Zeytin ve Kayısı Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Elde Edilen Aktif Karbonun Model Azo-Reaktif Tekstil Boyar Maddesinin (Reaktif Red 195) Katalitik Ozonlanmasında Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Proje No: 109Y415

Prof. Dr. Şermin GÜL Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL Orkide EREN

EKİM 2011

ADANA

ÖNSÖZ

Tekstil boyarmadde atık sularının renk giderimin de ozonlama etkili bir yöntemdir. Ancak KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) ve TOK (toplam organik karbon) değerlerinin düşürülmesinde tek başına ozonlama yeterli olmamaktadır. Ozonlama etkinliğinin artırılmasında aktif karbonun (AK) katalizör olarak kullanımı son yıllarda önem kazanan bir konudur. Çünkü AK, ozondan daha kuvvetli oksitleme potansiyeline sahip olan hidroksil radikallerinin oluşumunu artırmaktadır.

Tarımsal atıklar zeytin çekirdeği ve kayısı çekirdeği ticari olarak değerlendirilememektedir. Bu çalışmanın amacı zeytin çekirdeği ve kayısı çekirdeğinin fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktif karbona dönüştürülerek, elde edilen bu AK örneklerinin katalitik ozonlamada etkinliğini araştırmaktır. Nano boyutlara inildiğinde malzemenin kimyasal ve fiziksel özellikleri değişmektedir. Yüzey alanı ve parçacık boyutu organik moleküllerin tutunmasında ve ozonlama reaksiyonu sırasında katalizör olarak kullanılan AK nin yüzeyinde aktif hidroksil radikalerinin oluşumunun artmasında önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada farklı aktivasyon işlemleri denenerek (ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH ile aktivasyon vb.) nano boyutlarda en uygun malzemenin üretimi planlanmıştır. Üretilen bu malzemelerin katalitik ozonlamadaki performansları, RR195 boyar maddesinin renk giderilme yüzdesi ve mineralizasyonuna bağlı olarak değerlendirilmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, hazırlanan AK örnekleri ile ticari AK örnekleri karşılaştırılmak suretiyle hazırlanan AK örneklerinin ekonomik olarak ticarileştirilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Böylece hem tekstil atık sularının arıtılmasında katalitik ozonlamanın etkinliği, hem de atık olarak değerlendirilemeyen ham maddelerin kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Zeytin çekirdeği ve kayısı çekirdeğinden elde edilen AK ile yapılan çalışmalar adsorpsiyon özellikleri ile mevcuttur. Tekstil atık sularının katalitik ozonlanmasında zeytin ve kayısı çekirdeğinden elde edilen AK örneklerinin katalizör olarak kullanımı orijinal bir çalışma olarak yayınlanma potansiyeli ile literatürdeki bu konudaki eksiklikleri tamamlamasının yanında, tarımsal atık olan zeytin ve kayısı çekirdeğinin yüksek kaliteli aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi ile ülke ekonomisine önemli bir getiri sağlanacaktır. Zira Türkiye aktif karbon ihtiyacını ithal ederek karşılamakta ve 1 kg. aktif karbon için yaklaşık 1\$ ödemektedir ve bu miktarda önemli bir döviz kaybı demektir. Üstelik kontrolsüz bir şekilde çevreye bırakılan veya yakıt olarak kullanılan zeytin ve kayısı çekirdeklerinin aktif karbon üretiminde kullanılması durumunda çevre açısından da ek bir getirisi olacaktır.

Ülkemiz ekonomisine ve çevre sorunlarının çözümüne katkıda bulunmak amacına yönelik olarak gerçekleştirilen bu çalışma, 109Y145 nolu proje çerçevesinde TÜBİTAK hızlı destek programı tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ŞEKİL LİSTESİ4
TABLO LİSTESİ6
ÖZET7
ABSTRACT8
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ9
BÖLÜM 2: GENEL BİLGİLER11
2.1. Boyarmaddeler11
2.1.1. Reaktif Boyarmaddeler ve Genel Özellikleri11
2.1.2. Boyarmaddelerin Çevreye Etkileri12
2.2. Ozon12
2.2.1. Ozonlama Yoluyla Renk Gideriminde Etkili Faktörler
2.2.1.1. pH'ın Etkisi
2.2.1.2. Ozon Dozunun Etkisi14
2.3. Aktif Karbon14
2.3.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Maddeler
2.3.2. Aktivasyon Prosesi16
2.3.2.1. Fiziksel Aktivasyon16
2.3.2.2. Kimyasal Aktivasyon16
2.3.3. Aktif Karbon Turieri
2.3.3. Aktif Karbon Turieri 17 2.3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları 17
2.3.3. Aktif Karbon Turieri
2.3.3. Aktif Karbon Turieri172.3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları17BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM183.1. RR195 Boyarmaddesinin Yapısı ve Özellikleri183.2. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler193.3. Yöntem193.3.1. Enstrümantal Yöntemler193.3.1.1. UV-VIS Spektrofotometrik Ölçümler193.3.1.2. FT-IR Spektrometrik Analizleri20
2.3.3. Aktif Karbon Turleri 17 2.3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları 17 BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM 18 3.1. RR195 Boyarmaddesinin Yapısı ve Özellikleri 18 3.2. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler 19 3.3. Yöntem 19 3.3.1. Enstrümantal Yöntemler 19 3.3.1.1. UV-VIS Spektrofotometrik Ölçümler 19 3.3.1.2. FT-IR Spektrometrik Analizleri 20 3.3.1.3. TOK Analizleri 20
2.3.3. Aktif Karbon Turieri172.3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları17BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM183.1. RR195 Boyarmaddesinin Yapısı ve Özellikleri183.2. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler193.3. Yöntem193.3.1. Enstrümantal Yöntemler193.3.1.1. UV-VIS Spektrofotometrik Ölçümler193.3.1.2. FT-IR Spektrometrik Analizleri203.3.1.3. TOK Analizleri203.3.1.4. Yüzey Analizleri ve Porozimetre Ölçümleri20
2.3.3. Aktif Karbon Turieri172.3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları17BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM183.1. RR195 Boyarmaddesinin Yapısı ve Özellikleri183.2. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler193.3. Yöntem193.3.1. Enstrümantal Yöntemler193.3.1.1. UV-VIS Spektrofotometrik Ölçümler193.3.1.2. FT-IR Spektrometrik Analizleri203.3.1.3. TOK Analizleri203.3.1.4. Yüzey Analizleri ve Porozimetre Ölçümleri203.3.1.5. SEM Analizleri20
2.3.3. Aktif Karbon Turieri172.3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları17BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM183.1. RR195 Boyarmaddesinin Yapısı ve Özellikleri183.2. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler193.3. Yöntem193.3.1. Enstrümantal Yöntemler193.3.1.1. UV-VIS Spektrofotometrik Ölçümler193.3.1.2. FT-IR Spektrometrik Analizleri203.3.1.3. TOK Analizleri203.3.1.4. Yüzey Analizleri ve Porozimetre Ölçümleri203.3.1.5. SEM Analizleri203.3.1.6. Termal Analizler21
2.3.3. Aktir Karbon Turieri 17 2.3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları 17 BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM 18 3.1. RR195 Boyarmaddesinin Yapısı ve Özellikleri 18 3.2. Kullanılan Cihaz, Araç ve Gereçler 19 3.3. Yöntem 19 3.3.1. Enstrümantal Yöntemler 19 3.3.1.1. UV-VIS Spektrofotometrik Ölçümler 19 3.3.1.2. FT-IR Spektrometrik Analizleri 20 3.3.1.3. TOK Analizleri 20 3.3.1.4. Yüzey Analizleri ve Porozimetre Ölçümleri 20 3.3.1.5. SEM Analizleri 20 3.3.1.6. Termal Analizler 21
2.3.3. Aktif Karbon Turleri
2.3.3. Aktif Karbon Turieri

3.3.3.1. Zeytin ve Kayısı Çekirdeklerinin Hazırlanması	22
3.3.3.2. Aktif Karbonların Hazırlanması	23
BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA	24
4.1. RR 195' in UV-VIS Spektrumu	24
4.2. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu	25
4.3. Ozonlamada Optimum Boyarmadde Başlangıç pH'nın Saptanması	28
4.4. Ozonlamada Optimum Boyarmadde Derişiminin Saptanması	30
4.5. Optimum Aktif Karbon Miktarının Saptanması	31
4.6. O ₃ /AK yönteminde, farklı aktivasyon işlemleriyle elde edilen aktif	
karbonların etkinliğinin araştırılması	32
4.7. RR195 boyarmaddesinin GAK, TAK, TAK1 ve TAK4 ile katalitik ozonlanm	a
verimlerinin karşılaştırılması	35
4.8. RR 195 Azo Boyarmaddesinin FT-IR Spektrumları İle Yapı Tayini	40
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	42
REFERANSLAR	44

ŞEKİL Lİ	STESİ SAYFA
Şekil 3.1.	RR 195 boyarmaddesinin kimyasal yapısı 18
Şekil 3.2. (Ozonlama sisteminin şematik gösterimi 21
Şekil 3.3. /	Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Düzenek
Şekil 4.1.	RR 195'in UV-Vis spektrumu (C $_0$ boyarmadde: 100 mg/L) 24
Şekil 4.2.	TAK1 örneğinin DTA (üst) ve TGA (alt) spektrumları
Şekil 4.3.	TAK4 örneğinin DTA (üst) ve TGA (alt) spektrumları
Şekil 4.4.	Çalışılan altif karbon örneklerinin SEM görüntüleri: a)TAK1, b)TAK4, c)TAK, d)GAK 28
Şekil 4.5. I	RR195 boyarmaddesinin farklı başlangıç pH'larında ozonlanmasında UV-Vis absorbans ölçümleri: (a) çift bağ, (b) aromatiklik ve (c) renk giderimi (C ₀ (O ₃): 8 g O ₃ /s, C ₀ (boyar madde): 100 mg/L) 29
Şekil 4.6.	RR195 boyarmaddesinin farklı başlangıç pH'larında ozonlanmasında %TOK sonuçları (C₀(O₃): 8 g O₃/s, C₀(boyar madde): 100 mg/L) 30
Şekil 4.7. l	RR195 boyarmaddesinin farklı başlangıç derişimlerinde ozonlanan örneklerin %TOK sonuçları (C₀(O₃): 8 g O₃/s, C₀(boyar madde): 100 mg/L, pH 11)31
Şekil 4.8. (Ozon/Katalizör yönteminde katalizör miktarının, RR195'in renk giderimine etkisi (pH:11, C ₀ (boyarmadde):100 mg/L, ozonlama süresi:2 dk) 32
Şekil 4.9.	RR 195 boyarmaddesinin zeytin çekirdeğinden hazırlanmış farklı katalizörlerle ozonlanmasında, % giderim performanslarının karşılaştırılması (pH 11, C ₀ (O ₃): 8 g O ₃ /s, C ₀ (boyar madde): 100 mg/L) 33
Şekil 4.10	. RR 195 boyarmaddesinin katalitik ozonlanmasında, kayısı çekirdeğinden hazırlanan (TAK4), (TAK5) ve (TAK6) katalizörleri mevcudiyetinde, % giderim performanslarının karşılaştırılması (pH 11, C ₀ (O ₃): 8 g O ₃ /s, C ₀ (boyar madde): 100 mg/L) 34

Şekil 4.11.	RR195 boyarmaddesinin GAK, TAK, TAK1 ve TAK4 ile katalitik
(ozonlanma verimlerinin yukarıdan aşağıya sırasıyla, 220nm, 292 nm
,	ve 532 nm absorbans ölçümlerine göre karşılaştırılması
Şekil 4.12.	pH 7'de RR195 in ozon ve katalitik ozonlanması
Şekil 4.13.	TBA'nın katalitik ozonlamaya etkisi 39
Şekil 4.14.	RR 195 boyarmaddesinin FT-IR spektrumu 40
Şekil 4.15.	O ₃ /TAK1 yöntemiyle 2.dk. muamele sonrası RR 195'in FT-IR spektrumu

TABLO LİSTESİ

SAYFA
Tablo 1. Ticari Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Maddeler 9
Tablo 2.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Maddeler
Tablo 2.2. Aktif Karbonun Bazı Önemli Kullanım Alanları
Tablo 3.1. Reaktif Kırmızı 195 boyarmaddesi hakkında genel bilgiler
Tablo 4.1. BET analiz sonuçlarına göre çalışılan aktif karbon örneklerinin karakteristikleri
Tablo 4.2. Ozonlanmış örneklerin % TOK giderimi
Tablo 4.3. RR 195 için Infrared korelasyon tablosu41

ÖZET

Bu çalışmanın amacı; Türkiye'deki zeytin ve kayısı işleme tesislerinin atığı olan işlenmemiş cekirdeklerinden, ticari reaktif azo boyarmaddesinin (Reaktif Red 195-RR195) katalitik ozonlama yöntemiyle giderilmesinde etkin bir katalizör geliştirmektir. Zeytin çekirdekleri Adana yerli zeytin işleme tesisleri, kayısı çekirdekleri ise Malatya kayısı işleme tesislerinden temin edilmiştir. Bu çalışmada ham çekirdekler, ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH gibi kimyasallarla muamele edilmiş ve daha sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen materyaller, RR195 boyarmaddesinin sulu çözeltide katalitik ozonlanmasında kullanılmıştır. KOH ile kimyasal aktivasyona tabi tutulan zeytin cekirdeklerinde (TAK1) mikrogözeneklilik, kayısı cekirdeklerinde (TAK4) mezo gözeneklilik artısı ile iyi kalite aktif karbon örnekleri elde edilmiştir. Bu çalışmanın bir diğer amacı, zeytin ve kayısı çekirdeğinden hazırlanan aktif karbon örneklerinin (TAK1 ve TAK4), RR195'in ozonlanmasında katalitik performanslarını, ticari olan granüle karbon (GAK) ve toz aktif karbon (TAK) örnekleri ile karşılaştırmaktır. Reaksivon pH'ı, boyarmadde derisimi ve katalizör miktarının optimizasyon calısmaları; 532 nm'deki absorbans değerleri (renklilik), 220 nm (çifte bağ) ve 280 nm'deki (aromatiklik) absorbans değerleri ve TOK parametreleri ile belirlenmiştir. Tüm örneklerin yüzey alanları ve gözenek karakterizasyonu 77 °K' de N₂ adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Micromeritics Tristar 3000 model yüzey analizör ve porozimetre cihazında yapılmıştır. En yüksek BET yüzey alanı, 2,29 nm partikül boyutuna sahip olan TAK1 örneğinde 1275 m²/g olarak bulunmuştur. 2 dakikalık katalitik ozonlama sonrasında TAK1 ve TAK4'ün renk giderme etkinlikleri GAK ve TAK ile kıyaslandığında, TAK1 ve TAK4 (sırasıyla, %90,4 ve %91,3), GAK ve TAK'a göre (sırasıyla %84,6 ve %81,2) daha iyi performans göstermişlerdir. Elde edilen sonuçlar; daha fazla yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip TAK1 ve TAK4 aktif karbonlarının Türkiye'de üretilip değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır.

