modeli ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortanca kare	F Değeri	p-değeri Olasılık> F	
Model	22270,8	14	1590,8	1,9	< 0,0001	anlamlı
x_1	155,7	1	155,7	1,6	0,2320	
x_2	9603,9	1	9603,9	96,3	< 0,0001	
x_3	6993,4	1	6993,4	70,1	< 0,0001	
x_4	1241,8	1	1241,8	12,5	0,0033	
$x_1 \times x_2$	174,8	1	174,8	1,8	0,2068	
$x_1 \times x_3$	15,9	1	15,9	0,2	0,6959	
$x_1 \times x_4$	10,1	1	10,1	0,1	0,7552	
$x_2 \times x_3$	762,0	1	762,0	7,6	0,0152	
$x_2 \times x_4$	34,0	1	34,0	0,3	0,5683	
$x_3 \times x_4$	983,8	1	983,8	9,9	0,0072	
x_1^2	27,0	1	27,0	0,3	0,6112	
x_2^2	347,2	1	347,2	3,5	0,0832	
x_3^2	1578,7	1	1578,7	15,8	0,0014	
x_4^2	31,0	1	31,0	0,3	0,5861	
Kalıntı	1396,3	14	99,7			
Uyumsuzluk	1394,3	10	139,4	278,0	< 0,0001	anlamlı
Saf hata	2,0	4	0,5			
Kor. Toplam	23667,1	28				

Kor; Korelasyon



Şekil 3.21. Katalitik IHO için BBD modeli tahmin edilen ve gerçekleşen değerlerin karşılaştırılması



Şekil 3.22. Katalitik IHO için BBD modelinin doğrulaması

3.2.4. Katalitik IHO üzerine reaksiyon şartlarının etkisi

Bu çalışmaya ait dizayn Tablo 3.11’de verilmiştir. Deneysel faktörlerin verim üzerine etkisi ise 3 boyutlu yüzey çizimleri kullanılarak gösterilmiştir.

Tablo 3.11. Katalitik IHO için deneylerin deneysel dizaynı (BBD)

Deney No	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Zaman (min)	Katalizör Miktarı (gr)	Giderim Verimi (%)
1	30	90	120	1	100
2	30	90	60	0,5	58,97
3	30	60	0	0,5	17,52
4	30	120	60	0	100
5	30	90	60	0,5	58,98
6	40	90	0	0,5	18,74
7	30	60	60	0	26,77
8	30	90	60	0,5	58,98
9	20	60	60	0,5	20,56
10	30	90	60	0,5	57,41
11	30	90	0	0	19,02
12	40	60	60	0,5	47
13	30	90	60	0,5	59,04
14	20	120	60	0,5	100
15	40	90	60	1	64,68
16	40	120	60	0,5	100
17	30	60	60	1	38,44
18	40	90	120	0,5	72
19	20	90	0	0,5	19,05
20	20	90	60	0	36,53
21	30	120	120	0,5	100
22	30	90	120	0	36,87
23	20	90	60	1	56,79
24	30	60	120	0,5	36,27
25	30	120	0	0,5	26,04
26	30	120	60	1	100
27	40	90	60	0	38,07
28	20	90	120	0,5	64,34
29	30	90	0	1	19,42

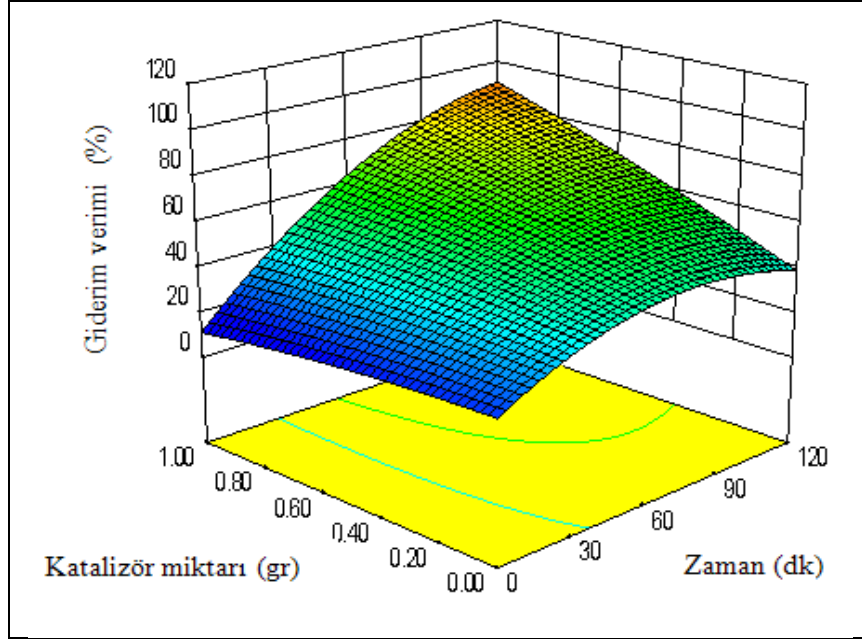
3.2.4.1. Katalizörün etkisi

Katalitik ıslak oksidasyon sistemlerinde kullanılan katalizör, organik maddelerin parçalanma reaksiyonunda giderim verimini, reaksiyonun hızını ve son ürün seçimini belirleyen temel etkidir. Aynı zamanda seçilen katalizörün aktivitesi ve kullanılan miktarı bu etkinin derecesini de belirler. Malathionun non-katalitik ıslak oksidasyonunda katalizörsüz gerçekleştirilen deneylerde malathionun yüksek giderim verimlerine ancak çok yüksek (120°C, reaksiyon süresi 60dk.) sıcaklık değerleri uygulandığında ulaşılabilmektedir (Deney no:4). Ayrıca Tablo 3.11'den görüldüğü üzere 1 nolu deney ve 22 nolu deney karşılaştırıldığında tüm reaksiyon koşulları aynıyken (30 bar, 90°C, 120 dk.) katalizörün olmadığı ve 1 gr katalizörün var olduğu deneylerin sonucunda giderim verimi sırasıyla %36,87 ile %100'dür. Benzer şekilde deney şartlarının sabit olduğu durumda 1 gr'lık katalizör ilavesi ile elde edilen verim deney 7 ve 17'de (30 bar, 60°C, 60 dk.) %18,41 den %38,44'e, 15 ve 27'de (40 bar, 90°C, 60 dk.) %25,21'den %64,68'e, 20 ve 23'de (40 bar, 90°C, 120 dk.) % 36,53 den %56,79'a yükselmiştir.

Bu sonuçlar açıkça göstermektedir ki non-katalitik iho malathion gideriminde bazı limitlere sahipken katalizör ilavesi oksidasyon reaksiyonunu geliştirmektedir. YKT'nin sahip olduğu bu etkinin ortaya çıkmasında en önemli rolün zaten iyi bir katalitik etkisi olduğu daha önce yapılan bilimsel çalışmalarla ortaya konmuş olan ve YKT içindeki oranı %1,07 olan Pd metalinden kaynaklandığı düşünülmektedir [87]. Katalizör miktarı ve giderim verimi arasındaki ilişki ise Şekil 3.23'de görüldüğü gibi olup artan katalizör miktarının giderim verimine olumlu etki yaptığını göstermektedir. Bu sonuç literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilmiş sonuçlar ile paralellik göstermektedir [120].

3.2.4.2. Sıcaklığın etkisi

Katalitik ıslak oksidasyon ve non-katalitik ıslak oksidasyon reaksiyon sıcaklığından yüksek ölçüde etkilenmektedir. Bu çalışmamızda sıcaklığın katalitik ıslak oksidasyon üzerine olan etkisi 60°C, 90°C, 120°C aralığında incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının yüksek olmasının giderim verimini oldukça arttırması beklenen bir sonuçtur.



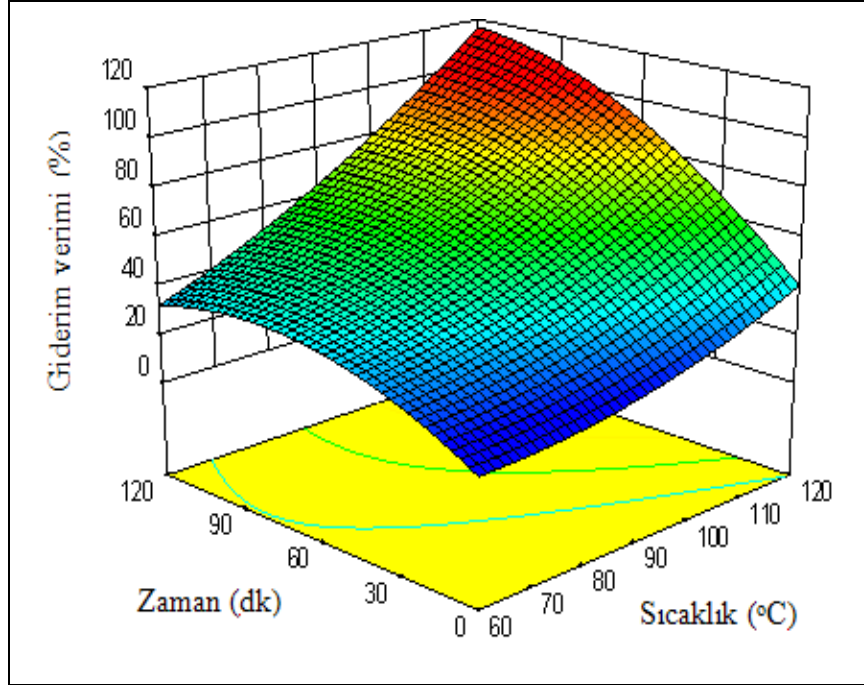
Şekil 3.23. Katalitik IHO'na katalizör miktarı ve sürenin etkisi grafiği

Tablo incelenip katalitik olan reaksiyonlar arasında bir karşılaştırma yapılır ise deney 9 ve 14'te diğer reaksiyon şartları (20 bar, 60 dk ve 0.5 gr katalizör varlığında) aynı iken sıcaklığın iki katına çıkması verimi %20,56'dan %100 seviyesine taşımıştır. Benzer sonuçlar deney 12, 16 (40 bar, 60 dk. 0.5gr katalizör) ve 21, 24 (30 bar, 120 dk ve 0.5 gr katalizör) için de geçerlidir. Bu gruptaki sonuçlar değerlendirildiğinde katalitik ıslak oksidasyonda da düşük sıcaklıkta sınırlı malathion parçalanması meydana gelirken yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen deneylerde diğer reaksiyon şartlarının da etkisi ile değişen oranlarda ancak düşük ısı deneylerine göre çok daha yüksek seviyelerde arıtım verimleri elde edilebilmiştir. Bu sonuçlar literatür tarafından da desteklenmektedir [76,120,121] ve Arrhenius kanunu ile açıklanmaktadır. Reaksiyon ısısı ve malathion giderim verimi arasındaki ilişki Şekil 3.24'de gösterilmiştir.

3.2.4.3. Basıncın etkisi

IHO'da etkili olduğu bilinen diğer bir reaksiyon koşulu ise sisteme uygulanan basınçtır. Sisteme uygulanan basınç, reaktöre gönderilen kuru hava içerisindeki O_2 'nin likit faza geçişini sağlar ve böylelikle likit fazın sahip olduğu çözünmüş oksijen seviyesi artar. Daha öncede ifade ettiğimiz üzere bu konsantrasyon artışı

organik maddelerin oksidasyonundan sorumlu türlerin ($O_2\bullet$, $HO_2\bullet$, vb.) oluşumunu hızlandırır ve miktarını artırır [113,116]. Islak oksidasyon sistemlerinin yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi dolayısı ile artan buharlaşma bir dezavantaj olmaktadır.