Anahtar kelimeler: Katalitik ozonlama, aktif karbon, reaktif azo boyarmadde, reaktif kırmızı 195, kayısı çekirdeği, zeytin çekirdeği

ABSTRACT

The aim of this work to develop an efficient catalyst based on raw olive and apricot stone, which are wastes in olive and apricot plants in Turkey for the removal of a commercial reactive azo dye (Reactive Red 195-RR195) by catalytic ozonation process. The olive and apricot stones were obtained from an olive oil producing plant (Adana) and apricot plant (Malatya), respectively. In this study, the preparation of activated carbon was carried out by impregnation of olive and apricot stones with ZnCl₂, H₃PO₄ and KOH solution and then carbonization. The resulting materials were used to remove a reactive dye (RR195) from aqueous solutions by catalytic ozonation. Chemical activation with KOH of olive stone (TAK1) and apricot stone (TAK4) were proved to be effective in producing good quality activated carbons, while micro and mesoporosity are enhanced, respectively. The other objective of this study is to compare the performances of catalytic ozonation processes of two activated carbon prepared from olive stone (TAK1) and apricot stone (TAK4) with commercial ones (granular activated carbon-GAK and powder activated carbon-TAK) in degradation of reactive azo dye (Reactive Red 195). Optimization of the reaction pH and amount of catalyst was made in accordance with the absorbance values of treated aqueous dye solutions (absorbances at 532 nm), the absorbance of double bonds and aromatics (absorbances at 220 and 280 nm, respectively) and the TOC removal. Pore properties of the activated carbon such as BET surface area, pore volume, pore size distribution, and pore diameter were characterized by N₂ adsorption using Tristar 3000(Micrometrics, USA) surface analyser. The highest BET surface area carbon (1275 m²/g) was obtained from TAK1 with a particle size of 2.29 nm. After 2 min catalytic ozonation, decolorization performances of TAK1 and TAK4 (90.4% and 91.3%, respectively) were better than that of GAK and PAK (84.6% and 81.2%, respectively). Experimental results showed that production of porous activated carbons with their high surface areas from olive and apricot stones are feasible in Turkey.

Key words: Catalytic ozonation; activated carbon; reactive azo dye; Reactive Red 195; apricot stone; olive stone

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Atık su arıtımında geleneksel biyolojik ve kimyasal arıtım teknolojileri kullanılmaktadır. Bu teknolojilerde temizlenmiş suyun kalitesinin arttırılmasında adsorban kullanımı uzun zamandan beri bilinmekle birlikte kirlilik dozunun ve kirletici sayısının çok hızlı artmasına bağlı olarak yeni arıtım teknolojilerine ve daha güçlü ve tekrarlanabilir kullanımı olan adsorbanlara ihtiyaç artmıştır. Adsorban olarak ucuz ve çevresel atıklardan elde edilen aktif karbonun kullanımı önemli bir yere sahiptir. Aktif karbon, karbon içerikli her türlü (katı veya sıvı) organik materyalin fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemlerine göre işlenmesi sonucu elde edilmektedir. Metodun ve işlemin farklılığına göre aktif karbon kalitesi de değişmektedir. Üretim proseslerine göre genelde mikro ve mezo gözeneğe sahip 250-4000 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmektedir. Aktif karbon metod ve kullanım alanına bağlı olarak toz, granül, pellet olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır.

Ozon yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması nedeniyle birçok organik bileşiğin parçalanmasına olanak sağlar. Bu bileşikler içinde boyar maddeler önemli bir yere sahiptir Son yıllarda kirlilik gideriminde ozonla birlikte aktif karbon kullanımı oldukça önemli bir arıtım prosesi olarak öne çıkmaktadır (GÜL, 2010). Bu kombinasyonda aktif karbon, ozonun toksik bileşiklere parçalayabilirliğini yüksek oksidatif yüzeyleri sayesinde arttırmaktadır. Böylece prosesin arıtım verimi artmaktadır.

Aktif karbonun ozon reaksiyonuna etkisi hidroksil radikalinin üretimini artırması şeklindedir (GÜL, 2007). Ozonun sulu ortamda bozunması sonucu oluşan hidroksil radikalinin ozonun kendisinden daha reaktif olduğu bilinmektedir.

Aktif karbon üretiminde kullanılacak ham materyaller, aktif karbon kullanılması amaçlanan alana, prosesin yapısına, adsorplanması istenen maddenin özelliklerine ve maliyete göre seçilmektedir. Endüstride kullanılan aktif karbonların üretiminde tercih edilen ham maddeler ve bunların yüzde kullanımı Tablo 1 'de verilmektedir.

Llommo delo	0/ Kulloning
Hammadde	% Kullanimi
Odun	35
Kömür	28
Linyit	14
Hindistan cevizi kabuğu	10
Turba	10
Diğerleri	3
l č	

Tablo 1 . Ticari Aktif Karbon Ü	Jretiminde Kullanılan	Ham Maddeler
--	-----------------------	--------------

Odun, fındık kabuğu, kömür gibi çeşitli ham materyallerden üretilen aktif karbonlar gözenekli bir yapıya sahiptirler. Bu ham materyaller, kimyasal veya fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra üretilen aktif karbonların mikro gözenek yapılarında oldukça önemli bir artış meydana gelirken, oldukça yüksek yüzey alanları elde edilebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda örnekler 400-1000°C arasında karbonize edilirken, kimyasal aktivasyon işleminde ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH gibi kimyasallarla emdirme yapılmaktadır. Kimyasal aktivasyonda sıcaklık kullanılan emdiriciye göre 500-800°C arasında değişmektedir. Gerek aktivasyon yöntemi gerekse kimyasal aktivasyonda kullanılan emdirici aktif karbonun yüzey alanı yanında tüm özelliklerini önemli oranda etkilemektedir. Özellikle kimyasal aktivasyonda nano boyutlarda parçacık ve gözenek boyutu azalırken yüzey alanı artmaktadır. Bunun da katalitik etkiyi artıracağı düşünülmektedir.

Aktif karbonla adsorpsiyon su arıtım uygulamalarında çok verimli bir proses olmasına karşın gerek adsorbantların üretimi gerekse işletme maliyetinin yüksek oluşu alternatif uygulamaların arayışını gündeme getirmiştir. Tarımsal yan ürünler kolay, ucuz ve bol miktarda bulunabilen aktif karbon hammaddeleridir. Yapılan çalışmalar, tarımsal yan ürünlerin karbonizasyonu ve aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç ham maddesine ve aktivasyon metoduna bağlı olarak değişebileceğini, ancak elde edilen deneysel karbonların adsorpsiyon kapasitesinin, ticari amaçla satılan aktif karbonlar ile yarışabilir düzeylerde olduğu bulunmuştur (MARTINEZ., 2006; ÖNAL, 2006).

Zeytin ve kayısı çekirdekleri, üretiminin bolca yapıldığı Akdeniz ülkelerinde ürünün işlenmesinden sonra geriye kalan atık maddelerdir. Türkiye zeytinyağı üretiminde dünyanın ileri gelen ülkelerinden biridir. Ülkemizin zeytinyağı üretimi yıllık 100.0000-250.000 ton arasındadır ve önemli miktarda zeytin çekirdeği atık olarak çevreye bırakılmaktadır (UĞURLU, 2007). Malatya bölgesi başta olmak üzere, yılda yaklaşık 120.000 ton kayısı üretimi söz konusudur. Bu bölgedeki kuru kayısı üreticiliğine bağlı olarak yılda 40.000 tona çıkan kayısı çekirdeği ve bunun aktif karbon olarak potansiyeli bulunmaktadır (ŞENTORUN-SHALABY, 2006).

Zeytin ve kayısı çekirdeğinin karbonizasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, sulu çözeltideki çok sayıda kirleticinin giderilmesinde sorbent olarak başarıyla kullanıldığı çok sayıda mevcuttur (GALIATSATOU, 2002; CIMINO, 2005; MARTINEZ; 2006; KULA, 2008). Aktif karbonların adsorbsiyon kapasitelerinin yanında, yüzey kimyasal özellikleri ve sahip oldukları yüksek yüzey alanları ile katalitik aktivite özelikleri de bulunmaktadır (FARIA, 2005). Kimyasal olarak modifiye zeytin çekirdeğinin safranin boyarmaddesinde sorbent olarak kullanımı ve ZnCl₂ ile kimyasal olarak aktive edilmiş kayısı çekirdeğinin, üç boyarmaddenin giderilmesinde kullanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur (AZİZ, 2009; AKMİL-BAŞAR, 2006).

10

Bu proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmada, Adana bölgesindeki zeytin ve Malatya bölgesindeki kayısı çekirdekleri aktif karbon üretiminde hammadde kaynağı olarak seçilmiş ve model reaktif boyarmaddenin (RR195), katalitik ozonla parçalanmasında ucuz ve basit yöntemle hazırlanabilen bu AK'ların katalitik performansları araştırılmıştır. Bu çalışmada zeytin ve kayısı çekirdeğinden hazırlanan aktif karbonlar, kimyasal aktivasyon işlemiyle ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH gibi kimyasallarla muamele edilmiş ve karbonizasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen AK örneklerinin katalitik performansları, ticari üretilmiş granüle ve toz AK örnekleriyle karşılaştırılmıştır. KOH ile aktive edilmiş zeytin ve kayısı çekirdeklerinden katalitik elde edilen AK'ların, boyarmaddenin (RR195) ozonlama yöntemiyle parçalanmasında katalizör olarak uygun bir madde olduğu saptanmıştır (GÜL, 2011).

BÖLÜM 2: GENEL BİLGİLER

2.1. Boyarmaddeler

Boyarmadde genel anlamda bir cisme kalıcı olarak renk veren organik yapıdaki maddedir. Boyarmaddeler doğal olarak bitkilerden, hayvanlardan, birçok madenin karışımlarından veya sentetik yollardan elde edilebilmektedir ve bu boyarmaddeler başta tekstil, kâğıt, plastik, gıda, kozmetik, deri ve fotoğrafçılık gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Boyarmadde yapısındaki renk veren gruplara kromofor denilmekte ve kromofor gruplarının hepsi azot, nitro, nitroso ve karbonil grubu gibi çift bağ içermektedirler. Boyarmadde içersinde yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunların renkleri soluk olduğundan oksokrom denilen elektron verici hidroksil, amin, karboksil, sülfo gibi birinci dereceden yer değiştiricilerin ve antioksokrom denilen karbonil, nitrozo gibi ikinci dereceden yer değiştiricilerin bağlanmasıyla hem renk koyulaşır hem de renkli bileşik liflere karsı afinite kazanarak boyarmadde niteliği kazanır. Bu nedenle bir maddenin boyarmadde özelliği taşıması için yapısında kromofor ve oksokrom gruplarını barındırması gerekmektedir. Bu gruplar boyarmaddenin boyanacak materyal ile kimyasal olarak reaksiyona girerek materyalin renklendirilmesini sağlamaktadır.

2.1.1. Reaktif Boyarmaddeler ve Genel Özellikleri

Boyanacak elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif grupları içeren boyarmaddelerdir. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar ve neredeyse tüm boyama işlemlerine uygundur. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor grup taşıyan renkli grup yanında boyamadan sorumlu olan reaktif grup, birde moleküle

çözünürlük sağlayan grup içermesidir (CLARKE, 1982). Kromoforu taşıyan gruplar çoğunlukla azo, antrakinon ve ftalosiyanin türevleridir.

Reaktif boyarmaddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Bu boyarmaddeler yüksek ölçüde suda çözünebilmektedir. Karakteristikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Küçük partikül özelliği sayesinde life hızlı bir şekilde nüfuz etmektedirler. Çok parlak renklere sahip reaktif boyarmaddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar.