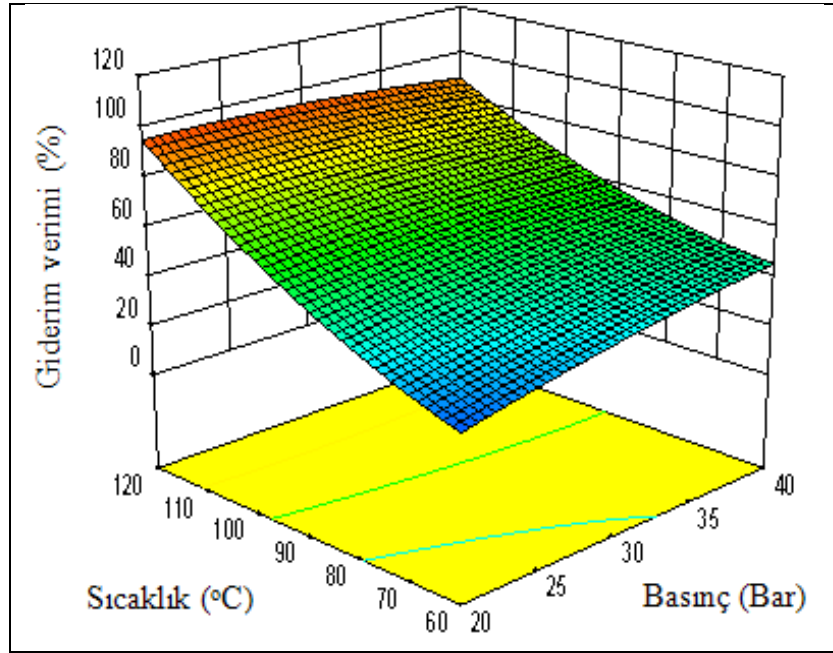


Şekil 3.24. Katalitik IHO'na süre ve sıcaklığın etkisi grafiği

Tablo 3.11 basınç değişkeninin IHO ile malathion giderim verimine olan etkisini anlamak için irdelenirse, non-katalitik deneyler olan 20 ve 27 nolu deneylerde diğer reaksiyon şartları sabitken ($90^{\circ}C$, 60 dk.) basıncın 20 bar'dan 40 bar'a çıkarılması sonucunda giderim veriminin %36,53'ten %38,07'ye çıktığı görülmektedir. Oysa katalitik ıslak oksidasyon deneyleri olan 9 ve 12 nolu deneylerde ($60^{\circ}C$, 60dk, 0,5 gr katalizör varlığında), 15 ve 23 nolu deneylerde ($90^{\circ}C$, 60dk, 1gr katalizör varlığında), 18 ve 28 nolu deneylerde ($90^{\circ}C$, 120dk., 0,5gr. katalizör varlığında) benzer şekilde basıncın 20 bar'dan 40 bar'a çıkarılması sonucunda giderim verimi çok daha yüksek oranda etkilenmiştir. Bu deneylerde giderim verimi sırasıyla %20,56'dan %47'ye, %56,79'dan %64,68'e, %64,34'ten %72' ye yükselmiştir. Bu sonuçlara genel olarak bakıldığında diğer reaksiyon şartlarına göre basıncın giderim verimi üzerine olan etkisi düşük gibi görülse de non-katalitik reaksiyona göre katalitik reaksiyon üzerinde basıncın etkisinin daha belirgin olması dikkat çekici bir durumdur. Bu durumun açıklaması olarak basıncın, malathion çözeltisini katalizörün Pd içeren

gözenekli yapısına girmeye zorlaması sayesinde metal ve malathion molekülleri için daha uygun bir temas alanı sağlaması gösterilebilir. Bu temas alanı sayesinde katalitik etki daha belirgin bir hal alarak reaksiyon verimi üzerinde olumlu bir yaratmış olabileceği düşünülmektedir. Artan basıncın katalitik ıslak oksidasyona olan olumlu etkisi literatür tarafından da vurgulanmıştır [57,120,122,123]. Basınç, sıcaklık ve giderim verimi arasındaki ilişki Şekil 3.25’de verilmiştir.

Tablo 3.11’de verilen tüm deneysel sonuçlar incelendiğinde katalitik IHO’nun zamana bağımlı olduğu görülür. Ancak non-katalitik IHO’dan farklı olarak malathionun tam parçalanması için gerekli süre sistemde katalizör varlığı, katalizörün miktarı ve sıcaklığın seviyesi ile ilişkilidir. 13 nolu deneyde, 30 bar basınç, 90°C sıcaklık ve 0,5 gr katalizör varlığında 60 dk. sonunda malathion giderim verimi %59,04 olarak saptanmıştır. Aynı basınç ve sıcaklık değerlerinde katalizörün olmadığı durumda 120 dk. sonucunda sadece %36,87 malathion degradasyonu başarılabilmektedir.



Şekil 3.25. Katalitik IHO’na sıcaklık ve basıncın etkisi grafiği

3.2.5. Katalitik IHO için optimizasyon sonuçları

Malathionun katalitik ıslak oksidasyonuna ait optimizasyon sisteminde değişkenlerin giderim verimi üzerindeki etkisi Denklem (3.2) şeklinde oluşturulmuştur.

Optimizasyon sisteminin amacı giderim veriminin maksimizasyonu ve diğer değişkenlerin minimizasyonu olarak belirlenmiştir. Bu amaçlara uygun olarak optimizasyon sonucu elde edilen deneysel koşullarda basınç 20 bar, sıcaklık 111,55°C, 0,41 gr katalizör ilavesi ve 77 dk.'lık reaksiyon süresi sonucu elde edilecek giderim verimi %88 olarak bulunmuştur (Tablo 3.12).

Tablo 3.12. Katalitik IHO'na ait optimizasyon kısıtları ve sonuçları

Adı	Amaç	Limit		Ağırlık		Önem	Sonuç
		Düşük	Yüksek	Düşük	Yüksek		
Basınç (Bar)	min.	20	40	1	1	1	20
Sıcaklık (°C)	min.	60	120	1	1	1	111
Zaman (dk)	min.	0	120	1	1	1	77
Katalizör miktarı (g)	* min.	0	1	1	1	1	0,41
Giderim verimi (%)	* maks.	10,56	100	5	1	5	88

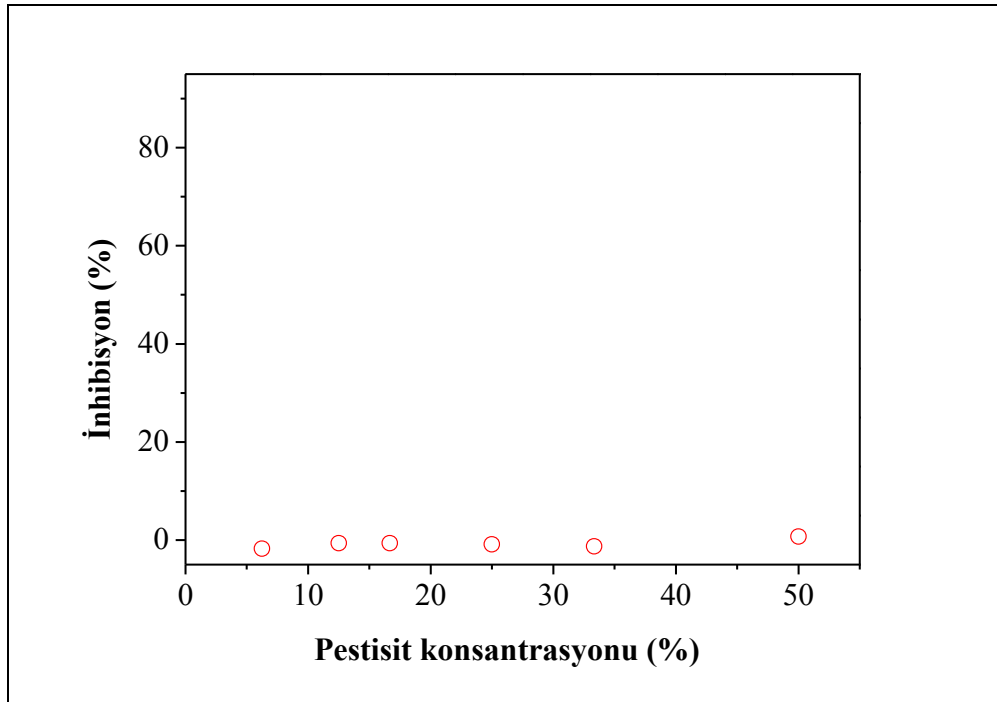
*min.;; minimum, maks.; maksimum

3.2.6. Katalitik IHO için toksisite sonuçları

Daha öncede belirtildiği gibi deneylerde kullanılan 20ppm'lik malathion konsantrasyonuna sahip sentetik atık suyun EC₂₀ değeri %35.40 olarak ölçülmüştür. Tablo 3.13 katalitik IHO'nun optimum reaksiyon koşullarında (20 bar basınç, 111,55°C, 0,41gr katalizör ilavesi ve 77dk.) arıtımından elde edilen numunede EC 50 ve EC 20 verilerinin hesaplanmasında kullanılan verileri içermektedir. Toksisite deneyleri sonucunda EC₂₀ değeri %0 olarak ölçülmüştür. Şekil 3.26 bu numunede syreltme oranına bağlı olarak ölçülen inhibisyon faktörünü vermektedir. Aynı numunede malathion arıtımı %91,7 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlara dayanarak malathionun katalitik IHO sonucunda tamamen toksik olmayan forma dönüştürülebildiği, oksidasyondan sonra malathiondan daha toksik olduğu bilinen yan ürünlerin çözeltide hiç kalmadığı veya var olan miktarlarının toksik etki yaratmaya yetecek kadar yüksek olmadığı çıkarımı yapılmıştır.

Tablo 3.13. Optimum şartlarda katalitik olarak artırılmış numunede EC 50 ve EC 20 verilerinin hesaplanmasında kullanılan veriler

Konsantrasyon	%İnhibisyon	Gama	log C	log Gama	Standart Sapma
50,00	0,71	0,007	1,699	-2,148	0,588
33,33	-1,28	-0,013	1,523	-	0,189
25,00	-0,86	-0,009	1,398	-	2,511
16,67	-0,64	-0,006	1,222	-	0,648
12,50	-0,67	-0,007	1,097	-	0,715
8,33	45,62	0,839	0,921	-0,076	64,844
6,25	-1,75	-0,017	0,796	-	0,759



Şekil 3.26. Malathion çözeltisinin (20mg/l) katalitik IHO sonrası pestisit konsantrasyonuna bağlı inhibisyon faktörü grafiği

3.2.7. Katalitik prosese ait yan ürün analizleri

Optimizasyon yöntemiyle elde edilen optimum reaksiyon koşullarında (20 bar basınç, 111,55°C, 0,41gr katalizör ilavesi ve 77 dk.) gerçekleştirilen deneye ait numunelerde GC-MS’te TIC metoduyla çalışılarak var yok analizi şeklinde madde belirlemesi yapılmıştır. Yan ürün analizinde saptanan her bir maddenin miktarının belirlenmesi ancak bu maddelere ait standarda sahip olmayı gerektirdiğinden bu çalışmada sadece var olan madde isimleri belirlenmiş niceliksel bir çalışma yapılamamıştır. Bu nedenle de sonuçların yorumlanması saptanan maddeler ve toksisite analiz sonuçlarının birlikte değerlendirilmesiyle yapılmıştır.

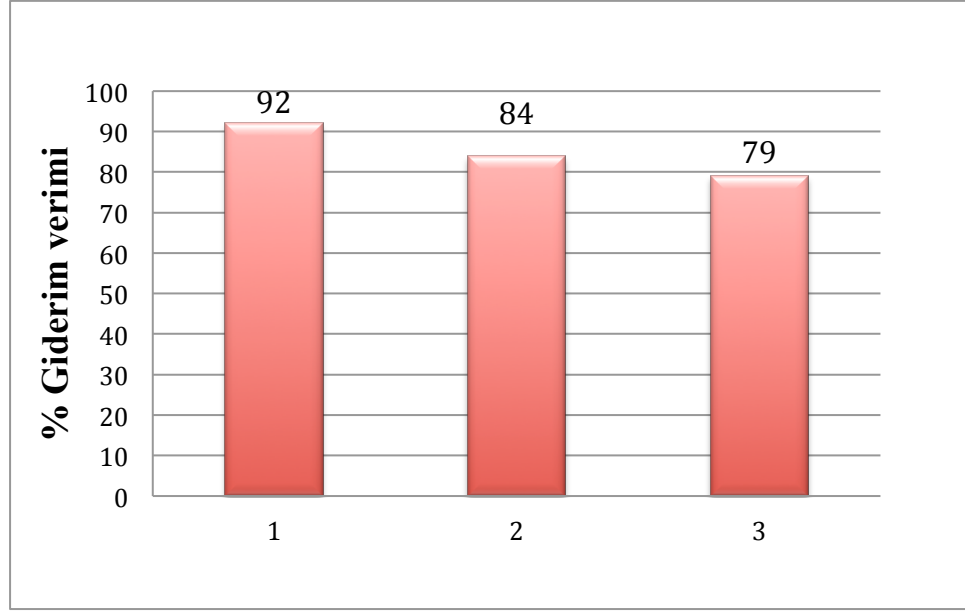
Yan ürün analizleri reaksiyon öncesi ve sonrası numunelerde yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre saf numunede rastlanmayan ancak arıtmadan sonra ortaya çıkan yan ürünler, malathion-o-analog ve 2-methoxykarbonil-1-methylvinil dimethyl fosfat dimethipin saptanmıştır. Bu sonuçlar non-katalitik proses ile benzerdir.

3.2.8. YKT’nin stabilitesinin araştırılması

Katalitik IHO deneyinde katalizör olarak kullanılan YKT, BBD modeli uygulanarak elde edilen optimum şartlarda (20 bar basınç, 111,55°C, 0,41gr katalizör ilavesi ve 77dk.) 3 tekrarlı olarak oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Her bir reaksiyonun ardından filtre kağıdı yardımı ile süzülerek sadece etüvde (105°C) kurutma işlemine tabi tutularak yeniden reaksiyona sokulmuş ve arıtma sonrası malathion giderim verimi ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.27 görüldüğü gibidir.

Grafikten de görüldüğü üzere ilk uygulama sonucu %92 olarak ölçülen giderim verimi aynı katalizörün kullanıldığı ikinci uygulamada %84’e ve üçüncü tekrarda %79’a düşmüştür. YKT’nin SEM görüntülerinde dikkat çeken reaksiyon öncesi ve sonrası farklılaşmalar aynı zamanda kısmen katalitik etkinin azalmasına sebep olmuştur.

İlk ve ikinci uygulama arasında gerçekleşen %8’lik farka rağmen ikinci ve üçüncü uygulama arasında %5 bir fark oluşması, tekrarların katalitik etkiyi azalttığı ancak bu azalmanın da azalan bir oranda seyrettiği fikrini vermektedir.



Şekil 3.27. YKT'nin 3 tekrarlı katalitik IHO deneyi sonuçları

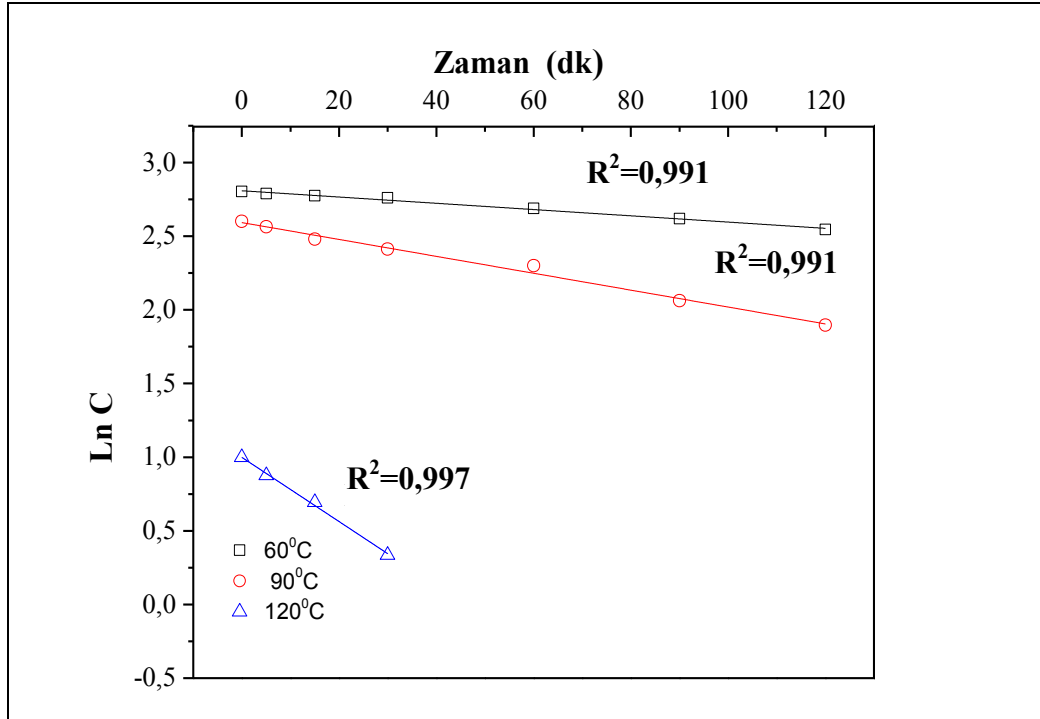
3.2.9. Katalitik IHO reaksiyon kinetiği ve termodinamik hesaplamalar

Malathionun katalitik ıslak oksidasyonu üç farklı sıcaklıkta (60°C, 90°C ve 120°C) çalışılarak malathion konsantrasyonunun logaritmasının zamana karşı grafiğe geçilmesi ile elde edilen doğrular Şekil 3.28'de verilmiştir.

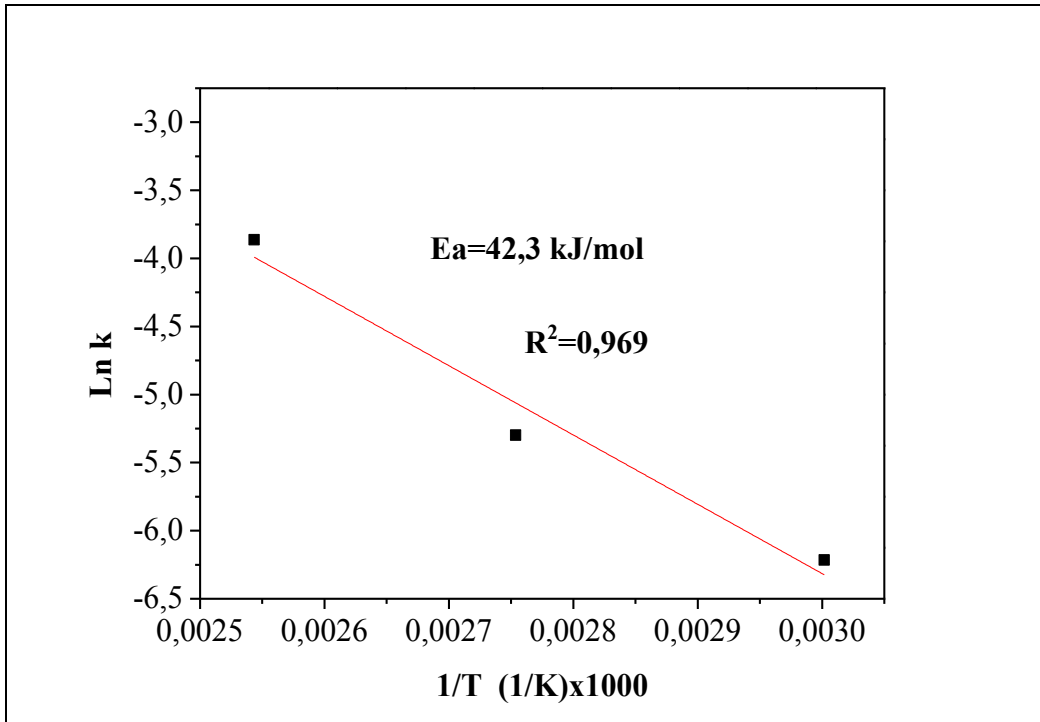
Elde edilen doğruların denklemlerinden 60°C, 90°C ve 120°C sıcaklık değerleri için k_1 , k_2 , k_3 , değerleri sırasıyla 0,0021/dk., 0,0057/dk., 0,0218/ dk. olarak bulunmuştur (Şekil 3.28).

Daha önce non-katalitik proseste olduğu gibi $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ grafiğe geçilirse, eğimi $-\frac{E_a}{R}$ ve kesişimi $\ln A$ olan bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Çalışmamızda uygulanan üç farklı sıcaklık değerine ait hız sabilerinin $1/T$ ye karşı $\ln k$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun ($R^2=0,969$) denklemi kullanılarak malathionun katalitik ıslak oksidasyonu için E_a değeri 42,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.29).

Malathionun YKT katalizörlüğünde gerçekleştirilen katalitik IHO prosesinde termodinamik ifadelerin hesaplanabilmesi için Eyring eşitliğinden faydalanılmıştır.