2.1.2. Boyarmaddelerin Çevreye Etkileri

Sentetik boyarmaddeler ve pigmentler boya, baskı ve tekstil endüstrilerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Yılda ortalama 7x10⁵ tonun üzerinde yaklaşık 10.000 farklı boya üretilmekte ve bu boyaların % 10'u endüstriyel arıtma tesisi çıkış suları ile sulu ortamlara verilmektedir. En çok su kullanan endüstriyel sektörler arasında yer alan tekstil atık suları miktar ve bileşim yönünden çok değişken olup, kompleks bir yapıya sahiptirler. Tekstil endüstrisi atık suları yüksek derişimde boyar madde, BOİ, KOİ, TOK ve AKM ihtiva eden atık sulardır. Bu yüksek oranda KOİ ve renk verici maddeler atık suyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyun arıtımını güçleştirmektedir (BANDARA, 1999; DAI, 1996; SO, 2002; STYLIDI, 2003; HU, 2003).

Atık suya bakıldığında saptanabilen ilk kontaminant renktir ve su yataklarına verilmeden önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Atık sudan nehirlere geçen rengin gün ışığını filtrelemesi ve besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır. Ayrıca bu atıklar akut solunum yetmezliği gibi birçok sağlık probleminin oluşmasını da sağlamaktadırlar.

Tekstil endüstrisi üretiminde kullanılan boyalar biyolojik arıtmaya dirençli toksik ve refrakte maddeler olup, birçoğu oldukça karışık polimer yapılara sahiptir (CHUN, 1999). Tekstil atık sularındaki azo boyaları parçalanmaya uğramasına rağmen oluşan ara ürünler (aromatik aminler) ekosistemi ciddi bir şekilde tehdit edebilmektedir. Tekstil liflerinin boyanmasında kullanılan bu boyarmadde gruplarından bazıları indirgenerek parçalanıp alerjik ve karsinojenik etkilere yol açabileceklerinden bazı azo boyarmaddeleri sağlık açısından tehlike yaratmaktadır.

2.2. Ozon

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins tarafından yapılan

12

çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atık sularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat (küp) boyarmaddesi içeren atık su için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır (STRICKLAND, 1995; KILIÇER, 2006; WU, 2001). Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atık su arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atık sularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir.

Boya içeren atık sulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atık suların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak, ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferidir. Azo boyarmadde içeren atık suların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozajlarına ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir (WANG, 2003). Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ila %87 oranında düşürebildiği ve atık suyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atık suyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir.

2.2. 1. Ozonlama Yoluyla Renk Gideriminde Etkili Faktörler

2.2.1.1. pH'ın Etkisi

Ozonun kirleticiler ile reaksiyonu pH'a bağımlıdır. Direkt ve indirekt olmak üzere iki tip reaksiyon oluşabilmektedir (ALATON, 2002; HSU., 2001).

 Direkt Reaksiyon (Moleküler ozon): pH 2 ve altında oluşur (denklem 1). Düşük pH'larda ozon belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerle elektrofilik, nükleofilik ya da dipolar katılma gibi seçici reaksiyonlar verir.

$$O_3 + M \to M_{oksit} \tag{1}$$

• 2. İndirekt Reaksiyon (Serbest radikal oluşumu): pH 7 ve üzerinde oluşur (denklem 2 ve denklem 3). Yüksek pH'larda ozon daha hızlı bozunur ve baskın olarak hidroksil radikali oluşturur.

$$O_3 + H_2O \rightarrow HO + O_2 \quad (2)$$
$$HO + M \rightarrow M_{oksit} \quad (3)$$

Denklem 3'de M kirletici bileşenler ve M_{oksit} yükseltgenen bileşenlerdir.

Genel olarak nötral pH'larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür, düşük pH'larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH'larda oluşan radikaller reaksiyon verir.

Hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli moleküler ozona göre daha yüksek olduğundan indirekt reaksiyonlarda oksidasyon daha hızlıdır.

Ozonlama ile pH arasındaki diğer ilişki ise ozonlama süresince pH'da oluşan değişimlerdir. Neamtu ve arkadaşlarının dispers boyama atık suyu ile yaptığı çalışmada; başlangıçta pH 6,7 olan banyo pH'ının 30 dakikalık ozonlama sonunda pH 3,76'ya düştüğü, Zhang ve arkadaşlarının reaktif boyarmaddelerle yaptıkları çalışmada ise, 30 dakikalık ozonlama sonunda banyo pH'ının, pH 10'dan pH 3,96'ya düştüğü rapor edilmiştir (NEAMTU, 2004; ZHANG, 2004). Bu sonuçlar ozonlamanın etkisi ile boyarmaddelerin asidik karakterli düşük moleküler ağırlıklı polar yapılara parçalandığını göstermektedir (GÜL, 2007).

2.2.1.2. Ozon Dozunun Etkisi

Oksidasyon reaksiyonlarını moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri verdiğinden ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama etkinliğinin artacağı açıktır (CIARDELLI, 2001; WU, 2001; KOCH, 2002; SEVİMLİ, 2002; KONSOWA, 2003; OĞUZ, 2005).

2.3. Aktif Karbon

Büyük kristal ve amorf yapıda olan aktif karbon, oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanları tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbon, poröz madde olarak bilinir ve geniş spesifik yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden, sıvı ve gaz fazda

bulunan tehlikeli bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılmasında ve yok edilmesinde sıkça kullanılmaktadır (TANTEKİN, 2006).

Aktif karbonlar, kömür ve selülozik maddeler gibi çeşitli materyallerden hazırlanır. Aktif karbonların hazırlanması için tarımsal ürünlerden çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu tarımsal ürünler arzu edilen kullanım için oldukça ucuzdur. Ayrıca bu tarımsal ürünlerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının yüksek olması aktif karbonların üretilmesinde ham materyal olarak seçilmesinde oldukça etkili bir faktör olmuştur (PALA, 2006; UĞURLU, 2007).

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanı ve yeterli gözenek dağılımına sahip olduklarından birçok uygulamada adsorban olarak sıkça kullanılmaktadır. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler, Aktif karbonlar iki tip safsızlık içermektedirler. Bunlardan ilki aktif karbona kimyasal olarak bağlanmış olan elementlerdir. Başlangıç maddelerinden türeyen ve tamamlanmamış karbonizasyon sonucu olarak aktif karbonun yapısında kalan veya aktivasyon esnasında yüzeye kimyasal olarak bağlanan oksijen ve hidrojen bu safsızlıklardandır. İkincisi ise ürünün organik kısmı olmayan, inorganik bileşenler içeren kül kısmıdır. Aktif karbonun tanecik boyutlarının dağılımı önemlidir. Adsorplama kapasitesi tanecik boyutu ile ters orantılıdır. Yani küçük tanecikler daha hızlı adsorplama kapasitesine sahiptir.

The International Union of Pure and Applied Chernistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır (GREGG, 1982). Bunlar;

Makro gözenekler	(r> 50 nm)
Mezo gözenekler	(2 <r 50="" <="" nm)<="" th=""></r>
Mikro gözenekler	(r < 2 nm)
a) Süper- mikro gözenekler	(1 <r 2="" <="" nm)<="" th=""></r>
b) Ultra- mikro gözenekler	(r < 0.5 nm)
	Makro gözenekler Mezo gözenekler Mikro gözenekler a) Süper- mikro gözenekler b) Ultra- mikro gözenekler

2.3.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Maddeler

Aktif karbon üretiminde kullanılacak ham materyaller, aktif karbon kullanılması amaçlanan alana, prosesin yapısına, adsorplanması istenen maddenin özelliklerine ve maliyete göre seçilmektedir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan değişik ham maddeler Tablo 2.1' de verilmektedir KÖSEOĞLU, 2005)..

Mısır koçanı ve mısır sapı	İçki imalathanesi atığı
Hindistan cevizi kabuğu	Kösele atığı
Pirinç kabuğu	Deniz yosunu
Fındık kabuğu	Şeker kamışı
Çiğit kabuğu	Karbonhidrat
Meyve özü atığı	Kauçuk atığı
Testere talaşı	Mısır şekeri
Kahve çekirdeği	Petrol
Meyve çekirdeği	Turba
Lignin	Tahıl
Kömür	Linyit
Odun	Kemik
Balık	Kan
Grafit	Melas

Tablo 2.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Maddeler

2.3.2. Aktivasyon Prosesi

Odun, fındıkkabuğu, kömür gibi çeşitli ham materyallerden üretilen aktif karbonlar gözenekli bir yapıya sahiptirler. Bu ham materyaller, kimyasal veya fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra üretilen aktif karbonların mikro gözenek yapılarında oldukça önemli bir artış meydana gelmektedir.

2.3.2.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işleminde, karbon içerikli ham maddelerin yüzey alanlarının arttırılması ve gözeneklerin gelişimi için 700-1100°C sıcaklık aralığında su buharı, hava veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir.

2.3.2.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işleminde, karbon içerikli ham maddeler fosforik asit, çinko klorür, sülfürik asit, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, karbonatlar gibi kimyasallarla emdirme yapıldıktan sonra aktivasyon işlemine tabi tutulur. Kimyasal aktivasyon için sıcaklık aralığı 400-900°C' dir. Bu kimyasallardan en çok kullanılanları çinko klorür ve fosforik asittir. Son zamanlarda potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların hazırlanmasında emdirici olarak kullanılmıştır. Yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar gaz depolamada kullanılmaya elverişlidirler. Üretilen aktif karbonların gözeneklerinin gelişimi aşağıda sıralanan koşullar nedeniyle birbirlerinden farklıdır. Bunlar;

- Ham materyalin yapısı,
- Karbon içerisindeki inorganik safsızlıklar,
- Gazlaştırma sıcaklığı,
- Gazlaştırma süresi,
- Gaz akış hızı,
- Karbonun partikül büyüklüğü' dür.

2.3.3. Aktif Karbon Türleri

Fiziksel veya kimyasal aktivasyonla uygun hammaddelerden üretilen aktif karbonlar üç türde hazırlanır. Bunlar toz, granüler ve pellettir. Toz aktif karbonlar, atık suların temizlenmesi işleminde sıkça kullanılırlar. Toz aktif karbonlar muamele edilmesi istenen su içerisine yeteri miktarda katılarak istenmeyen kötü koku, tat ve rengin giderilmesini sağlar. Granüler ve pellet halindeki aktif karbonlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılır. Ayrıca, granüler haldeki aktif karbonlar atık suların temizlenmesi işleminde de sıkça kullanılmaktadır.

2.3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonların tarihin akışı içerisinde kullanım alanları genişleme göstermiştir. Son yıllarda sanayide aktif karbonlar en yaygın olarak renk giderme basamağında kullanılmaktadırlar. Birçok endüstri ürünlerini renklendirmek amacıyla, boya ve pigmentlerden yararlanılır. Atık sular içerisinde bulunan boyaların büyük bölümü toksik olmamakla beraber, sularda istenmeyen bir görüntüye neden olurlar. Özellikle tekstil atıklarında bu rengin giderilmesi çevresel problemlerin en aza indirilmesi için önem arz etmektedir. Renkli atık sular su kaynaklarına ulaştıklarında, güneş ışığının suda yaşayan bitkiler üzerindeki fotosentetik aktivite etkisinin, azalmasına neden olurlar. Bu durum ortamda anaerobik şartların gelişimine neden olacağından, aerobik deniz canlılarının birçoğunun ölümüne neden olur. Arıtma faaliyetlerinde fızikokimyasal ve biyolojik yöntemlerden yararlanılmakla beraber bu faaliyetlerin uygulamasında bir takım zorluklar mevcuttur. Bu nedenle atık sularda, çözeltide asılı duran katı parçacıkların, kokuların, organik maddelerin ve yağların uzaklaştırılmasında sıvı faz adsorpsiyonunu etkili olduğu bulunmuştur.

Günümüzde yaygın şekilde kullanılan aktif karbonların kullanım alanları, genel olarak iki başlık altında sınıflandırılabilir. Bunlar;

1) Sıvı faz uygulamaları,

2) Gaz faz uygulamaları.

Aktif karbonun kalitesinin belirlenmesinde renk adsorpsiyon özelliği önemli bir parametredir. Bu parametrenin ölçülmesi için de metilen mavisi adsorpsiyonundan

yararlanılır. Aktif karbon ne kadar yüksek hacimde metilen mavisi adsorplarsa, o kadar kaliteli bir aktif karbondur.

Üretilen aktif karbonların karakterizasyonunda incelenen bir diğer parametre ise iyot sayısıdır. Bir adsorbanın iyot sayısı; 1 gram adsorbanın adsorplayabildiği mg cinsinden iyodun ağırlığıdır. Aktif karbonun bazı önemli kullanım alanları Tablo 2.2' de verilmektedir:

Tablo 2.2. Aktif Karbonun Bazı Önemli Kullanım Alanları

Sıvı Faz	Gaz Faz
Endüstriyel suların işlenmesi	Çözücü geri kazanımı
İçme sularının işlenmesi	Gaz maskesi
Yeraltı sularının işlenmesi	Kumaş
Renk giderimi	Klima
Kimyasal ve farmakolojik saflaştırma	Hava saflaştırma
Metallerin geri kazanımı (Altın)	

BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Reaktif Boyarmaddenin Yapısı ve Özellikleri

Vinilsülfon reaktif grup ve monoklortriazin içeren suda çözünen bifonksiyonel azo boyarmaddesi Reaktif Kırmızı 195 (RR 195) ile çalışıldı. RR 195 boyarmaddesinin kimyasal yapısı Şekil 3.1. 'de verilmektedir.