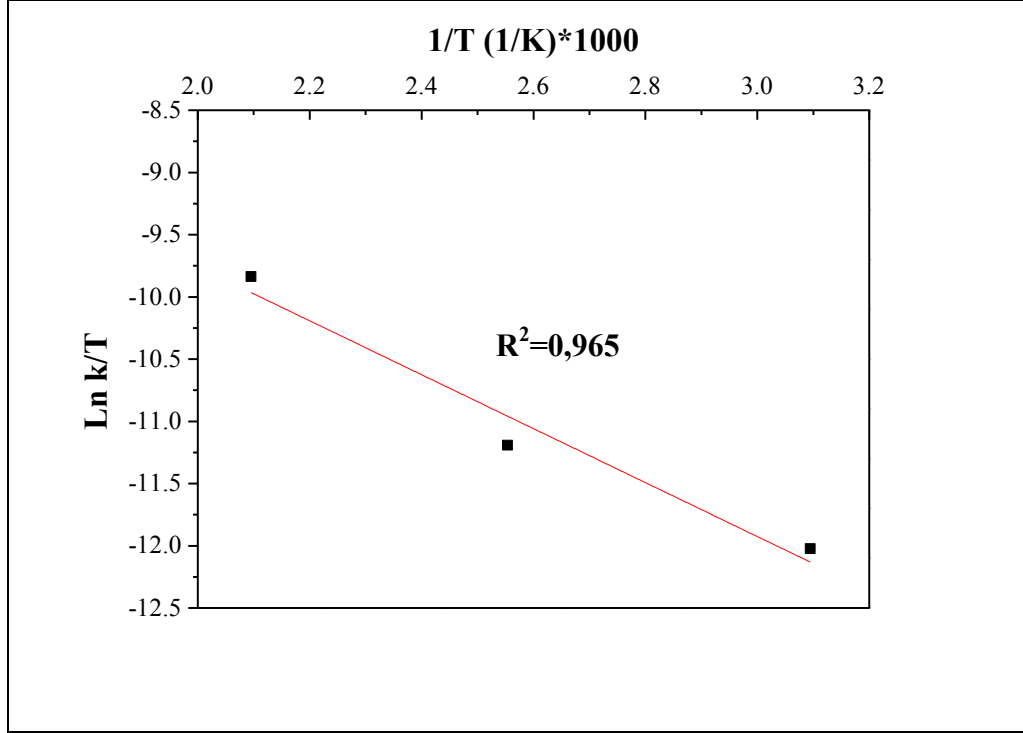


Şekil 3.28. Katalitik IHO için zamana karşı $\ln C$ grafiği



Şekil 3.29. Katalitik IHO için $1/T$ ' ye karşılık $\ln k$ 'nın grafiği

Daha önce kinetik hesaplamalarla üç farklı sıcaklık değeri için hesaplanmış olan hız katsayıları kullanılarak, $\ln \frac{k}{T}$ nin, $\frac{1}{T}$ ’ye karşı grafiğe geçilmesi ile elde edile grafik Şekil 3.30’da verilmiştir ($R^2=0,965$).



Şekil 3.30. Katalitik IHO için $1/T$ ye karşı $\ln k/T$ ’nin grafiği

Grafiğe ait eğim ve y ekseninin kesim noktalarından faydalanılarak reaksiyona ait ΔS^{++} ve ΔH^{++} hesaplanabilir. Bu grafiğin eğimi $\frac{-\Delta H}{R}$, Y eksenini kestiği nokta ise $\frac{\Delta S^{++}}{R} + \ln \frac{k_B}{h}$ olur. ΔS^{++} ve ΔH^{++} değerlerinin hesaplanmasının ardından bu veriler Denklem (2.17) eşitliğinde yerine konarak uygulanan üç sıcaklık değeri için ΔG^{++} ’ler bulunmuştur. Bulunan değerler Tablo 3.14’de verilmiştir.

Tablo 3.14. Katalitik prosese ait termodinamik parametreler

ΔH^{++} (kJ/mol)	ΔS^{++} (j/mol.K)	ΔG^{++} (kJ/mol)		
		60°C	90°C	120°C
39,232	-180,29	95,69	104,74	110,13

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yaygın kullanımı dolayısı ile çevre örneklerinde sık rastlanan, sudaki çözünürlüğünün yüksek olması sebebiyle yer altı sularına geçiş riski taşıyan, çevrede güneş ışığı vb. etkilerle kendinden daha toksik etkiye sahip yan ürünlere dönüşen bir OP olan malathionun giderimi çalışılmıştır.

Literatür bilgilerinden yola çıkılarak malathion arıtımı amacı ile ileri oksidasyon sistemlerinin içerisinde yer alan ve toksik suların arıtımında yüksek oksidasyon kabiliyeti sayesinde iyi sonuçlar doğuran ıslak oksidasyon katalizörlü ve katalizörsüz olarak uygulanmıştır. Katalitik IHO sisteminde kullanılmak üzere seçilen katalizör bir atık malzeme olup, dünya rezervlerinin önümüzdeki 10 yıl içerisinde tükenme tehdidi ile karşı karşıya olduğu ifade edilen PGM metallerini barındıran atık katalitik konvertördür.

IHO sistemlerine etki eden bağımsız değişkenlerin giderim verimine olan etkisini karakterize etmek ve reaksiyon koşullarının optimizasyonu amacı ile yüzey yanıt sistemlerinden Box-Bhenken Tasarımı uygulanmıştır. Yüzey Yanıt Sistemleri ile deneysel tasarım yöntemleri karşılaştırıldığında BBD'nin sağladığı en önemli avantajlardan biri de model oluşturabilmek için ihtiyaç duyulan deney sayısının diğer yöntemlere kıyasla daha az olması sayesinde zamandan ve diğer deney giderlerinden sağlanan tasarruftur. 4 değişkenli bir model tasarımında tam faktöriyel dizayn yapılabilmesi için 81 deney yapılması gerekirken çalışmamızda BBD uygulanarak 29 deney ile istatistiksel olarak yeterli uyuma sahip modeller oluşturulabilmektedir.

Her iki deney grubu için elde edilen optimum koşullarda toksisite tayini, yan ürün analizleri ve kinetik, termodinamik katsayılar hesaplanmıştır.

Non-katalitik ıslak oksidasyon sisteminde BBD modeli oluşturulması için seçilen bağımsız değişkenler basınç (x_1), sıcaklık (x_2), zaman (x_3), ve pH (x_4)'tır. Bu değişkenlerin giderim verimi üzerine olan etkisini karakterize etmek

üzere oluşturulan modelin R^2 değeri 0,91 olarak elde edilmiştir. İstatistiksel olarak etkileşimler) bağlı oluşabileceğini göstermektedir. Benzer şekilde, olasılık (P) değerleri, 0,0001'den küçük olan x_2 , x_3 , $x_2 \times x_3$, x_2^2 değişkenleri istatistiksel olarak anlamlı model parametreleridir. Modelin doğrulanma çalışmalarında, matematiksel model oluşturulmasında kullanılan her bir deneysel sonuca karşılık deney setine ait şartların formülde yerine konması sonucu elde edilen değerler grafiğe geçilmiştir. Ardından grafiğe ait diyagonal çizgi ile noktaların durumu değerlendirilmiştir. Noktaların diyagonal çizgiye yaklaşık olarak gözlenmesi modelin cevap tahminindeki uygunluğunun bir göstergesidir. Ayrıca model oluşturulması sırasında kullanılan deneysel şartların bir ya da bir kaçının değiştirilmesi ile yapılan doğrulama deneylerinde 4 deney, deneysel olarak uygulanmış ayrıca da model eşitliği ile hesaplanmıştır. Bu verilerin benzer şekilde grafiğe geçilmesi sonucu gözlenen noktaların da diyagonal çizgiye yaklaşık olduğu görülmüştür. Tüm bu verilerin ortak sonucu olarak elde edilen matematiksel modelin bağımsız değişkenler ile cevap arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiği sonucuna varılmıştır.

Reaksiyon şartlarının non-katalitik IHO sisteminde sağlanan giderim verimi üzerindeki etkileri incelendiğinde basınç, sıcaklık, zaman ve pH'ın giderim verimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Basınç, sıcaklık ve zamanın artan miktarlarının giderim verimi üzerinde de artma etkisi yarattığı ancak yüksek giderim verimlerine düşük pH'larda ulaşıldığı görülmüştür. Etki oranı açısından değerlendirildiğinde sıcaklık ve zamanın etkisinin giderim verimi üzerinde daha yüksek etkiye sahip olduğu basınç ve pH'ın etkisinin daha düşük olduğu görülmüştür.

Non-katalitik prosesin optimizasyonu amacı ile arıtım verimi maksimize edilirken pH dışındaki diğer reaksiyon şartlarını minimize edilerek (pH uygulandığı aralıkta seçildi) elde edilen optimum şartlar 20 bar, 116°C, 96dk. ve pH 5' olarak bulunmuştur.

Optimum reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen analiz sonucunda elde edilen numunede ve analiz öncesi 20mg/l konsantrasyonunda malathion'a sahip olan numunede yapılan toksisite analiz sonuçları göstermiştir ki, arıtma yöntemi mevcut toksisite değerini yok etmiştir. Bu sonuç, malathionun non-katalitik IHO prosesi

sonucunda tamamen toksik olmayan forma dönüştürülebildiği, oksidasyondan sonra malathiondan daha toksik olduğu bilinen yan ürünlerin çözeltide hiç kalmadığı veya var olan miktarlarının oldukça düşük olduğunu göstermiştir. Aynı numunede malathionun oksidasyon yan ürünü olarak, arıtım öncesi numunede bulunmayan, malathion-o-analog, 2-methoxykarbonil-1-methylvinil dimethyl fosfat ($C_7H_{13}O_6P$) ve dimethipin ($C_6H_{10}O_4S_2$) saptanmıştır.

Non-katalitik prosese ait kinetik analizlerde $60^{\circ}C$, $90^{\circ}C$ ve $120^{\circ}C$ 'de gerçekleşen reaksiyonlar için hız sabitleri (k_1 , k_2 , k_3), değerleri sırasıyla 0,002/dk., 0,006/dk., 0,046/ dk. olarak bulunmuştur. Bu reaksiyon için E_a değeri 57,38 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Termodinamik hesaplamalar sonucunda ise reaksiyona ait ΔS^{++} , değeri -135,68 j/mol.K, ΔH^{++} değeri ise 54,394 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^{++} 'ın pozitif olması reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Üç sıcaklık değeri için ($60^{\circ}C$, $90^{\circ}C$, $120^{\circ}C$), ΔG^{++} değerleri +99,59 kJ/mol, 103,66 kJ/mol, 107,74 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Ce ve Pd gibi değerli metallerin varlığı katalitik proseste kullanılan katalizörün (atık malzemenin) katalizör olarak kullanımını mümkün kılmaktadır. Arıtım öncesi ve sonrası SEM görüntüleri reaksiyon sonrasında yüzeylerin değişikliğe uğrayarak partikül yapıların kaybolduğunu ve plaka tipindeki yapıların katmanlaşması sonucunda düzgün yüzey oluşumunun meydana geldiğini göstermiştir. Bu durum katalizörlerde sık rastlanan bir durum olan katalizör deaktivasyonunun başladığının göstergesidir. Aynı zamanda katalizörün 3 tekrarlı olarak reaksiyona sokulduğu ve katalizörün kararlılığının araştırıldığı deneylerde gözlenen katalitik aktivite düşmesinin sebebi de katalizör deaktivasyonu meydana geldiğini göstermiştir. Katalizör deaktivasyonu oksidasyon yan ürünlerinin kısmen katalizör yüzeyinde birikerek katalizörün aktivitesi üzerinde meydana getirdiği olumsuz etkidir.

Katalitik ıslak oksidasyon sisteminde BBD modeli oluşturulması için seçilen bağımsız değişkenler basınç (x_1), sıcaklık (x_2), zaman (x_3) ve katalizör miktarı (x_4)'dır. Bu değişkenlerin giderim verimi üzerine olan etkisini karakterize etmek üzere oluşturulan modelin R^2 değeri 0,941 olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde,

olasılık (P) değerleri, 0,0001'den küçük olan x_2 , x_3 , x_4 , $x_2 \times x_3$, $x_3 \times x_4$, x_3^2 değişkenleri istatistiksel olarak anlamlı model parametreleridir. Katalitik ıslak oksidasyon prosesi için yapılan model doğrulama çalışmasında deneylere ait gerçekleşen ve hesaplanan giderim verimi değerleri noktalar halinde grafiğe geçilmiştir. Bu noktaların grafiğe ait diyagonal çizgiye yakın olarak gözlenmesi non-katalitik uygulama için oluşturulan modele benzer şekilde bu modelin de bağımsız değişkenler ile cevap arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğini göstermektedir.

Reaksiyon şartlarının katalitik ıslak oksidasyon sisteminde sağlanan giderim verimi üzerindeki etkileri incelendiğinde artan, basınç, sıcaklık, zaman ve katalizör miktarının giderim verimi üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu ve değişkenlerin birbirinin etkisini pozitif olarak etkilediği görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatür ile paraleldir. Ayrıca sonuçlar göstermektedir ki non-katalitik IHO, malathion gideriminde bazı limitlere sahipken katalizör ilavesi oksidasyon reaksiyonunu geliştirmektedir. Non-katalitik IHO'dan farklı olarak malathionun tam parçalanması için gerekli süre sistemde katalizör varlığı, katalizörün miktarı ve sıcaklığın seviyesi ile ilişkilidir.

Malathionun katalitik IHO'na ait optimizasyonundan elde edilen deneysel koşullar; 20 bar basınç, 111,55°C sıcaklık, 0,41 gr katalizör ilavesi ve 77 dk.'lık reaksiyon süresi olarak bulunmuştur. Burada verim non-katalitik IHO'dan daha düşük olarak seçilmiştir. Bunun sebebi minimum katalizör kullanımı sonucu elde edilecek en yüksek verimin hedef olarak seçilmesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü atık malzeme olmakla birlikte maliyet unsuru olan ve dünya rezervi kısıtlı olan değerli metalleri barındıran katalitik konvertörlerin optimum kullanımı göz ardı edilemeyecek olan ve tezde katalizör olarak bu atığın seçilmesinin temel sebebidir. %90'a yaklaşan ve atık suyun sahip olduğu toksisite etkisini sıfırlayan bu sonuç daha önce verilen tek bir pestisite ait yasal artırım ihtiyacı gereğini karşılama konusunda da yeterlidir.

Katalitik IHO'nun optimum şartları toksisite değerini non-katalitiğe benzer şekilde tamamen yok edebilmiştir. Bu sonuç aynı zamanda katalizörden kaynaklı ilave bir kirlenmenin olmadığını özellikle de katalizörün sahip olduğu metal muhtevasının toksik etki yaratacak şekilde çözeltiye geçmesinin söz konusu olmadığını bir

göstergesidir. Katalitik olarak arıtılan numunede yapılan yan ürün analizlerinden non-katalitik proses ile aynı maddeler bulunmuş olup yeni bir yan ürün saptanmamıştır.

Katalitik prosese ait kinetik hesaplamalar yapılarak, 60°C, 90°C ve 120°C’de gerçekleşen reaksiyonlar için hız sabitleri (k_1 , k_2 , k_3), değerleri sırasıyla 0,0021/dk, 0,0057/dk, 0,0218/dk olarak bulunmuştur. Kimyasal reaksiyonlarda katalizör kullanımının temel amacı reaksiyonun aktivasyon enerjisinin düşürülerek hızlandırılması ve reaksiyon süresinin kısaltılmasıdır. Malathionun non-katalitik IHO yöntemi ile arıtımı için hesaplanan E_a değeri 57,38 kJ/mol iken katalitik yöntemde aynı deneysel koşullar için hesaplanan E_a değerinin 42,3 kJ/mol’e düşmüş olması katalizörün bu temel amacı sağladığını göstermektedir.

Termodinamik parametrelerin katalitik proses için hesaplanması sonucunda reaksiyona ait ΔS^{++} değeri -180,29 J/mol.K, ΔH^{++} değeri ise 39,232 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^{++} ’ın pozitif olması reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. 60°C, 90°C ve 120°C için ΔG^{++} değerleri sırasıyla +95,69 kJ/mol, 104,74 kJ/mol, 110,113 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Tablo 3.15. Non-katalitik ve katalitik prosese ait kinetik ve termodinamik parametrelerin karşılaştırılması

Parametre	Non-katalitik proses	Katalitik proses
60°C için k_1 , (1/dk)	0,002	0,002
90°C için k_2 , (1/dk)	0,006	0,006
120°C için k_3 , (1/dk)	0,046	0,022
E_a (kJ/mol)	57,38	42,3
ΔH^{++} (kJ/mol)	54,4	39,2
ΔS^{++} (J/mol.K)	-135,7	-180,3
60°C için ΔG^{++} , (kJ/mol)	99,6	95,7
90°C için ΔG^{++} , (kJ/mol)	103,7	104,7
120°C için ΔG^{++} , (kJ/mol)	107,7	110,1

Non-katalitik ve katalitik prosesler için, $\Delta H^{++}>0$ iken $\Delta S^{++}<0$ olması dolayısı ile eşitlik, ΔG^{++} 'ın her zaman 0'dan büyük olmasını gerektirir ve bu durum tepkimenin tersinmez olduğunu ve sabit şartlar altında bir dış etki olmaksızın kendiliğinden ürünlere dönüşme konusunda istemsiz olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmanın devamında öneri olarak katalizörün reaktivitesinin artırılmasına yönelik çalışmaların devam ettirilerek sistemin optimum şartlarında elde edilen işletme şartlarının daha da düşülmesi hedeflenmelidir.

Ayrıca bu katalizör arıtma proseslerinde IHO haricindeki diğer bütün yöntemlerde denenerek farklı sistemlerdeki katalitik aktivitesi değerlendirilmelidir. Çıkış noktamız olan ve bu atığın çevreci, uygulaması kolay yöntemler ile değerlendirilmesini kapsayan kullanımı, endüstriyel faaliyetlerde de kullanılabilecek şekilde yaygınlaştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Azak S. H., Fenton ve Foto-fenton Esaslı Proseslerle Organofosforlu Pestisitlerin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Bursa, 2012, 313457.
- [2] Lazarević-Pašti T., Čolović M., Savić J., Momić T., Vasić V., Oxidation Of Diazinon and Malathion By Myeloperoxidase, *Pestic. Biochem. Physiol.*, 2011, **100**(2), 140–4.
- [3] Chambers J. E., Levi P. E., *Organophosphates Cehmistry, Fate And Effects*, 1st Edition, Academic Press, San Diago, 1992.
- [4] Yu H., Wang X., Sun H., Huo M., Photocatalytic Degradation of Malathion in Aqueous Solution Using An Au-Pd-TiO₂ Nanotube Film, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1-3), 753–758.
- [5] Rice D. W., Wisniewski J. A., Jowa L., Howd R. A., Dibartolomeis M. J., Health Risk Assessment of Malathion Coproducts In Malathion-Bait Used For Agricultural Pest Eradication In Urban Areas, *California Environmental Protection Agency*, UCID 606, 6-8, 1997.
- [6] Kralj M. B., Černigoj U., Franko M., Trebše P., Comparison of Photocatalysis and Photolysis of Malathion, Isomalathion, Malaoxon, and Commercial Malathion-Products and Toxicity Studies, *Water Research*, 2007, **41**(19), 4504–4514.
- [7] Batygina M. V., Dobrynkin N. M., Noskov A. S., Oxidation of Organic Substances In Aqueous Solutions Over Ru Catalysts By Oxygen, *Advances in Environmental Research*, 2000, **4**, 123-132.
- [8] Mantzavinos D., Sahibzada M., Livingston A. G., Metcalfe I. S., Hellgardt K., Wastewater Treatment : Wet Air Oxidation As A Precursor To Biological Treatment, *Catalyzis Today*, 1999, **53**, 93–106.
- [9] Jing G., Luan M., Chen T., Progress of Catalytic Wet Air Oxidation Technology, *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2012.01.001.
- [10] Verenich S., Laari A., Kallas J., Wet Oxidation of Concentrated Wastewaters of Paper Mills For Water Cycle Closing, *Waste Management*, 2000, **20**, 287–293.
- [11] Lin L., Xie M., Liang Y., He Y., Sing Chan G. Y., Luan T., Degradation of

Cypermethrin, Malathion and Dichlorovos In Water and On Tea Leaves With $O_3/UV/TiO_2$ Treatment,. *Food Control*, 2012, **28**, 374–379.

- [12] Xu A., Yang M., Du H., Sun C., Influence of Partial Replacement of Cu By Fe On The CWO Of Phenol In The $Cu_{0.5-x}Fe_xZn_{0.5}Al_2O_4$ Spinel Catalysts,. *Catal. Commun.*, 2006, **7**, 513–517.
- [13] Yang S. X., Zhu W. P., Jiang Z. P., Chen Z. X., Wang J. B., The Surface Properties and The Activities In Catalytic Wet Air Oxidation Over CeO_2-TiO_2 Catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**, 8499–8505.
- [14] Wang J., Zhu W., He X., Yang S., Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid Over Different Ruthenium Catalysts, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 2163–2167.
- [15] Jimenez De Aberasturi D., Pinedo R., Ruiz De Larramendi I., Ruiz De Larramendi J. I., Rojo T., Recovery By Hydrometallurgical Extraction of The Platinum-group Metals From Car Catalytic Converters, *Miner Eng.*, 2011, **24**, 505–513.
- [16] Kolaczowski S., Plucinski P., Beltran F., Rivas F., McLurgh D., Wet Air Oxidation: A Review Of Process Technologies And Aspects In Reactor Design,. *Chem. Eng. J.*, 1999, **73**, 143–60.
- [17] Kerle E. A., Vogue P. A., Jenkins J.J., Understanding Pesticide Persistence And Mobility For Ground Water And Surface Water Protection, *Oregon State Univ. Extension Service*, EM 8561, 4-6, 2007.
- [18] Erol T., Benlioğlu S., Boz Ö., Öncüler C., Aydın İlindeki Tarım Ürünlerinde Pestisit Kullanımının Değerlendirilmesi, *Türk Entomol Derg.*, 1998, **22**, 57–71.
- [19] Ikehata K., Gamal El-Din M., Aqueous Pesticide Degradation By Ozonation And Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone Sci. Eng.*, 2005, **27**, 83–114.
- [20] McKinlay R., Plant J. A., Bell J. N. B., Voulvoulis N., Endocrine Disrupting Pesticides: Implications For Risk Assessment,. *Environment International*, 2008, **34**, 168–183.
- [21] Yavuz B., Samsun’da Yaygın Olarak Kullanılan Pestisitlerin Sağlığa ve Çevreye Etkileri Derleme,. *Alinteri*, 2010, **19**, 28–35.
- [22] Pandey G. P., Singh A. K., Deshmukh L., Prasad S., Paliwal L. J., Asthana A., Mathew S. B., A Novel And Sensitive Kinetic Method For The Determination of Malathion Using Chromogenic Reagent,. *Microchem. J.*, 2014, **113**, 83–89.
- [23] Güley M., Vural N., *Toksikoloji*, 2. Baskı, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1978.
- [24] Lüle G. M., Investigation of Adsorption of Pesticides by Organozeolit From Wastewater, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri

Enstitüsü, Ankara, 2011, 305659.