Şekil 3.1. RR 195 boyarmaddesinin kimyasal yapısı

Çalışmada kullanılan Reaktif Kırmızı 195 (RR 195) boyarmaddesinin hakkında genel bilgiler Tablo 3.1. 'de verilmektedir.

	<u></u>
Sınıfı	Reaktif
Kimyasal Sınıfı	Monoazo
Ticari ve Genel Adı	Synozol Red HF-6BN 150% C.I. Reactive Red 195
Molekül Formülü	$C_{31}H_{19}CIN_7Na_5O_{19}S_6$
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	1136,3
λ _{max} (nm)	532

Tablo 3.1. Reaktif Kırmızı 195 boyarmaddesi hakkında genel bilgiler

3.2. Kullanılan cihaz, araç ve gereçler

Ozon jenaratörü: TOG C2B (8g/s) (Glasgow, İskoçya) UV-VIS Spektrofotometre: (Shimadzu UV-2101 PC) FTIR Spektrofotometre: Perkin Elmer RX I FTIR spektrometre Toplam Organik Karbon Analizörü (TOK): Tekmar-Dohrmann Apollo 9000 Yüzey analizörü ve porozimetre: Micromeretics Tristar 3000 model yüzey analizörü Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): JEOL-JSM 5500 Model Diferansiyel Termal Analiz (DTA): Shimadzu DTA-50 sistemi Termogravimetrik Analiz (TGA): Shimadzu TGA-50 sistemi pH metre (HI 8314) Santrifüj Cihazı (NF 800/800 R) Membran Filtre 0,20-µm membrane NC 20filtre.

3.3. YÖNTEM

3.3.1. Enstrümental Yöntemler

3.3.1.1. UV/Vis Spektrometrik Analizler

Çalışılan reaktif boyarmaddenin absorbans taraması yapılarak maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu;532 nm'deki absorbans (renk), 220 nm'deki absorbans (çift bağ karakterizasyonu) ve 292 nm'deki absorbans (aromatikliğin karakterizasyonu) ölçümleri yapıldı.

3.3.1.2. FT-IR Spektrometrik Analizleri

RR195 örneklerinin başlangıç ve katalitik ozonlama sonrası, Fourier transform infrared (FTIR) absorbans spektrumları 4400-450 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 4 cm⁻¹ resolution değeriyle, Perkin Elmer RX I FTIR spektrometre ile bellirlendi. Örnekler suyunu uzaklaştırmak amacıyla dondurarak kurutma (freeze-drying) işlemine tabi tutulduktan sonra KBr pelletleri hazırlanarak (örnek/KBr ağırlık oranı 1/100 olacak şekilde) spektrumları alındı.

3.3.1.3. TOK Analizleri

TOK analizleri için başlangıç boya çözeltisi ve katalitik ozonlama sonrası alınan örnekler önce aktif karbonların uzaklaştırılması için santrifüjlendi daha sonra 0,20-µm membrane NC 20 filtreden (Schleicher & Schuell) süzüldü. Örnekler için elde edilen alan değerleri, analizörde standartlarla önceden kaydedilmiş kalibrasyon verileri ile karşılaştırılımak suretiyle, örnek içindeki karbon derişimi ppm cinsinden hesaplandı. Sonuçlar, başlangıç değerine göre % TOK giderimi olarak verildi.

3.3.1.4. Yüzey Analizleri ve Porozimetre Ölçümleri

Zeytin ve kayısı çekirdeğinden KOH ile muamele edilmiş aktif karbon örnekleri (TAK1 ve TAK4), ticari granüle aktif karbon (GAK) ve toz aktif karbon (TAK) örneklerinin yüzey alanı ve yüzey karakterizasyonu 77 K'de N₂ adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Micrometrics Tristar 3000 model yüzey analizör ve porozimetre cihazında; Malatya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde yapıldı. RR195'in katalitik ozonlama ile gideriminde en iyi sonuçlar, KOH ile muamele edilmiş aktif karbon örnekleri (TAK1 ve TAK4) için elde edildiği için, ZnCl₂ ve H₃PO₄ ile muamele edilmiş TAK2, TAK3, TAK5 ve TAK6 örnekleri için bu analizler yapılmadı. TAK1 ve TAK4'ün ticari olanlar ile karşılaştırmaları yapıldığı için, GAK ve TAK örneklerinin de BET yöntemine göre yüzey analizleri ve porozimetre ölçümleri yapıldı.

3.3.1.5. SEM Analizleri

SEM (Scanning electron microscopy) karbonlu malzemelerin morfolojisini net bir şekilde gösteren bir tekniktir Bu teknikle, aktif karbonun 3 boyutlu görüntüsü alınabilmektedir. Bu çalışmada JEOL-JSM 5500 Model SEM görüntü cihazı kullanılmıştır. Çalışma potansiyeli 10 kV olarak uygulandı. Zeytin ve kayısı çekirdeğinden KOH ile muamele edilmiş aktif karbon örnekleri (TAK1 ve TAK4) ,ticari granüle aktif karbon (GAK) ve toz aktif karbon (TAK) örneklerinin SEM analizleri de Malatya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde yapıldı.

20

3.3.1.6. Termal Analizler

Zeytin ve kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon örneklerinin termal karakteristikleri Shimadzu TG/DTA 50 model TG/DTA cihazı ile elde edilmiştir. 10 mg aktif karbon örneği, 10°C /dk sıcaklık artış oranı ve 10 ml/dk N₂ akış hızı ile 800°C sıcaklığa kadar azot gazı ile ısıtıldı. Örneklerin Termal Analizleri İnönü Üniversiteside yapıldı.

3.3.2. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntem olarak tek başına ozon ve katalitik ozon yöntemleri kullanıldı:

- O₃, O₃/GAK (ticari granül aktif karbon), O₃/TAK (Ticari toz aktif karbon),
- O₃/TAK1 (Zeytin çekirdeğinden elde edilen KOH ile muamele edilmiş TAK), O₃/TAK2 (Zeytin çekirdeğinden elde edilen H₃PO₄ ile muamele edilmiş TAK), O₃/TAK3 (Zeytin çekirdeğinden elde edilen ZnCl₂ ile muamele edilmiş TAK),
- O₃/TAK4 (Kayısı çekirdeğinden elde edilen KOH ile muamele edilmiş TAK), O₃/TAK5 (Kayısı çekirdeğinden elde edilen H₃PO₄ ile muamele edilmiş TAK), O₃/TAK6 (Kayısı çekirdeğinden elde edilen ZnCl₂ ile muamele edilmiş TAK).

3.3.2.1. Ozon

Reaktif boyarmaddelerin ozonlanması aşağıda şekli görülen düzenekte çalışıldı.



Şekil 3.2. Ozonlama sisteminin şematik gösterimi

Ozonlama reaksiyonları 1 L'lik cam reaktörden 8g/s ozon gazı geçirilerek gerçekleştirildi. Ozon jeneratörü ve diğer deneysel düzenekler arasındaki bağlantılar teflon borular kullanılarak gerçekleştirildi. Oksidasyon reaktöründen kullanılmadan çıkan ozonun absorblanması için bu reaktörü takip eden, içinde % 2'lik KI (potasyum iyodür) çözeltisi bulunan 2 adet seri bağlı, 250 ml hacmindeki gaz yıkama şişeleri kullanıldı.

100 mg/L boyarmadde çözeltisi hazırlandı. Optimum çözelti pH çalışması için pH 3, 7 ve 11 de denemeler yapıldı. Ozonlama süresi (30 dk) boyunca belirli aralıklarla (5, 10, 20, 30 dk) örnekler alındı ve analizleri (UV/Vis, TOK, SEM vd.) yapıldı.

3.3.2.2. O₃/Katalizör

Direkt ozon yönteminin kullanılacağı sisteme AK eklendi. Optimum parçalanma ve renk gidermenin belirlenebilmesi için farklı miktarlarda AK (0,5;1;1,5;3 ve 5 g/L miktarlarda) denendi. Daha sonraki analizler için örnekler önce santrifüjlenerek daha sonra 0,20-µm membrane NC 20 filtreden (Schleicher & Schuell) süzüldü.

3.3.3. Aktif Karbon Üretimi

Aktivasyon işlemi Malatya İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde 6 cm iç çapında Protherm marka otomatik ayarlı quartz borulu silindirik bir fırın içerisinde yapıldı. Düzenek Şekil 3.3' de görülmektedir.



Şekil 3.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Düzenek

Öğütülmüş ham çekirdekler, Nüve FN500 tipi etüvde kurutulup, analiz yapılmadan önce ise Nüve EVOİ 8 tipi vakum etüvünde tekrar kurutma işlemine tabi tutuldu.

3.3.3.1 Zeytin ve Kayısı Çekirdeklerinin Hazırlanması

Zeytin çekirdekleri 10 °C' de 24 saat kurutuldu. Kurutulmuş çekirdekler havan ve elek kullanılarak çekirdeklerin boyutunun 4 mm' den daha küçük olması sağlandı. Uygun boyuta getirilen (1,25 mm) çekirdekler ağzı kapalı kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edildi. Çukurova Üniversitesi'nde yetiştirilen Adana Yerli cinsi zeytin ağacından yaklaşık 1 kg zeytin toplandı. Zeytinin etli kısmı bıçak yardımıyla temizlendi. Temizlenen zeytin ilk önce musluk suyuyla sonra da saf suyla iyice yıkandı. Yıkanan zeytin etüvde 110 ^oC de 24 saat süreyle kurutuldu. Kurutulan zeytinler havanla kırılarak iç çekirdeği de atılmak suretiyle yalnızca odun

kısmı küçük parçalara ayrıldı. Küçük parçalara ayrılan zeytin çekirdekleri 1 mm çapındaki elekten geçirilerek çapı küçültüldü. Küçük parçalara ayrılan zeytin etüvde 110 ^oC de 24 saat süreyle kurutuldu. Kurutulan zeytin parçalarındaki kalan yağı uzaklaştırmak için hekzan yardımıyla 1 ay süreyle Soxhelet cihazında ayırma işlemine tabi tutuldu. Yağı uzaklaştırılan zeytin parçacıkları aktif karbon haline getirilmesi için İnönü Üniversitesi'ne gönderildi.

Malatya kuru kayısı hazırlama tesislerinden atık olarak getirilen çekirdekler önce laboratuarda oda koşullarında 2 hafta kurutuldu daha sonra 100°C'de etüvde sabit ağırlığa ulaşıncaya kadar bekletildi. Kurutulan çekirdekler havanla kırılarak iç çekirdeği de atılmak suretiyle yalnızca odun kısmı küçük parçalara ayrıldı. Küçük parçalara ayrılan kayısı çekirdekleri 1 mm çapındaki elekten geçirilerek çapı küçültüldü. Öğütülen çekirdekler kimyasal aktivasyon işlemi uygulanıncaya kadar plastik saklama kaplarında muhafaza edildi.

3.3.3.2. Aktif Karbonların Hazırlanması

Emdiricisiz aktivasyon; çekirdekler kuartz küvet içerisine koyularak silindirik fırında 100 mL/dk N₂ atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızında 500- 800 °C sıcaklıklarda 1 saat süre ile aktifleştirildi. Fırın içerisinde inert atmosferde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Örnekler saf su ile nötral oluncaya kadar yıkandıktan sonra 105°C' de 24 saat kurutularak, agat havanda iyice öğütülerek analizler için saklandı.

Çinko Klorür kullanılarak aktivasyon; çekirdekler ZnCl₂ ile emdirme oranı 1:1 olacak şekilde karıştırılarak ve 105°C' de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra kuartz küvet içerisinde silindirik fırında 100 mL/dak N₂ atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızında 500°C sıcaklıkda 1 saat süre ile aktifleştirildi. Fırından alınan örnekler ilk önce bir miktar 0,5 N HCl ile daha sonra saf su ile yıkandı. Örneklerde klorür iyonları kalmayıncaya kadar yıkama işlemi devam ettirildi. Klorür iyonlarının kalıp kalmadığı AgNO₃ testi yapılarak bulundu. Yıkama işleminin ardından aktif karbon 105°C' de 24 saat kurutularak, agat havanda iyice öğütülerek ve analizler için saklandı.

Fosforik Asit kullanılarak aktivasyon; emdirici/hammadde oranı ağırlıkça 0,50:1 (ağırlıkça %25'lik çözelti/50 g hammadde) olacak şekilde karışımlar hazırlandı ve 24 saat sürekli olarak karıştırıldıktan sonra, önce sıcak, daha sonra soğuk saf su ile pH = 6-6,5 oluncaya kadar yıkandı. Yıkama işleminden sonra numuneler gece boyunca 130°C'de etüvde kurutuldu, sonra kuartz küvet içerisinde silindirik fırında 100 mL/dak N₂ atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızında 500 °C sıcaklıkda 1 saat süre ile aktifleştirildi. Saf su ile yıkanan örneklerde fosfat kalmayıncaya kadar (kurşun nitrat testi yapılarak) yıkandı. Kurutuldu ve öğütüldü.