- [25] Environmental Health Criteria; Organophosphorus Insecticides: A General Introduction, www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc63.htm, (Ziyaret tarihi: 6 Ocak 2016).
- [26] Pehkonen O. S., Zhang Q., The Degradation of Organophosphorus Pesticides In Natural Waters : A Critical Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, **32**(1), 17-72.
- [27] Hattab M. T., Ghaly A. E., Disposal And Treatment Methods For Pesticide Containing Wastewaters, Critical Review and Comparative Analysis, *Journal of Environmental Protection*, 2012, **3**, 431–453.
- [28] Felsot A. S., Racke K. D., Hamilton D. J., Disposal and Degradation Of Pesticide Waste, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2003, **177**, 123–200.
- [29] Ormad M. P., Miguel N., Claver A., Matesanz J. M., Ovelleiro J.L., Pesticides Removal In The Process of Drinking Water Production, *Chemosphere*, 2008, **71**, 97–106.
- [30] Momani F. A., Shawaqfeh A. T., Zoubi H., Comparison of Different Treatment Alternatives For Removal of Pesticide From Water Solution, *Journal Chem. Technol. Biotechnol.*, 2010, **85**(4), 529–535.
- [31] Oller I., Malato S., Sánchez J. A., Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments For Wastewater Decontamination, *Sci. Total. Environ.*, 2011, **409**, 4141–4166.
- [32] Hamilton D. J., Ambrus Á., Dieterle R. M., Felsot A. S., Harris C. A., Regulatory Limits For Pesticide Residues In Water, *Pure Appl. Chem.*, 2003, **75**(8), 1123-1155.
- [33] Balkaya N., Arslan A., Sulu Çözeltilerdeki Pestisitlerin Güneş Işığı Etkisiyle Bozunumu, *Ekoloji*, 2004, **14**, 18–24.
- [34] EC 1998/83/, Drinking Water Directive, *European Council*, Belçika, 1998.
- [35] ÇSB 25687, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, *Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*, Ankara, 2004.
- [36] ÇSB 26005, Tehlikeli Maddelerin Su Ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği, *Çevre ve Orman Bakanlığı*, Ankara, 2005.
- [37] THSK 28580, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, *Türkiye Halk Sağlığı Kurumu*, Ankara, 2012.
- [38] TS 266, İnsani Tüketim Amaçlı Sular, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 2005.

- [39] Newhart K., Environmental Fate of Malathion, *Environmental Monitoring Branch of EPA*, ID 200611, 3-4, 2006.
- [40] Jensen I. M., Whatling P., Malathion: A Review of Toxicology, *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, 2010, **71**, 1527–1542.
- [41] Kadam A. N., Dhabbe R. S., Kokate M. R., Gaikwad Y.B., Garadkar K. M., Preparation Of N Doped TiO₂ Via Microwave-assisted Method And Its Photocatalytic Activity For Degradation Of Malathion, *Spectrochim Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2014, **133**, 669–676.
- [42] Zhang Y., Pagilla K., Treatment of Malathion Pesticide Wastewater With Nanofiltration And Photo-Fenton Oxidation, *Desalination*, 2010, **263**, 36–44.
- [43] Ramos-Delgado N., Hinojosa-Reyes L., Guzman-Mar I.L., Gracia-Pinilla M., Hernández-Ramírez A., Synthesis By Sol-gel Of WO₃/TiO₂ For Solar Photocatalytic Degradation Of Malathion Pesticide, *Catalysis Today*, 2013, **209**, 35–40.
- [44] Mohamed K. A., Basfar A. A., Al-Kahtani H. A., Al-Hamad K. S., Radiolytic Degradation of Malathion and Lindane In Aqueous Solutions, *Radiat. Phys. Chem.*, 2009, **78**, 994–1000.
- [45] Su R., Xu X., Wang X., Li D., Li X., Zhang H., Yu A., Determination of Organophosphorus Pesticides In Peanut Oil By Dispersive Solid Phase Extraction Gas Chromatography–mass Spectrometry, *J. Chromatogr. B*, 2011, **879**, 3423–8.
- [46] Tahboub Y. R., Zaater M. F., Al-Talla Z. A., Determination Of The Limits Of Identification and Quantitation of Selected Organochlorine And Organophosphorous Pesticide Residues In Surface Water By Full-scan Gas Chromatography/mass Spectrometry., *J. Chromatogr. A*, 2005, **1098**, 150–155.
- [47] Zulin Z., Huasheng H., Xinhong W., Jianging L., Weiqi C., Li X., Determination And Load of Organophosphorus and Organochlorine Pesticides At Water From Jiulong River Estuary, China, *Mar. Pollut. Bull.*, 2002, **45**, 397–402.
- [48] Debellefontaine H., Foussard J. N., Wet Air Oxidation For The Treatment of Industrial Wastes. Chemical Aspects, Reactor Design And Industrial Applications In Europe, *Waste Manag.*, 2000, **20**, 15–25.
- [49] Prasad J., Materi G., Hazardous Wastes Hazardous Materials, *7th National Conference on Hazardous Materials Research and Control*, Maryland, US., 17-21 Mart 1990.
- [50] Genç N., Can E., Atık Arıtımında Islak Oksidasyon Prosesinin Uygulanması, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 2002, **12**, 41–9.
- [51] Kim K. H., Ihm S. K., Heterogeneous Catalytic Wet Air Oxidation of

- Refractory Organic Pollutants In Industrial Wastewaters: A Review, *Journal of Hazard Materials*, 2011, **186**, 16–34.
- [52] Luck F., A Review of Industrial Catalytic Wet Air Oxidation Processes, *Catalysis Today*, 1996, **27**, 195–202.
- [53] Emanuel N. M., Zaikov G. E., Maizus Z. K., *Oxidation of Organic Compounds Medium Effects In Radical Reactions*, First Edition, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [54] Ersöz G., Catalytic Wet Air Oxidation Of Nitrogen Containing Aqueous Pollutants By Nano-Structured Catalysts, Doktora tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2009, 255733.
- [55] Lina S. S., Chenb C. L., Changa D. J., Chena C. C., Catalytic Wet Air Oxidation Of Phenol By Various CeO₂ Catalysts, *Water Research*, 2002, **36**, 3009–14.
- [56] Gallezot P., Laurain N., Isnard P., Catalytic Wet-air Oxidation of Carboxylic Acids on Carbon-supported Platinum Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, **9**, 11–7.
- [57] Lee D., Kim D. S., Catalytic Wet Air Oxidation of Carboxylic Acids At Atmospheric Pressure, *Catalysis Today*, 2000, **63**, 249–255.
- [58] Hung C. M., Catalytic Wet Oxidation of Ammonia Solution: Activity of The Nanoscale Platinum-palladium-rhodium Composite Oxide Catalyst, *Journal of Hazardous Material*, 2009, **163**, 180–186.
- [59] Levasseur B., Renard B., Barbier J., Duprez D., Catalytic Wet Air Oxidation of Oleic Acid on Ceria Supported Platinum Catalyst Effect of pH, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, **87**, 269–79.
- [60] Besson M., Kallel A., Gallezot P., Zanella R., Louis C., Gold Catalysts Supported on Titanium Oxide For Catalytic Wet Air Oxidation of Succinic Acid, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 471–476.
- [61] Garcia J., Gomes H. T., Serp P., Kalck P., Figueiredo J. L., Faria J. L., Platinum Catalysts Supported on MWNT For Catalytic Wet Air Oxidation of Nitrogen Containing Compounds, *Catalysis Today*, 2005, **102-103**, 101–109.
- [62] Garcia J., Gomes H. T., Serp P., Kalck P., Figueiredo J.L, Faria J. L., Carbon Nanotube Supported Ruthenium Catalysts For The Treatment of High Strength Wastewater With Aniline Using Wet Air Oxidation, *Carbon* **44**, 2006, 2384–2391.
- [63] Rodríguez A., Ovejero G., Romero M. D., Díaz C., Barreiro M., García J., Catalytic Wet Air Oxidation of Textile Industrial Wastewater Using Metal Supported on Carbon Nanofibers, *Journal of Supercritical Fluids*, 2008, **46**, 163–172.

- [64] Zeng X.P., Tang W. W., Zhao J. F., Gu G. W., Ni Y. M., Study on Influence Factors of Wet Air Oxidation of Highly Concentrated Emulsification Waste Water, *Res. Environ. Sci.*, 2004, **17**, 38–41.
- [65] Patrick T. A., Abraham M. A., Evaluation of A Monolith-Supported Pt/Al₂O₃ Catalyst For Wet Oxidation Of Carbohydrate-Containing Waste Streams, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 3480–3488.
- [66] Yang Q., Shan L. Z., Quian Y., Catalytic Wet Air Oxidation of Perfume Waste Water, *China Environ. Sci.*, 1998, **11**, 62–64.
- [67] Cao S., Chen G., Hu X., Yue P. L., Catalytic Wet Air Oxidation of Wastewater Containing Ammonia And Phenol Over Activated Carbon Supported Pt Catalysts, *Catalysis Today*, 2003, **88**, 37–47.
- [68] Akolekar D. B., Bhargava S. K., Shirgoankar I., Prasad J., Catalytic Wet Oxidation: An Environmental Solution For Organic Pollutant Removal From Paper And Pulp Industrial Waste Liquor, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, **236**, 255–262.
- [69] Belkacemi K., Larachi F., Hamoudi S., Sayari A., Catalytic Wet Oxidation of High-strength Alcohol-distillery Liquors, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2000, **199**, 199–209.
- [70] Zhao B., Liu L. X., Li H. Y., Bai W. L., Zhang X. L., Jin Q. T., Catalytic Wet Air Oxidation of Pesticide Wastewater From Imidacloprid Production, *Chinese J. Environ. Eng.*, 2008, **2**, 340–343.
- [71] Li W., Huang J., Wang H., Qi A., Xie J., Treatment Of Acrylic Acid Waste Water By Catalytic Wet Oxidation, *J. Jilin Inst. Chem. Technol.*, 2007, **24**, 3–6.
- [72] Pintar A., Besson M., Gallezot P., Catalytic Wet Air Oxidation of Kraft Bleach Plant Effluents In A Trickle-bed Reactor Over A Ru/TiO₂ Catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2001, **31**, 275–290.
- [73] Collado S., Laca A., Díaz M., Catalytic Wet Oxidation of Thiocyanate With Homogeneous Copper(II) Sulphate Catalyst., *J. Hazard. Mater.*, 2010, **177**, 183–189.
- [74] Wei H., Yan X., He S., Sun C., Catalytic Wet Air Oxidation of Pentachlorophenol Over Ru/ZrO₂ And Ru/ZrSiO₂ Catalysts, *Catalysis Today*, 2013, **201**, 49–56.
- [75] Gomes H. T., Selvam P., Dapurkar S. E., Figueiredo J. L., Faria J. L., Transition Metal (Cu, Cr, And V) Modified MCM-41 For The Catalytic Wet Air Oxidation of Aniline, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **86**, 287–294.
- [76] Gomes H. T., Machado B. F., Ribeiro A., Moreira I., Rosário M., Silva A. M.

- T., Figueiredo J. L., Faria J. L., Catalytic Properties Of Carbon Materials For Wet Oxidation Of Aniline, *J. Hazard Mater*, 2008, **159**, 420–426.
- [77] Gönen M., Pamukoğlu M. Y., Gönen N., Türkiye’de Atık Katalitik Konvertörlerden PGM’lerin Geri Kazanımı, *1. Ulusal Geri Kazanım Kongre ve Sergisi*, Uşak, Türkiye, 7-9 Eylül 2011.
- [78] Christou S. Y., Birgersson H., Efstathiou A. M., Reactivation of Severely Aged Commercial Three-Way Catalysts by Washing With Weak EDTA and Oxalic Acid Solutions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, **71**, 185–198.
- [79] Subramanian B., Christou S. Y., Efstathiou A. M., Namboodiri V., Dionysiou D. D., Regeneration of Three-way Automobile Catalysts Using Biodegradable Metal Chelating Agent-S, S-ethylenediamine Disuccinic Acid (S, S-EDDS), *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**, 999–1006.
- [80] Loferski P., Platinum Groups Metals, *U.S. Department of Interior*, R2010, 1-3, 2011.
- [81] Gao W., Chen J., Guan X., Jin R., Zhang F., Guan N., Catalytic Reduction of Nitrite Ions In Drinking Water Over Pd–Cu/TiO₂ Bimetallic Catalyst, *Catalysis Today*, 2004, **95**, 333–339.
- [82] Querini C. A., Neyertz C., Marchesini F. A., Boix A., Miro E., Catalytic Reduction Of Nitrate In Water : Promoted Palladium Catalysts Supported In Resin, *Applied Catalysis A :General*, 2010, **372**, 40–47.
- [83] Kim M., Chung S., Yoo C., Suk M., Cho I., Lee D., Lee K., Catalytic Reduction Of Nitrate In Water Over Pd – Cu / TiO₂ Catalyst : Effect Of The Strong Metal-support Interaction (SMSI) on The Catalytic Activity, *Applied Catalysis B :Environmental*, 2013, **142-143**, 354–361.
- [84] Kim M., Lee D., Chung S., Tae J., Cho I., Lee K., Pd–Cu Bimetallic Catalysts Supported on TiO₂–CeO₂ Mixed Oxides For Aqueous Nitrate Reduction By Hydrogen, *Journal of Molecular Catalysis A :Chemical*, 2014, **392**, 308–14.
- [85] Dong Z., Dong C., Liu Y., Le X., Jin Z., Ma J., Hydrodechlorination and Further Hydrogenation of 4-chlorophenol To Cyclohexanone In Water Over Pd Nanoparticles Modified N-doped Mesoporous Carbon Microspheres, *Chem. Eng. J.*, 2015, **270**, 215–222.
- [86] Calvo L., Gilarranz M. A., Casas J. A., Mohedano A. F., Rodr J. J., Hydrodechlorination of 4-chlorophenol In Water With Formic Acid Using A Pd/Activated Carbon Catalyst, *Journal of Hazardous Material*, 2009, **161**, 842–847.
- [87] Calvo L., Gilarranz M. A., Casas J. A., Mohedano A. F., Rodriguez J. J., Hydrodechlorination of Diuron In Aqueous Solution With Pd ,Cu and Ni On Activated Carbon Catalysts, *Chem. Eng. J.*, 2010, **163**, 212–218.

- [88] Hildebrand H., Mackenzie K., Kopinke F., Pd / Fe₃O₄ Nano-catalysts For Selective Dehalogenation In Wastewater Treatment Processes — Influence of Water Constituents, *Applied Catalysis B : Environmental*, 2009, **91**, 389–396.
- [89] Hasa B., Kalamaras E., Papaioannou E. I., Vakros J., Sygellou L., Katsaounis A., Electrochimica Acta Effect of TiO₂ Loading on Pt-Ru Catalysts During Alcohol Electrooxidation, *Electrochim. Acta.*, doi:10.1016/j.electacta.2015.04.104.
- [90] Luo M., Yuan S., Tong M., Liao P., Xie W., An Integrated Catalyst of Pd Supported on Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles : Simultaneous Production Of H₂O₂ And Fe²⁺ For Efficient Electro-Fenton Degradation Of Organic Contaminants,. *Water Res.*, 2013,**48**, 190–199.
- [91] Klinghoffer A. A., Cerro R. L., Abraham M. A., Catalytic Wet Oxidation of Acetic Acid Using Platinum On Alumina Monolith Catalyst, *Catalysis Today*, 1998, **40**, 59–71.
- [92] Morales-Torres S., Silva A. M. T., Maldonado-Hódar F. J., Machado B. F., Pérez-Cadenas A. F., Faria J. L., Figueiredo J. L., Carrasco-Marín F., Environmental Pt-catalysts Supported On Activated Carbons For Catalytic Wet Air Oxidation Of Aniline : Activity And Stability, *Applied Catal. B: Environ*, 2011, **105**, 86–94.
- [93] Şirvancı M., *Kalite İçin Deney Tasarımı*, 2. Baskı, Literatür Yayınları, İstanbul, 2011.
- [94] Muluk Z., Toktamış İ. Ö., Kurt S., Karaoğlu E., *Deney Düzenlemde İstatistiksel Yöntemler*, II. Baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 2009.
- [95] Baş C., Cevap Yüzeyi Tasarımları ve Sinir Ağları Yaklaşımı, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 284998.
- [96] Baş D., Boyacı I. H., Modeling and Optimization II: Comparison Of Estimation Capabilities of Response Surface Methodology With Artificial Neural Networks In A Biochemical Reaction, *J. Food Eng.*, 2007, **78**, 846–854.
- [97] Khuri A. I., Cornell J., *Response Surfaces*, Second Edition, CRC Press, Dekker , New York, 1996.
- [98] Bucher C., Most T., A Comparison of Approximate Response Functions In Structural Reliability Analysis, *Probabilistic Eng. Mech.*, 2008, **23**, 154–163.
- [99] Subaşı A., Yanıt Yüzey Yöntemi Yardımı İle Isı Değiştirici Optimizasyonu, , Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 274666.
- [100] Gengeç E., Melanoidin ve Melanoidin İçeren Maya Endüstrisi Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü,

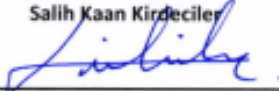
Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2012, 313051.

- [101] Berthouex P., Brown L., *Statistics For Environmental Engineers*, 2nd Edition, Lewis Publishers, Florida, 2002.
- [102] Box G., *Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses*, 2nd Edition, Wiley, New Jersey, 2007.
- [103] Ünsal M., Kesikli Proseste Biyodizel Üretiminin Optimizasyonu ve En Uygun Tekniklerle Üretilmesi, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010, 271533.
- [104] Karlsson K., Viklander M., Scholes L., Revitt M., Heavy Metal Concentrations And Toxicity In Water And Sediment From Stormwater Ponds and Sedimentation Tanks, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **178**, 612–618.
- [105] Lannalainen J., Juvonen R., Vaajasaari K., Karp M., A New Flash Method For Measuring The Toxicity of Solid And Colored Samples, *Chemosphere*, 1999, **38**, 1069–1083.
- [106] Lappalainen J., Juvonen R., Nurmi J., Karp M., Automated Color Correction Method For *Vibrio Fischeri* Toxicity Test. Comparison of Standard And Kinetic Assays, *Chemosphere*, 2001, **45**, 635–641.
- [107] ISO 21338, Water Quality ;Determination of The Inhibitory Effect of Water Samples On The Light Emission of *Vibrio Fischeri* (Luminescent Bacteria Test), Part 3: Method Using Freeze-dried Bacteria, *Intenational Standarts Organization*, Switzerland, 2010.
- [108] Köksoy O., Taguchi ve Cevap Yüzeyi Felsefelerinin Birleştirilmesi: Problem ve Çözüm Teknikleri, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2001, 105664.
- [109] Ferreira S. L. C., Bruns R. E., Ferreira H. S., Matos G. D., David J. M., Brandão G. C., Silva E. G. P., Portugal L. A., Reis P. S., Souza A. S., Santos W. N. L., Box-Behnken Design: An Alternative For The Optimization of Analytical Methods, *Anal. Chim. Acta.*, 2007, **597**, 179–186.
- [110] Arslan-Alaton I., Ferry J. L., Application of Polyoxotungstates As Environmental Catalysts: Wet Air Oxidation of Acid Dye Orange II, *Dye Pigment*, 2002, **54**, 25–36.
- [111] Guibal E., Vincent T., Chitosan-supported Palladium Catalyst. IV. Influence of Temperature On Nitrophenol Degradation and Thermodynamic Parameters, *J. Environ. Manage.*, 2004, **71**, 15–23.
- [112] Dudala P. S., Dhakhwa S., Garg A., Biodegradability Enhancement of Synthetic Pulpig Liquor (generated From Sugarcane Baggase Digestion) by Non-catalytic Wet Oxidation Process, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 1182–1185.

- [113] Yang S., Liu Z., Huang X., Zhang B., Wet Air Oxidation of Epoxy Acrylate Monomer Industrial Wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **178**, 786–791.
- [114] Suranjana C., Krishna Gopal B., Parimal P., Catalytic Destruction of 4-Chlorophenol In Water, *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2008, **36**, 488–497.
- [115] Garg A., Mishra I. M., Chand S., Oxidative Phenol Degradation Using Non-Noble Metal Based Catalysts, *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2010, **38**(1), 27-34.
- [116] Benitez F. J., García J., Acero J. L., Real F. J., Roldan G., Non-catalytic And Catalytic Wet Air Oxidation of Pharmaceuticals In Ultra-pure and Natural Waters, *Process. Saf. Environ. Prot.*, 2011, **89**, 334–41.
- [117] Peng Y., Fu D., Liu R., Zhang F., Liang X., NaNO₂/FeCl₃ Catalyzed Wet Oxidation of The Azo Dye Acid Orange 7, *Chemosphere*, 2008, **71**, 990–997.
- [118] Baroutian S., Smit A. M., Andrews J., Young B., Gapes D., Hydrothermal Degradation Of Organic Matter In Municipal Sludge Using Non-catalytic Wet Oxidation, *Chem. Eng. J.*, 2015, **260**, 846–854.
- [119] Heitikko M., Lassi U., Kallinen K., Savimäki A., Häkönen M., Pursiainen J., Laitinen R. S., Keiski R. L., Effect of The Ageing Atmosphere On Catalytic Activity And Textural Properties Of Pd/Rh Exhaust Gas Catalysts Studied By XRD, *Appl. Catal. A:Gen.*, 2004, **277**, 107–17.
- [120] Tripathi P. K., Rao N. N., Chauhan C., Pophali G. R., Kashyap S. M., Lokhande S. K., Gan L., Treatment of Refractory Nano-filtration Reject From A Tannery Using Pd-catalyzed Wet Air Oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **261**, 63–71.
- [121] Hii K., Baroutian S., Parthasarathy R., Gapes D. J., Eshtiaghi N., A Review Of Wet Air Oxidation and Thermal Hydrolysis Technologies In Sludge Treatment, *Bioresour. Technol.*, 2014, **155**, 289–99.
- [122] Wu Q., Hu X., Yue P., Kinetics Study On Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol, *Chemical Engineering Science*, 2003, **58**, 923–928.
- [123] Zapico R. R., Marín P., Díez F. V., Ordóñez S., Influence of Operation Conditions On The Copper-catalysed Homogeneous Wet Oxidation Of Phenol, Development Of A Kinetic Model, *Chem. Eng. J.*, 2015, **270**, 122–132.