Potasyum hidroksit kullanılarak aktivasyon; Bu çalışmalarda da 1-1,60 mm boyut aralığında çekirdekler kullanıldı. Bazik çözeltilerle yapılan işlemlerde, emdirici (KOH)/ham

madde oranı ağırlıkça 4:1 ağırlıkça olarak sabit tutuldu. Hazırlanmış olan karışım kurutulduktan sonra kuartz küvet içerisinde silindirik fırında 100 mL/dak N_2 atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızında 800 °C sıcaklıkda 1 saat süre ile aktifleştirildi. 0.5 N HCl ilave edilerek AgNO₃ ile klorür tepkimesi vermeyinceye kadar saf su ile yıkandı. Kurutulan örnekler öğütülerek saklandı.

KOH ile en uygun oran çoğunlukla ¼ olarak literatürde kullanılmaktadır. Bu oranda en yüksek yüzey alanı iyi gözenek dağılımı elde edilmektedir (STAVROPOULOS, 2005).

BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. RR 195'in UV-VIS Spektrumu

RR 195'in kendi başlangıç pH'ında (pH: 6,66), 200 - 800 nm aralığında UV-VIS spektrumu alındı (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. RR 195'in UV-Vis spektrumu (C_{0 boyarmadde}: 100 mg/L)

RR 195'in 220 nm deki absorbansı boyarmaddenin yapısında bulunan çift bağların yapmış olduğu absorbans, 292 nm'deki absorbans boyarmaddenin yapısında bulunan aromatik halkanın yapmış olduğu absorbans ve 532 nm'deki absorbans boyarmaddenin kromofor gruplarının etkisiyle oluşan rengine ait absorbans olarak değerlendirildi.

4.2. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

Elde edilen aktif karbonların Yüzey Analizleri ve Porozimetre Ölçümleri, TriStar 3000 Surface analyser Micromeritics sisteminde yapılmıştır. Kullanılan aktif karbonların karakteristik özellikleri aşağıdaki Tablo 4.1'de verilmektedir.

Örnek	S_{BET}	S _{Mikro}	S _{MEZO}	V _{TOP}	V _{MIKRO}	V _{MEZO}	D _p
	(m²/g)	(m²/g)	(m²/g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(nm)
GAK	841	757	83,92	0,43	0,39	0,046	2,07
TAK	852	570	281	0,53	0,29	0,235	2,49
TAK1	1275	185	1091	0,64	0,094	0,636	2,29
TAK4	724,5	675,7	48,8	0,37	0,35	0.02	2,10

Tablo 4.1. BET analiz sonuçlarına göre çalışılan aktif karbon örneklerinin karakteristikleri

Ticari aktif karbon örnekleri ile çalışmamızda kullandığımız zeytin ve kayısı çekirdeğinin KOH aktivasyonu ile hazırlanan karbon örneklerinin yüzey analiz sonuçları kıyaslandığında, TAK1 ve TAK4 örneklerinin daha iyi sonuçlara sahip olduğu ve yüzey alanı açısından en yüksek değerin TAK1 örneğinde olduğu görülmektedir (1275 m²/g). TAK1 ve TAK4 örneklerinin bu kadar yüksek yüzey alanlarına sahip olması kimyasal olarak değişikliğe uğramış yüzey karakteristiklerine bağlı olarak açıklanabilir. Aktif karbon örneklerinin gözenekliliği başlangıç hammaddesine bağlıdır (YEGANEH, 2006). Tablo 4.1'den gözenek hacim analizlerine göre; TAK4'ün %90'ından fazlası mikrogözeneklilik içermektedir. TAK1 örneğinde ise mikrogözeneklilik hacmi %13'lerde iken, mesopore hacmi %87'lere çıkmıştır.

KOH ile aktivasyonda 700°C'nin üzerine çıkıldığında; karbon CO veya CO_2 'e oksitlenirken K_2CO_3 yan ürünü ve gözeneklilik oluşur. Bu arada KOH, metalik potasyuma indirgenir. Oluşan metalik potasyum, karbonun yapısı içine girerek grafit tabakalarının parçalanmasına ve materyalin toz haline gelmesine neden olur (MORENO-CASTILLA, 2001; STAVROPOULOS, 2005).

Zeytin çekirdeğinin KOH aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbon örneğinin (TAK1) Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) analiz sonuçları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.2 'de verilmektedir:



Şekil 4.2. TAK1 örneğinin DTA (üst) ve TGA (alt) spektrumları

Kayısı çekirdeğinin KOH aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbon örneğinin (TAK4) Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) analiz sonuçları ise, Şekil 4.3 'de verilmektedir:



Şekil 4.3. TAK4 örneğinin DTA (üst) ve TGA (alt) spektrumları

KOH kullanılarak aktive edilen TAK1 ve TAK4 kodlu örneklerin DTA/TGA spektrumları incelendiğinde yaklaşık 380°C'de başlayan ve 790°C'de sona eren %82-%83'lük kütle kaybının söz konusu olduğu görülmektedir. 200°C'e kadar olan kütle kayıpları örneklerin içerindeki nemin uzaklaşmasına bağlı olarak açıklanabilir. 380°C-790°C arasındaki kütle kaybı ise çekirdeklerin yapısında bulunan uçucu organik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Aktif karbon üretiminde geriye kalan %18'lik kütlenin işe yaradığı anlaşılmaktadır.

KOH ile muamele edilmiş zeytin ve kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri şekil Şekil 4.4' de verilmektedir. Şekil 4.4.a ve b''de TAK1 ve TAK4'ün farklı boyut ve şekillerdeki gözenek yapıları görülmektedir. Görüntü aynı zamanda yüksek yüzey alanına sahip çekirdeklerin dış yüzeyindeki boşlukları da ifade etmektedir.



Şekil 4.4. Çalışılan aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri: a)TAK1, b)TAK4, c)TAK, d)GAK

Şekil 4.4.c'den görüldüğü gibi, ticari TAK örneğinin yüzeyi düzensiz boşluklardan ve bazı çatlaklardan oluşmaktadır. Şekil 4.4.d'deki GAK için SEM görüntüsünde ise heterojen dağılmış gözeneklerden meydana gelmiş bir yapı söz konusudur.

4.3. Ozonlamada Optimum Boyarmadde Başlangıç pH'ının Saptanması

Ozonlama performansını etkileyen önemli parametrelerden birisi ortam pH'dır. Optimum ozonlama koşullarını belirlemek için önce farklı üç başlangıç pH'ında (pH: 3, 7, 11) çalışılarak, parçalanma ve renk giderimi üzerine pH'ın etkisi araştırıldı. Boyar maddenin 220 nm'deki çift bağ, 292 nm'deki aromatiklik ve 532 nm'deki maksimum renk giderimi için absorbans ölçümleri yapıldı (Şekil 4.5). İlk 10 dak içinde diğer başlangıç pH' larıyla (pH:3, 7) karşılaştırıldığında, pH 11'de 220 nm 'de % 79, 292 nm'de % 97 ve 532 nm'de % 99 giderim verimi elde edildi. Aynı durum 30 dakikalık ozonlama süresince görülmüştür. Dolayısıyla ozonlama için optimum pH 11 olarak belirlendi.









Bu sonucun doğruluğuna kesin gözüyle bakmak için ozonlama yöntemi uygulanan farklı pH' lardaki örneklerin TOK analizleri alındı. Elde edilen TOK sonuçları da ozonlama yönteminde en iyi mineralizasyon gideriminin pH 11' de olduğunu göstermiştir. Şekil 4.6' da farklı başlangıç pH' larında RR195 boyarmaddesinin ozonlanması sonucu elde edilen mineralizasyon derecesi, % TOK giderimi şeklinde verilmektedir.



Şekil 4.6. RR195 boyarmaddesinin farklı başlangıç pH'larında ozonlanmasında %TOK sonuçları ($C_{0 (O3)}$: 8 g O₃/s, $C_{0 (boyar madde)}$: 100 mg/L)

Ortam pH'nın artması, oksitleme potansiyeli ozondan daha fazla olan hidroksil radikalerinin oluşumunu aşağıdaki reaksiyona göre artırmaktadır (MA, 2004).

 $3O_3 + OH^- \rightarrow 2OH^+ + 4O_2$

Bu nedenle Şekil 4.5 ve 4.6'dan da görüldüğü gibi ortam pH'nın artışı, RR195 boyarmaddesinin parçalanmasında olumlu bir etki yapmıştır. Ayrıca reaktif azo boyarmaddesi (RR195), pH 11'de hidroliz olmaktadır bu nedenle de çözelti pH'nın 11 olması parçalanmayı daha da kolaylaştırmaktadır

4.4. Ozonlamada Optimum Boyarmadde Derişiminin Saptanması

RR 195'in deneysel olarak en iyi TOK gideriminin olduğu pH'da (pH:11), farklı derişimlerde (20, 40, 60, 80, 100 mg/L) boyarmadde çözeltileri hazırlandı. TOK sonuçlarına göre; en fazla TOK düşüşü 100 mg/L boyarmadde derişiminde görüldü (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. RR195 boyarmaddesinin farklı başlangıç derişimlerinde ozonlanan örneklerin %TOK sonuçları ($C_{0 (O3)}$: 8 g O_3 /s $C_{0 (boyar madde)}$: 100 mg/L, pH 11,)

Teorik olarak ortamdaki boyarmadde derişimi arttıkça, TOK gideriminin azalması beklenir. Ancak tekrarlanan deneylerde en fazla TOK düşüşünün,100 mg/L boyarmadde derişiminde görülmesi; Malleviallle'nin ileri sürdüğü görüşe göre, düşük boyarmadde derişiminde ozonla oksidasyon sonucu oluşan düşük moleküler ağırlıklı parçalanma ürünlerinin oksidatif polimerizasyonuna, dolayısıyla TOK analizi sırasındaki oksidasyona daha dirençli olmasına ve daha düşük TOK giderimine neden olmaktadır. Oysa 100 mg/L boyarmadde derişimine çıkıldıkça ozonla oksidatif parçalanma daha az olduğu için, ortamda ana molekülün parçalanması sonucu mevcut olan organik karbon yükü, en fazla TOK düşüşünün bu derişimde ortaya çıkmasına neden olmaktadır (MALLEVIALLLE, 1979).

4.5. Optimum Aktif Karbon Miktarının Saptanması

RR195'in optimum koşullarda; pH:11'de, 100 mg/L olarak belirlenen çözeltileri ile, zeytin ve kayısı çekirdeğinden hazırlanan ve KOH ile muamele edilen aktif karbon örneklerinden (TAK1 ve TAK4), 0,5;1;1,5;3 ve 5 g miktarlarda/L boyarmadde çözeltisi olacak şekilde reaktöre ilave edilerek denemeler gerçekleştirildi. Sonuçlar Şekil 4.8'de verilmektedir:



Şekil 4.8. Ozon/Katalizör yönteminde katalizör miktarının, RR195'in renk giderimine etkisi (pH:11, C_{0 boyarmadde}:100 mg/L, ozonlama süresi:2 dk).

UV/Vis ölçümleri sonuçlarına göre zeytin çekirdeğinden hazırlanıp, KOH ile muamele sonucu elde edilen optimum aktif karbon miktarı (TAK1); 1 g/L olarak; kayısı çekirdeğinden hazırlanıp, KOH ile muamele sonucu elde edilen en uygun aktif karbon miktarı (TAK4); 3 g/L olarak belirlendi.

Katalizör olarak kullanılan Aktif karbon miktarları daha önce yapılmış olan, katalitik ozonlama çalışmaları referans alınarak, 0,5-5 g/L aralığında seçilmiştir (LEGUBE ve LEITNER, 1999; LIN ve LAI, 1999; OH ve ark., 2004; MA ve ark., 2005; GÜL ve ark., 2007). Bu çalışmalarda daha yüksek dozlarda çalışılmış, ancak bizim çalışmamızda elde edilen deneysel sonuçlara göre TAK için 1 g/L, TAK4 için 3 g/L en uygun dozlar olarak belirlenmiştir.

4.6. O_3 /AK yönteminde, farklı aktivasyon işlemleriyle elde edilen aktif karbonların etkinliğinin araştırılması

Katalitik ozonlama işleminde zeytin çekirdeği için elde edilen sonuçlar; 220 nm, 292 nm ve 532 nm'deki UV/Vis absorbans ölçümlerine göre, % giderme olarak Şekil 4.9'da verilmektedir:







Boyarmaddenin 220 nm'deki çift bağ, 292 nm'deki aromatiklik ve 532 nm'deki maksimum renk giderimi için en etkili yöntem, O₃/TAK1 olarak belirlendi. Bunun nedeni TAK1'in sahip olduğu yüksek yüzey alanıdır. Bu durum BET analiz sonuçlarından açıkça görülmektedir (Tablo 4.1). Benzer bir çalışmada, KOH ve H₃PO₄ kullanılarak elde edilen aktif

karbonlardan, KOH aktivasyonu ile elde edilen örneklerin daha fazla yüzey alanı, mezo ve makro gözenekliliğe sahip olduğu sonucu çıkmıştır (MORENO-CASTILLA; 2001).