EKLER

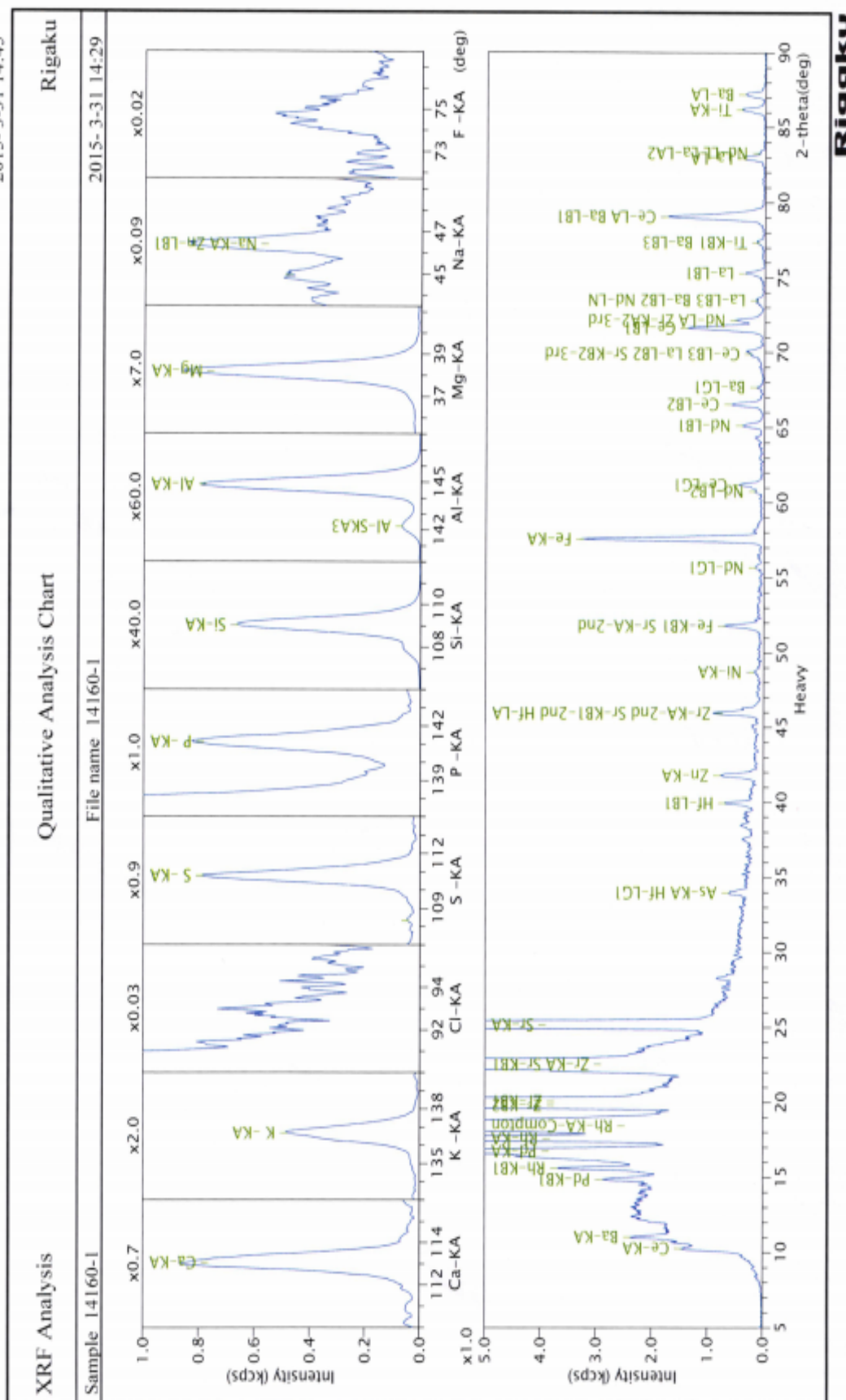
EK-A XRF Analiz raporu

		ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ MERKEZ LABORATUVARI AR-GE EĞİTİM VE ÖLÇME MERKEZİ Üniversiteler Mah. Dumlupınar Blv. No:1, 06800 Çankaya Ankara/TÜRKİYE Tel: +90 312 210 6421 Fax: +90 312 210 6425 e-posta:merlab@metu.edu.trhttp://www.merlab.odtu.edu.tr	
DENEY RAPORU ANALYSIS REPORT			
Müşterinin Adı/Adresi Customer name/address		Melike İsgören / Kocaeli Üniversitesi Ali Rıza Veziroğlu MYO, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü	
Evrak Kayıt No Record No		14160	
Numune Bilgileri Name and identity of sample		Atık Katalitik Konvertör	
Numunenin Kabul Tarihi The date of the receipt of sample		30.03.2015	
Laboratuvar Adı Name of laboratory		KAL	
Deney Metodu Analysis method		X-Işını Floresans Spektrometresi	
Deneyin Yapıldığı Tarih Date of analysis		31.03.2015	
Açıklamalar Remarks		1 adet örnek 65°C'de 1 gece ve ardından 105°C'de 2 saat kurutulduktan sonra borik asit ile hazırlanmış pelletin üzerine toz halindeyken yerleştirilerek pellet olarak hazırlandı. Yarı niceliksel olarak analiz yapıldı. Sonuçlar hem metal hem de oksit formunda ektedir.	
Raporun Sayfa Sayısı Number of pages of the report		1	
Ekler (ve sayfa sayıları) Attachments (and their page numbers)		5 sayfa cihaz çıktısı	
ODTÜ Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi'ne gönderilen numune(ler) üzerinde istenilen deneyler yapılmıştır. Deney ve/veya ölçüm sonuçları ve genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri (olması halinde) bu raporun takip eden sayfalarında verilmektedir. The requested analyse(s) were performed on the sample(s) sent to the METU Central Laboratory R&D Training and Measurement Center. The test and/or measurement results and the uncertainties (if applicable) with confidence level are given on the following pages which are a part of this report.			
Tarih Date 31.03.2015		Deney Sorumlusu Person in charge of test Salih Kaan Kırdeciler 	
		MERLAB Müdürü Head of MERLAB 	

Peak Identification Result					
Sample : 14160-1			Measured date : 2015- 3-31 14:29		
Application : EZS003XSV			File : 14160-1		
Spectrum	No.	Peak position (deg)	Peak int. (kcps)	BG int. (kcps)	Element line
Heavy	1	10.271	0.686	0.748	Ce-KA
	2	11.033	0.995	1.355	Ba-KA
	3	14.859	0.831	2.032	Pd-KB1
	4	15.586	1.445	2.233	Rh-KB1
	5	16.731	4.620	2.038	Pd-KA
	6	17.563	8.340	1.808	Rh-KA
	7	18.413	8.089	1.766	Rh-KA-Compton
	8	19.809	8.853	1.779	Zr-KB2
	9	20.079	54.067	1.826	Zr-KB1
	10	22.547	273.422	1.877	Zr-KA
	11	25.147	51.751	1.024	Sr-KA
	12	33.961	0.307	0.299	As-KA
	13	39.927	0.471	0.219	Hf-LB1
	14	41.779	0.638	0.140	Zn-KA
	15	45.905	0.829	0.084	Zr-KA-2nd
					Sr-KB1
					Hf-LA
	16	48.681	0.121	0.065	Ni-KA
	17	51.755	0.636	0.074	Fe-KB1
	18	55.639	0.104	0.047	Nd-LG1
	19	57.513	3.177	0.092	Fe-KA
	20	60.728	0.114	0.043	Nd-LB2
	21	61.165	0.411	0.039	Ce-LG1
	22	65.108	0.343	0.040	Nd-LB1
	23	66.513	0.553	0.031	Ce-LB2
	24	67.644	0.091	0.039	Ba-LG1
	25	69.877	0.193	0.055	Ce-LB3
					Sr-KB2-3rd
	26	71.615	1.324	0.059	Ce-LB1
	27	72.112	0.465	0.055	Nd-LA
	28	73.476	0.087	0.044	La-LB3
					Nd-LN
	29	75.262	0.337	0.013	La-LB1
	30	77.333	0.081	0.040	Ti-KB1
	31	79.031	1.717	0.039	Ce-LA
	32	82.917	0.361	0.019	La-LA
	33	83.248	0.092	0.015	Nd-LL
	34	86.145	0.388	0.012	Ti-KA
	35	87.169	0.342	0.015	Ba-LA
	Ca-KA	1	113.081	0.563	Ca-KA
	K -KA	1	136.653	0.941	K -KA
					Ba-LB2
					Zr-KA2-3rd
					Ba-LB3
					Ba-LB1
					La-LA2

Rigaku

Rigaku



SQX Calculation Result							
Sample : 14160-1					Date analyzed : 2015- 3-31 14:29		
Application : EZS003XSV		Model : Bulk			Balance :		
					Matching library:		
					File : 14160-1		
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Al2O3	37.6	wt%	0.04196	Al-KA	47.2544	32.5314
2	SiO2	33.3	wt%	0.04922	Si-KA	26.3757	28.8669
3	MgO	9.51	wt%	0.04020	Mg-KA	5.9052	8.2325
4	ZrO2	7.35	wt%	0.03353	Zr-KB1	54.0666	6.3637
5	CeO2	3.99	wt%	0.12981	Ce-LB1	1.3239	3.4538
6	SrO	1.56	wt%	0.00552	Sr-KA	51.7515	1.3530
7	BaO	1.20	wt%	0.07101	Ba-LA	0.3422	1.0353
8	La2O3	1.10	wt%	0.07939	La-LA	0.3606	0.9540
9	Fe2O3	0.920	wt%	0.01573	Fe-KA	3.1770	0.7968
10	TiO2	0.610	wt%	0.03039	Ti-KA	0.3882	0.5284
11	Nd2O3	0.598	wt%	0.06707	Nd-LB1	0.3431	0.5177
12	SO3	0.586	wt%	0.01533	S -KA	0.6896	0.5078
13	P2O5	0.439	wt%	0.01670	P -KA	0.7348	0.3799
14	PdO	0.433	wt%	0.02442	Pd-KA	4.6198	0.3747
15	K2O	0.340	wt%	0.00674	K -KA	0.9414	0.2944
16	CaO	0.248	wt%	0.00705	Ca-KA	0.5627	0.2150
17	HfO2	0.158	wt%	0.02945	Hf-LB1	0.4707	0.1367
18	ZnO	0.0562	wt%	0.00617	Zn-KA	0.6385	0.0487

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] Abanova Z., **İşgören M.**, Genç E., Veli S., Pd/AC Eşliğinde Karbofos'un Islak Hava Oksidasyonu ile Arıtımında Optimum Şartların Belirlenmesi, *Politeknik Dergisi*, 2016, **19** (1), 61-66.
- [2] **İşgören M.**, Genç E., Veli S., Evaluation of Non-Catalytic Wet Air Oxidation Variables for Removal of Organophosphorous Pesticide Malathion Using Box-Behnken, *International Conference on Civil and Environmental Engineering (Icocee-2015)*, Kapadokya, Türkiye, 20-23 Mayıs 2015.
- [3] Genç E., **İşgören M.**, Kobya M., Veli S., Optimization by Central Composite Design of a New Adsorbent (Beidelite/Polyaniline) Production For Adsorption of Acid Yellow 194, *International Conference on Advances in Composite Materials and Structures (CACM 2015)*, İstanbul, Türkiye, 13-15 Nisan 2015.
- [4] **İşgören M.**, Veli S., Yıldız M. A., Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Yöntemler ile Arıtımında KOİ, TOK ve Renk Giderimi, 3. *Uluslararası Bursa Su Kongresi*, Bursa, 22-24 Mart 2013.
- [5] **İşgören M.**, Taşpınar F., Uyak V., Toröz İ., Yuvacık Barajı Ham Suyunun Dezenfeksiyon Yan Ürünü (THM) Oluşturma Potansiyelinin Yapay Sinir Ağları Kullanarak Belirlenmesi, 8. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Antalya, 12-14 Kasım 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Melike İŞGÖREN, 1979 yılında İzmit Kocaeli’de doğdu. İlk,orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı.1998 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’den 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünde Çevre Bilimleri dalında Yüksek Lisans öğrenimine başlayarak buradan 2005 yılında mezun oldu. Ayrıca 2004-2007 yılları arasında özel sektörde Çevre Mühendisliği ve danışmanlık alanlarında görev yaptı. 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Ali Rıza Veziroğlu MYO’da Öğretim Görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmekte olup, 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’nde Doktora öğrenimine başladı. Evli ve 3 çocuk annesidir.