Katalizörün yüzey alanı artıkça, etkileşim yüzeyleri dolayısıyla katalizör olarak etkinliği artmaktadır. İlk 5 dak içinde renk giderimi %100, doymamışlık giderimi %76,88 ve aromatik yapıların giderimi %94'lere ulaşmaktadır. Süre uzadıkça TAK1'in % giderme veriminin daha fazla artmadığı hatta azaldığı görülmektedir. Bunun nedeninin ozonlamanın etkisiyle aktif karbon yapısının yüzeyinde oksitlenmelere bağlı olarak ortaya çıkabilecek yapısal değişiklikler olduğu düşünülmektedir. Karbon yapısı temel olarak hidrofilik değildir. Ancak oksitlenme sonucunda yüzey polaritesinin arttığı ve boyanın polar özellikteki parçalanma ürünlerini yüzeyinde tuttuğu, dolayısıyla katalizör etkinliğinin azaldığı düşünülmektedir. KOH emdirilerek aktive edilen TAK1 çok ince partiküler yapıya sahiptir. Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun alan bakımından % 85 mezo gözeneklerce zengindir. Aynı örnek hacim açısından da benzerlik göstermektedir. Hem alan bakımından hem de hacim açısından yüksek mezo gözeneklere sahip olan TAK1, diğerlerine göre daha kısa sürede ve daha hızlı adsorblama kapasitesine sahip olduğu için 10 dk dan itibaren çözeltide gerçekleşen ozon reaksiyonunun etkinliği azalmaktadır.

Kayısı çekirdeğinden, ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH gibi kimyasal maddelerle elde edilen aktif karbonlar için sonuçlar; 220 nm, 292 nm ve 532 nm'deki UV/Vis absorbans ölçümlerine göre % giderim olarak şekil 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.10. RR 195 boyarmaddesinin katalitik ozonlanmasında, kayısı çekirdeğinden hazırlanan (TAK4), (TAK5) ve (TAK6) katalizörleri mevcudiyetinde, % giderim performanslarının karşılaştırılması (pH 11, C_{0 (O3}): 8 g O₃/s, C_{0 (boyar madde}): 100 mg/L)

Kayısı çekirdeğinden potasyum hidroksit, fosforik asit ve çinko klorür gibi kimyasal maddelerle yapılan katalitik ozonlamada elde edilen sonuçlara göre, TAK4, TAK5 ve TAK6 kıyaslandığında en iyi performansın TAK 4 ile elde edildiği görülmektedir.

4.7. RR195 boyarmaddesinin GAK, TAK, TAK1 ve TAK4 ile katalitik ozonlanma verimlerinin karşılaştırılması

Katalitik ozonlamada en uygun katalizörü belirlemek amacıyla ticari iki örnek (GAK ve TAK) ile KOH aktivasyonu ile elde edilen iki örnek (TAK1 ve TAK4), UV/Vis absorbans ölçüm değerlerine göre, Şekil 4.11'de kıyaslanmaktadır:





Şekil 4.11. RR195 boyarmaddesinin GAK, TAK, TAK1 ve TAK4 ile katalitik ozonlanma verimlerinin yukarıdan aşağıya sırasıyla, 220nm, 292 nm ve 532 nm absorbans ölçümlerine göre karşılaştırılması

Elde edilen sonuçlara göre, optimum en iyi giderme verimi 220 ve 292 nm de 2dk ozonlama süresi sonunda TAK1 ile elde edilmiştir: TAK1 ile GAK, TAK ve TAK4 değerleri kıyaslandığında; 220 nm'de sırasıyla %36, %5,6 ve %17,4; 292 nm'de %16, %11,3 ve %7,8 farklılık ortaya çıkmıştır. Bu değerler kayda değer bir farklılık olarak düşünülmektedir. 532 nm de optimum en iyi sonuç TAK4 ile sağlanmıştır. TAK4 ile GAK, TAK ve TAK1 değerleri kıyaslandığında sırasıyla %7,3, %11,1 ve %0,97 farklılık görülmektedir. Ancak TAK4 ile TAK1 arasındaki fark anlamlı bir fark olarak görülmemekte, dolayısıyla incelenen her üç parametre açısından TAK1 (1g/L) kullanılarak yapılan 2 dakikalık katalitik ozonlama, tek başına ozonlamaya göre deneysel hata olarak kabul edilemeyecek düzeylerde giderme verimi (220 nm, 292 nm ve 532 nm deki verimler sırasıyla %55,5, %77,1 ve %90,4) sağlamaktadır. Dört faklı aktif karbonla gerçekleştirilen deneyler, boyanın yapısında bulunan N=N kromofor grubunun ortamdaki hidroksil radikalleri ile aromatik yapıya kıyasla daha fazla giderildiğini, bu da boya çözeltisinin renginin 2 dakikalık bir sürede %84,6-%91,3 oranlarında azaldığını göstermektedir. Katalitik ozonlamanın aromatik grupların parçalanması üzerine etkisi %64,8-%77,1 oranında iken, çift bağlar üzerine etkisi %35,5-%55,5 arasında olmuştur.

Boyarmaddenin ozonlanması sonucu mineralizasyon derecesini belirlemek için 2 ve 5. dk lardaki ozonlanmış çözeltilerin TOK analizleri yapıldı. Aktif karbon örnekleri için elde edilen sonuçlar Tablo 4.2. 'de verilmektedir.

Ozonlama	Örnek				
Süresi	TAK1	TAK4	TAK	GAK	
2 dk	%53,48	%48,89	%38,31	%46,76	
5 dk	%59,87	%57,05	%60,54	%58,10	

Tablo 4.2. Ozonlanmış örneklerin % TOK giderimi

2 dk ozonlanma sonucunda TOK sonuçlarından da görüldüğü gibi en fazla parçalanma TAK1 kullanılarak yapılan katalitik ozonlamada elde edildi. Ancak süre 5 dk' ya çıktığında TAK1 ile elde edilen mineralizasyon derecesi TAK'a göre % 1 oranında daha düşük görünmektedir. Bu sonuç TAK1 ve TAK ile yapılan ozonlama etkinliklerinin mineralizasyon açısından farklı olmadığını göstermektedir. Oysaki TAK1, GAK a kıyasla % 2 oranında daha fazla etkin görünmektedir. Bu da hem yüzey alanının hem de gözeneklilik oranının TAK1 de daha yüksek olmasına bağlı olarak açıklanabilir. Ozonlama süresi arttıkça mineralizasyon oranı da artmaktadır. Ozonlama süresi 2 dk dan 5 dk ya çıkarıldığında TAK1'le minerilazasyon derecesi % 6 oranında artmaktadır. Katalitik ozonlama 5 dk gibi kısa bir süre içinde % 60 lara varan parçalanmayı gerçekleştirmektedir. Geriye kalan % 40 TOK giderimi için ise ozonlama süresinin daha fazla arttırılması gerekmektedir.

TAK1 ve TAK4'le pH 11'de yapılan katalitik ozonlamadaki etkinin, sadece bazik ortamda baskın olan hidroksi radikallerinden mi kaynaklandığını, aktif karbonun ekstra etkisinin olup olmadığını anlamak amacıyla pH 7'de ozonlama ve katalitik ozonlama deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de verilmektedir.





Şekil 4.12. pH 7'de RR195 in ozon ve katalitik ozonlanması

Nötral pH da yapılan ozonlamada moleküler ozon etkisi söz konusudur. Hidroksil radikallerinin etkisi azdır. 2 dakika ozonlama süresince, TAK1 ve TAK4 ile yapılan katalitik ozonlamanın etkisi 220 nm'de sırasıyla %15,7 ve %13 olmuştur. 292 ve 532 nm deki değerler ise anlamlı bir fark olmadığını göstermektedir. pH 11 deki TAK1 ve TAK4 ile yapılan katalitik ozonlamanın etkisi ise 220 nm'de sırasıyla %55,51 ve %45,87 olarak belirlendi. Bazik ortamda oluşan hidroksi radikallerinin oksidatif etkisi açıkça görülmektedir. Ancak bu pH da yapılan katalitik ozonlamanın RR195 boyarmaddesinin renk, çift bağ ve yapıdaki aromatik grupların gideriminde ekstra bir katkısı bulunmaktadır. Bunu ispatlamak amacıyla yapılan TAK4 ile yapılan deney sonucu Şekil 4.13'de verilmektedir



Şekil 4.13. TBA'nın katalitik ozonlamaya etkisi

TBA (t-butanol)'ın hidroksi radikaline karşı reaktivitesi oldukça fazladır (k:6x10⁸ M⁻¹s⁻¹). Bu nedenle 1mM TBA ortama eklendiğinde ortamdaki hidroksi radikalleri tutulacağının ve etkinliğinin düşeceği beklenmektedir. TBA eklenerek yapılan ozonlama ve katalitik ozonlama

üç parametre açısından değerlendirildiğinde; iki yöntem arasında 220 nm ve 292 nm de anlamlı, 532 nm'de de ise hafif bir fark görülmektedir. Sonuçlar, TAK4'ün bazik ortamda ozonlama etkisi yanında hidroksil radikallerinin oluşumunda ekstra bir etkisi olduğunu göstermektedir.

4.8. RR 195 Azo Boyarmaddesinin FT-IR Spektrumları İle Yapı Tayini

RR 195 boyarmaddesinin, en iyi performansın elde edildiği, pH 11' deki O₃/TAK1 yöntemi uygulanarak elde edilen örneklerindeki parçalanma ürünlerini saptamak için FT-IR spektrumları alındı. Şekil 4.14'de RR 195 boyarmaddesinin başlangıç FT-IR spektrumu verilmektedir.



Şekil 4.14. RR 195 boyarmaddesinin FT-IR spektrumu

Elde edilen bu spektrumda RR 195'in 4000-600 cm⁻¹ arasında oluşan piklerin hangi fonksiyonel gruba ait olduğu IR korelasyon tabloları yardımıyla saptandı. RR 195 boyarmaddesinin ait spektrumda başlıca piklere göre olası fonksiyonel gruplar Tablo 4.2' de verilmektedir.

Tablo değerlendirildiğinde elde edilen piklerin boyarmadde yapısına tamimiyle uygunluk sağladığı görülmüştür. RR 195' deki aromatik grupların varlığı 1759 cm⁻¹' de bulunan pike bakılarak anlaşılmaktadır. 1549 cm⁻¹' deki pikin –N=N- esneme titreşimlerine karşılık geldiği görülmektedir. Aromatik C=C bağı 1455' da yer almaktadır. Boyarmaddenin sülfür bileşiklerini içerdiği ise 1038 cm⁻¹' deki pikten anlaşılmaktadır. Buna ilave olarak 765

cm⁻¹' de görülen pikler yapıda aromatik benzen gruplarını, 617 cm⁻¹' deki pik ise yapıdaki kloru göstermektedir.

BÖLGE (cm ⁻¹)	OLASI FONKSİYONEL GRUPLAR
3445	Alkol ve Fenoller
	(O-H esneme titreşimleri, serbest OH)
1759	Aromatik ya da α , β karbonil bileşikleri
	(C=C, C=N)
1621	Aminler (N-H eğilme titreşimleri)
1591	Doymamış azotlu bileşikler
	(Azo bileşikleri,)
1549	-N=N- esneme titreşimleri (Aromatik)
1455	C=C doymamış bağ esnemeleri (Aromatik)
1393	O-H eğilme ve C-O esneme titreşimleri
1214	C-N titreşimleri (Aromatik)
1038	Sülfür bileşikleri (C=S esneme titreşimleri, S=O Esneme
	titreşimleri, Sülfitler, Sülfonik asitler, sülfoksitler)
985	C-H eğilme titreşimleri (Alken)
765	C-H eğilme titreşimleri
	(Aromatik sübstitüsyon)
617	Klor bileşiği (C-CI)

 Tablo 4.3. RR 195 için Infrared korelasyon tablosu

Optimum şartlarda 2. dakikada alınan boyarmadde numunelerinin FT-IR spektrumları, boyarmaddenin başlangıç spektrumu ile karşılaştırıldı. O₃/TAK1 yöntemiyle 2. dakikaya ait FT-IR spektrumu Şekil 4.15.'de verilmektedir:.



Şekil 4.15. O₃/TAK1 yöntemiyle 2.dk. muamele sonrası RR 195'in FTIR spektrumu

766 cm⁻¹'de karakteristik bir bağ olan vinil sülfonat grubu görünmektedir. 766 cm⁻¹'de -C=CH₂ bağı açıkça görülmektedir (Şekil 4.14). Bu bağ O₃/TAK1 yönteminde 2. dk dan sonra da görünmektedir. 3446 cm⁻¹ OH bağı gerilmesi Şekil 4.15. 'de fenolik grubu için ayırt edilmiştir. Bu bağ hidroksil radikalinin fenolik yapısına bağlı olarak 3452 cm⁻¹ 'de zayıflamış ve kaymıştır. RR 195 'deki aromatik grupların varlığı 1759 cm⁻¹ 'de bulunan pike bakılarak anlaşılmaktadır. Bu pik O₃/TAK1 ile 2 dk. ozonlama sonrasında zayıflamış ve 1736 cm⁻¹ 'e kaymıştır. 1549 cm⁻¹ 'de -N=N- bağı, O₃/TAK1 ile 2 dk. ozonlama sonucunda da görülmektedir. 1038 cm⁻¹ 'de görünen sülfür içerikleri ve 617 cm⁻¹ 'de görünen yapıdaki klor O₃/TAK1 ile 2 dk. ozonlama sonucunda zayıflamış ve daha uzun dalga boylarına kaymıştır.

Azo kromofor ve vinil sülfon gruplarını içeren boyalar kompleks konjuge moleküllerdir. Böylece FTIR spektrumunda her bir karakteristik frekansı tanımlamak zordur. O₃/TAK1 yöntemiyle kısa süreli ozonlama, kromofor grupların azalmasınave dolayısıyla renk giderimine sebep olmaktadır. Aromatik gruplar ortamda hala vardır, fakat pik yoğunlukları azalmaktadır.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Reaktif Red 195 (RR195) azo boyarmaddesinin katalitik ozonlanmasında optimum çalışma koşullarını belirlemek amacıyla üç farklı pH' da (3,7,11) çalışıldı. Optimum parçalanma heterojen katalitik ozonlama yöntemi için pH 11olarak belirlendi.

2. RR 195'in ozonlanmasında, optimum pH' da (pH:11), farklı konsantrasyonlarda (20, 40, 60, 80, 100 mg/L) boyar madde çözeltileri hazırlandı. TOK sonuçlarına göre 100 mg/L optimum boyar madde konsantrasyonu olarak belirlendi.

3. Optimum parçalanma ve renk gidermenin belirlenebilmesi için farklı miktarlarda AK (0,5;1;1,5;3 ve 5 g/L miktarlarda) denendi. Bunun için daha önce ozonla belirlenmiş olan optimum parçalanma koşulları (pH:11, C_{0 boyarmadde}:100 mg/L) göz önüne alınarak denemeler gerçekleştirildi. UV/Vis ölçümleri sonuçlarına göre zeytin çekirdeğinden hazırlanıp, KOH ile muamele sonucu elde edilen optimum aktif karbon miktarı (TAK1); 1 g/L olarak; kayısı çekirdeğinden hazırlanıp, KOH ile muamele sonucu elde belirlendi.

4. Üç aktivasyon reaktifi (KOH, H₃PO₄,ZnCl₂) ile en iyi katalitik performans açısından araştırıldı. Bu aktif karbon örneklerinin katalitik performansları ticari olanlarla karşılaştırıldı. Zeytin ve kayısı çekirdeğinden KOH ile muamele edilen aktif karbonun en iyi katalitik özelliğe sahip olduğu belirlendi.

5. Boyar maddenin 220 nm'deki çift bağ, 292 nm'deki aromatiklik ve 532 nm'deki maksimum renk giderimi için en etkili yöntem; O₃/TAK1 heterojen katalitik yöntem olarak belirlendi. Bunun nedeni TAK1'in sahip olduğu yüksek yüzey alanıdır.

6. Katalizörün yüzey alanı artıkça, etkileşim yüzeyleri dolayısıyla katalizör olarak etkinliği artmaktadır. İlk 5 dak içinde renk giderimi %100, doymamışlık giderimi %76,88 ve aromatik yapıların giderimi ise %94'lere ulaşmaktadır. Süre uzadıkça TAK1'in % giderme veriminin daha fazla artmadığı hatta azaldığı görülmektedir. Bunun nedeninin ozonlamanın etkisiyle aktif karbon yapısının yüzeyinde oksitlenmelere bağlı olarak ortaya çıkabilecek yapısal değişiklikler olduğu düşünülmektedir. Karbon yapısı temel olarak hidrofilik değildir. Ancak oksitlenme sonucunda yüzey polaritesinin arttığı ve boyanın polar özellikteki parçalanma ürünlerini yüzeyinde tuttuğu, dolayısıyla katalizör etkinliğinin azaldığı düşünülmektedir. KOH emdirilerek aktive edilen TAK1 çok ince partiküler yapıya sahiptir. Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun alan bakımından % 85 mezo gözeneklerce zengindir. Aynı örnek hacim açısından da benzerlik göstermektedir. Hem alan bakımından hem de hacim açısından yüksek mezo gözeneklere sahip olan TAK1, diğerlerine göre daha kısa sürede ve daha hızlı

43

adsorblama kapasitesine sahip olduğu için 10 dk dan itibaren çözeltide gerçekleşen ozon reaksiyonun etkinliği azalmaktadır.

TUBİTAK'ın desteği ile gerçekleştirilen bu projenin, Türkiye'de yetiştirilen zeytin ve kayısı çekirdeklerinin AK üretimi şeklinde değerlendirilmesi konusunda önemli bir referans olacağı görüşündeyiz. Bu sonuçlar ışığında, KOH ile zeytin ve kayısı çekirdeğinin kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen AK'ların, tekstil atık sularının ozonla arıtılmasında katalizör olarak kullanım alanı bulmasını ve böylesi bol ve ucuz olan bu tür malzemelerin üretimine bir an evvel başlanabilmesi için bu çalışmanın bir başlangıç olmasını ümit ediyoruz. Atık suların arıtımında kullanılması durumunda katalizör otomatik beslemeyle atık çamuruna eklenir, uygun temas süresi sonunda filtrasyonla toz aktif karbonlar uzaklaştırılır (MARSH ve RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Sonuçların, ticari AK'lara göre daha iyi çıkması planladığımız, ancak çalışma periyodunca gerçekleştiremediğimiz patent çalışmasına örnek teşkil etmedir. Bir katalizörün kullanılabilirliğinde, adsorpsiyon çalışmalarının da yapılması gereklidir. Dolayısıyla bu tür çalışmanın, daha kapsamlı ve daha uzun süreli bir başka projeyle tamamlanması düşünülmektedir.

REFERANSLAR

AKMİL-BAŞAR, C., Applicability of the Various Adsorption Models of Three Dyes Adsorption onto Activated Carbon Prepared Waste Apricot. *J Hazard Mater*, B135, 232-241, (2006).

ALATON, I.A., Kornmüller, A., Jekel, M.R., Ozonation of Spent Reactive Dyebaths: Effects of HCO₃⁻²/CO₃⁻² Alkalinity, *Journal of Environmental Engineering*, 128, 8, 689-696, (2002).

ARSLAN, I., Akmehmet-Balcioglu, I., Tuhkanen, T., Advanced Treatment of Dyehouse Effluents by Fe(II) and Mn(II)-Catalyzed Ozonation and the H_2O_2/O_3 Process, *Wat. Sci. Technol.*, 42,13-18, (2000).

AZİZ, A., Ouali, M.S., Elandaloussi, E.H., De Menorval, L.C., Lindheimer, M., Chemically Modified Olive Stone: A Low Cost Sorbent for Heavy Metals And Basic Dyes Removal from Aqueous Solutions, *J Hazard Mater*, 163,1, 441-447, (2009).

BANDARA, J., Mielczarski, J.A., Kiwi , J., 1. Molecular Mechanism of Surface Recognition: Azo Dyes Degradation on Fe, Ti, And Al Oxides Through Metal Sulfonate Complexes, *Langmuir*, 15, 7670-7679, (1999).

CHUN, H,, Yizhong, W., Decolorization and Biodegradability of Photocatalytic Treated Azo Dyes and Wool Textile Wastewater, *Chemosphere*, 39, 2107-2115, (1999).

CIARDELLI, G., Ranieri, N., The Treatment and Reuse of Wastewater in the Textile İndustry by means of Ozonation and Electroflocculation, *Water Res*, 35, 2, 567-572, (2001).

CIMINO, G., Cappell, R.M., Caristi, C., Toscano, G., Characterization of Carbons from Olive Cake by Sorption of Wastewater Pollutants, *Chemosphere*, 61, 947–955, (2005).

CLARKE, N., Knowles, G., High Purity Water using H₂O₂ and UV Radiation. *Effluent and Water Treatment Journal*, 9, 335-341, (1982).

DAI, S., Song, W., Li, T., Zhuang, Y., Study on Azo Dyes Structure-Biodegradability Relationships, *Advances in Environmental Sciences*; 4, 1-9, (1996).

FARIA, P.C.C., Orfao, J.J.M., Pereira, M.F.R. Mineralization Of Coloured Aqueus Solutions By Ozonation in the Presence Of Activated Carbon, *Water Res,* 39, 1461-1470,(2005).

GALIATSATOU, P., Metaxas, M., Kasselouri-Rigopoulou, V., Adsorption of Zinc by Activated Carbons Prepared from Solvent Extracted Olive Pulp. *J Hazard Mater*, B91, 187–203, (2002).

GREGG, S.J., Sing, K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London,, (1982), Pp:242.

GÜL, S., Bahar G., Özcan-Yildirim, O., Comparison of Ozonation and Catalytic Ozonation Processes for The Decolourization of Reactive Red 195 Azo Dye in Aqueous Solution. *Asian Journal of Chemistry*, 22, 5, 3885-3894, (2010).

GÜL, Ş., Eren, O., Kır, Ş., Önal, Y., A Research on Applicability of Activated Carbon Prepared by Chemically Activated Olive and Apricot Stones on Catalytic Ozonation of a Model Azo Reactive Dye, 8th Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, Çeşme,İzmir, Turkey, (2011) pp:749-754.

GÜL, Ş., Özcan, Ö., Erbatur, O., Ozonation of C.I. Reactive Red 194 and C.I. Reactive Yellow 145 in Aqueous Solution in the Presence of Granular Activated Carbon. *Dyes Pigments*, 75, 426-431, (2007).

HSU, Y.C., Chen, J.T., Yang, H.C., Decolorization of Dyes Using Ozone in a Gas-Induced Reactor. *AICHE Journal*, 47, 1, 169-176, (2001).

HU, C., Yu, J.C., Hao, Z., Wong, P.K., Photocatalytic Degradation of Triazine-containing Azo Dyes in Aqueous TiO₂ Suspension, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42, 47-55, (2003).

KILIÇER, T., Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit Ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2006).

KOCH, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G., Kettrup, A., Ozonation of Hydrolysed Azo Reactive Yellow 84, *Chemosphere*, 46:109-113. (2002).

KONSOWA, A.H., Decolorisation of Wastewater containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor, *Desalination*, 158, 233-240, (2003).

KÖSEOĞLU, E., Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltiden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2005).

KULA, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., Çelik, A., Adsorption of Cd(II) lons from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Olive Stone by ZnCl₂ Activation, *Bioresour.Technol.*, 99, 492–501, (2008).

LEGUBE, B., LEITNER, N. K.V., Cataytic ozonation: a promosing advanced oxidation technology for water treatment, *Catalysis Today*, 53: 61-72 (1999).

LIN, S.H., LAI, C.L., Catalytic oxidation of dye wastewater by metal oxide catalyst and granular activated carbon, *Environment International*, 25(4): 497-504, (1999).

MA, J., Ming-Hao, S., Zhong-Lin, C., Li-Ning, W., Degradation of Refractory Organic Pollutants by Catalytic Ozonation-Activated Carbon and Mn-Loaded Activated Carbon as Catalysts., *Ozone Sci. Eng.*, 26, 3-10, (2004).

MARSH, H., Rodriguez-Reinoso, F, (Edts), Activated Carbon, Elsevier Science&Technology Books, ISBN:0080444639, 2006, pp 425-426.

MALLEVIALLE; J., Oxidation Technique in Drinking Water Treatment, ed :Kuhn W., Sontheimer, U.S. EPA Report No. EPA-570/9-79-020.D.C. 20400, 1979).

MARTINEZ, M. L., Torres, M.M., Guzman, C.A., Maestri, D.M., Preparation and Characteristics of Activated Carbon from Olive Stones and Walnut Shells, *Ind. Crops Prod.*, 23, 23-28,(2006).

MORENO-CASTILLA, C., Carrasco-Marin, F., Lopez-Ramon, M.V., Alvarez-Merino, M.A. Chemical and Physical Activation of Olive-Mill Waste Water to Produce Activated Carbons, *Carbon*, 39, 1415-420, (2001).

NEAMTU, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M., Kettrup, A., Decolorization of Disperse Red 354 Azo Dye in Water by Several Oxidation Processes-A Comparative Study, *Dyes Pigments*, 60, 61-68, (2004).

ÖNAL, Y., Kinetics of Adsorption of Dyes from Aqueous Solution Using Activated Carbon Prepared from Waste Apricot, *J Hazard Mater*, B137, 1719-1728, (2006).

PALA, A., Galiatsatou, P., Tokat, E., Erkaya, H., Israilides, C., Arapoglu, D., The Use of Activated Carbon from Olive Oil Mill Residue for the Removal of Colour from Textile Wastewater, *European Water*, 13/14, 29-34, (2006).

SEVİMLİ, M.F., Sarıkaya, H.Z., Ozone Treatment of Textile Effluents and Dyes: Effect of Applied Ozone Dose, pH and Dye Concentration, *J. Chem. Technolog. Biotechnol*, 77, 842-850, (2002.)

SO, C.M., Cheng, M.Y., Yu, J.C., Wong, P.K., Degradation of Azo Dye Procion Red MX-5B by Photocatalytic Oxidation, *Chemosphere*, 46, 905-912, (2002).

STAVROPOULOS, G.G., Zabaniotou, A. A., Production and Characterization of Activated Carbons from Olive-Seed Waste Residue. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 82, 79-85, (2005). STRICKLAND, A.F., Perkins, W.S., Decolorization of Continious Dyeing Wastewater by Ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, 27, 5, 11-15, (1995).

STYLIDI, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., Pathways of Solar Light-Induced Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Tio₂ Suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.*, 40:271-286, (2003).

ŞENTORUN-SHALABY, Ç., Uçak-Astarlıoğlu, M.G., Artok, L., Sarıcı, Ç., Preparation and Characterization of Activated Carbons by One-Step Steam Pyrolysis/Activation from Apricot Stones, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 88, 126-134, (2006).

OĞUZ, E., Keskinler, B., Çelik Z.,. Ozonation of Aqueous Bomaplex Red Cr-L Dye in a Semi-Batch Reactor, *Dyes Pigments*, 64, 101-108, (2005) TANTEKİN,T., Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kaysıdan Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi), İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2006).

UĞURLU, M., Gürses, A., Doğar, Ç., Adsorption STudies on the Treatment of Textile Dyeing Effluent by Activated Carbon Prepared from Olive Stone by ZnCl₂ Activation. *Color.Technol.*, 123, 106-114, (2007).

WANG, C., Yediler, A., Lienert, D., Ozonation of an Azo Dye C.I. Remazol Black 5 and Toxicological Assessment of its Oxidation Products. *Chemosphere*, 52, 7, 1225-1232, (2003).

WU, J., Wang, T., Ozonation of Aqueous Azo Dye in a Semi-Batch Reactor. *Water Res.*, 35, 4, 1093-1099, (2001).

YEGANEH, M.M., Kaghazchi, T., Soleimani, M., Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbons, *Chem. Eng. Technol.*, 29, 10, 1247-1251, (2006).

ZHANG, F., Yediler, A., Liang, X., Kettrup, A., Effects of Dye Additives on the Ozonation Process and Oxidation By-Products: A Comparative Study Using Hydrolyzed C.I. Reactive Red 120, *Dyes Pigments*, 60, 1, 1-7, (2004).

TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No:109Y415

Proje Başlığı: Zeytin ve Kayısı Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Elde Edilen Aktif Karbonun Model Azo-Reaktif Tekstil Boyar Maddesinin (Reaktif Red 195) Katalitik Ozonlanmasında Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Şermin Gül,

Yrd. Doç. Dr. Yunus Önal,

Orkide Eren

Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Çukurova Üniversitesi,

Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

01330, Adana

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK

Atatürk Bulvarı No: 221

Kavaklıdere, 06100 Ankara

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15 Mayıs 2010 - 15 Mayıs 2011

Öz (en çok 70 kelime)

Bu proje kapsamında Adana ve Malatya yöresinde yetişen yerli zeytin ve kayısı çekirdeğinden fiziksel ve kimyasal aktivasyonla hazırlanmış aktif karbon (AK) örneklerinin, Reaktif Red 195 (RR195) azo boyarmaddesinin renk gideriminde ve parçalanmasında katalitik performansları araştırıldı ve etkinlikleri ticari toz ve granüle aktif karbon örnekleriyle karşılaştırıldı. Bu amaçla üç kimyasal aktivasyon reaktifi (KOH, H_3PO_4 ve $ZnCI_2$) denendi. Optimize çalışma koşullarında RR195'in renk giderimi ve parçalanması, boyarmaddenin UV-VIS absorbans spektrumundaki belirlenmiş olan 532 nm, 220 nm ve 280 nm dalga boylarındaki absorbans ölçümleri ve TOK analizleri kullanılarak belirlendi. Hazırlanmış AK örnekleri, yüzey alanı ve partikül boyutu açısından BET yüzey alanı ölçümleri (N₂) ile, morfolojik özellikleri de SEM analizleri ile karakterize edildi. KOH ile muamele edilmiş zeytin ve kayısı çekirdeklerinin katalitik etkinliklerinin ticari olan AK örneklerine göre daha fazla olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Katalitik ozonlama, aktif karbon, reaktif azo boyarmadde, reaktif kırmızı 195,						
kayısı çekirdeği, zeytin çekirdeği						
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet 🗌 Gerekli Değil 🗌						
Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.						
Projeden Yapılan Yayınlar:						
GÜL Ş., O. Eren, Ş. Kır, Y. Önal, A Research on Applicability of Activated						
Carbon Prepared by Chemically Activated Olive and Apricot Stones on						
Catalytic Ozonation of a Model Azo Reactive Dye, 8th IWA International						
Symposium on Waste Management Problems in Agro Industries, Proceedings,						
Vol II, Çeşme, İzmir, Turkey, (June 2011), pp749-754						



Catalysis Today 53 (1999) 61–72



Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment

B. Legube*, N. Karpel Vel Leitner

Laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement, UPRES A CNRS 6008, ESIP, University of Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France

Abstract

The first part of this paper presents generalities on molecular ozone reactivity. The second part focuses on catalytic ozonation with the objective to evaluate the efficiency of such an AOT versus ozonation alone. The literature data relative to catalytic ozonation concerns either the activation of ozone with metals in solution, or the heterogeneous behavior of solid catalysts. Numerous metals (Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Ag, Cr) under various forms (salt of reduced metal, solid oxide, deposited metal on support) were reported to enhance the efficiency of ozone towards the removal (or the conversion) of different organic compounds in aqueous solution. Some years ago, heterogeneous catalytic ozonation has begun to be studied in our group. This paper presents a short synthesis of the main results obtained, illustrated by three different experimental procedures which can be used to test catalytic ozonation. Finally, some hypothesis on reaction mechanisms and prospects are examined. ©1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Ozone; Catalyst; Aqueous solution; Organics oxidation; Water treatment

1. Introduction

Except for some European countries where ozone is already currently used for drinking water treatment, interest in the use of ozone has been steadily increasing over the last several years for drinking water treatment in all countries in the world. Since the early nineties, new regulations on chlorine disinfection and chlorination by-products are expected to further increase the drinking water industry's interest in this technology. However, the recently discovered problem of bromate, as ozonation by-products in drinking water treatment, could finally decrease the predicted development of ozone in this field.

As far as the main chemical properties of ozone are concerned, numerous data have been already published. Many books present complete synthesis of literature on this subject [1-4]. It is now widely assumed that ozone reacts in aqueous solution on various organic and inorganic compounds, either by a direct reaction of molecular ozone or through a radical type reaction involving the hydroxyl radical induced by the ozone decomposition in water (Fig. 1). Ozone decomposition proceeds with chain reactions including initiation steps, propagation steps and chain breakdown. The fundamental role played by the hydroxide ions in initiating the ozone decomposition process in water is well known. In fact a wide variety of compounds are able to initiate (i.e. hydrogen peroxide, humics, reduced metals, formate), to promote (i.e. primary and secondary alcohols, humics, ozone itself) or to inhibit

^{*} Corresponding author. *E-mail address:* bernard.legube@esip.univ-poitiers.fr (B. Legube)

^{0920-5861/99/}\$ – see front matter ©1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved. PII: S0920-5861(99)00103-0



Fig. 1. The two type reactions of ozone in aqueous solution [1–4,8]. M: compounds reactive with O_3 and OH^{\bullet} yielding, respectively, M_{oxid} and the radical R^{\bullet} . Si: scavenger for OH^{\bullet} radicals yielding the by-product Φ .

(i.e. tertiary alcohols, carbonate) the radical chain reaction.

As for treatment of industrial wastewater, many researches were led to further improve the efficiency of ozonation for various applications. Ozone in alkaline solution $(O_3 + OH^-)$, photolysis of ozone (O_3/UV) , perozone $(O_3 + H_2O_2)$, catalytic ozonation are the principal existing (or future) AOTs known as the most promising processes for industrial effluents depollution.

The first part of this article presents generalities about molecular ozone reactivity in order to give some background to the reader unspecialized in the field of ozone, and some bases for the final discussion about mechanism hypotheses. The second part focuses on catalytic ozonation. Its objective is to evaluate the efficiency of a such AOT versus ozonation alone, with the help of a literature review including our own works. In the conclusion, some hypotheses on reaction mechanisms and prospects are examined.

2. Summarized background on ozone and OH• radical reactivities

2.1. Reaction of molecular ozone with reduced metals

Second-order rate constants for the reaction of molecular ozone with a great number of inorganics (more than 50) are reported in the literature, mainly by Hoigné and Bader [5]. Some of them are very reactive whatever the pH (such as sulfite, sulfide, nitrite ions) be, some others exhibit a low rate constant in acidic medium and a significant increase of their reactivity as pH increases (like hypochlorous acid, hypobromous acid, ammonia). Iron (II) and manganese (II)



b)
$$Fe^{2+} + O_3 \longrightarrow (FeO)^{2+} + O_2$$

 $(FeO)^{2+} + Fe^{2+} + 2 H^+ \longrightarrow 2 Fe^{3+} + H_2O$
 $(balance : 2 Fe^{2+} + O_3 + 2 H^+ \longrightarrow 2 Fe^{3+} + O_2 + H_2O)$

Fig. 2. Two pathways for oxidation of Fe(II) in Fe(III) by ozone. (a) from Hart [6]; (b) from Nowell and Hoigné [7].

which are present in natural waters can be quickly oxidized by ozone into insoluble oxides easily removed by filtration. As for Fe(II) oxidation by ozone, a first mechanism has been proposed by Hart [6]. As shown in the Fig. 2, it consists of an electron transfer from the reduced metal to ozone, forming Fe(III) and the radical ion O_3^- , then the OH radical. In the presence of an excess of Fe(II), the OH radical can oxidize a second Fe(II) finally leading to a stoichiometric ratio of 0.5 mol of ozone per mol of ferrous iron.

More recently, Nowell and Hoigné [7] maintain that the hydroxyl radical is not an intermediate in the reaction of Fe(II) with ozone and assume a mechanism involving an oxygen-transfer from ozone to ferrous iron (Fig. 2).

As far as we know, no study was published on the mechanism of reaction of ozone with other reduced transition metals such as copper or cobalt, nor with noble metal such as ruthenium.

2.2. Reaction of molecular ozone and OH radicals with organics

Rate constants for the reaction of ozone with non-dissociating organic compounds (aliphatics, alcohols, olefins, chlorosubstituted ethylens, substituted benzenes, polyaromatics, carbohydrates, etc.) and dissociating organic chemicals (amines, aminoacids, carboxylic acids, phenols, etc.) are reported in literature [8,9]. The second-order rate constants are in the range from 10^{-2} to $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and increase with pH as does the degree of deprotonation of the organics (some examples are given in Table 1). All results support the electrophilic nature and the selectivity of reactions of molecular ozone, either by 1–3 dipolar cycloaddition or by electrophilic substitution. Table 1 Ozonation rate constants [8,9] and OH rate constants [10] for

some organic compounds

-	-	
Solute	$k_{\rm O_3}~({\rm M}^{-1}~{\rm s}^{-1})$	$k_{\rm OH} \bullet \ ({\rm M}^{-1} {\rm s}^{-1})$
Benzene	2 ± 0.4^{a}	7.8×10^{9}
Nitrobenzene	0.09 ± 0.02^a	3.9×10^{9}
Toluene	14 ± 3^{a}	3.0×10^{9}
<i>m</i> -xylene	94 ± 20^{a}	7.5×10^{9}
Formic acid	5 ± 5^{a}	1.3×10^{8}
Formate ion	100 ± 20^{b}	3.2×10^{9}
Oxalic acid	$(<4 \times 10^{-2})^{a}$	1.4×10^{6}
Oxalate ion	$(<4 \times 10^{-2})^{b}$	7.7×10^6
Acetic acid	$(<3 \times 10^{-5})^{a}$	1.6×10^{7}
Acetate ion	$(<3 \times 10^{-5})^{b}$	8.5×10^{7}
Succinic acid	$(<3 \times 10^{-2})^{a}$	3.1×10^{8}
Succinate ion	$((3\pm 1) \times 10^{-2})^{b}$	3.1×10^{8}
Salicylic acid	<500 ^a	2.2×10^{10}
Salicylate ion	$((3 \pm 3) \times 10^3)^{b}$	$1.6 imes10^{10}$

^a Acidic pH, in the presence of OH[•]-scavenger.

^b In the presence of OH[•]-scavenger.

Ozonation alone has been shown to achieve a very limited mineralization of organic compounds concerning micropollutants removal in drinking water treatment or removal of refractory COD in industrial effluents. Consequently, various advanced oxidation processes or AOPs (such as O₃/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂, Fenton and UV/Fenton reagents, photocatalytic oxidation with TiO₂, WAO and WPO processes, electron beam, catalytic ozonation) have been investigated as potential methods for degrading organic compounds.

A common objective of the AOPs is to produce a large amount of radicals (especially OH[•]) to oxidize the organic matter. Indeed, hydroxyl radical is a less selective and more powerful oxidant than molecular ozone, as shown by some rate constants given in the Table 1, withdrawn to the review of Buxton et al. [10]. The three main mechanisms involved are: H abstraction, OH addition or substitution and electron transfer. Abstraction of hydrogen atom is often the first step of the oxidative pathway of aliphatic acids by OH radicals [11].

3. Catalytic ozonation as an advanced oxidation technology: a brief literature review

Recently, alternative ozonation processes catalysed by transition metals have been investigated for degra-



Fig. 3. Scheme of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution, from [16].

dation of organics. Literature data relative to catalytic ozonation can be classified according to (i) activation of ozone by metals in solution and (ii) heterogeneous catalytic ozonation in the presence of metal oxides or metals on supports.

3.1. Activation of ozone by metals in solution

Hewes and Davinson [12] have shown that the presence of Fe(II), Mn(II), Ni(II) or Co(II) sulfate during ozonation of wastewaters induces an increase of TOC removal as compared to ozonation alone.

Zinc or copper sulfate, silver nitrate and chromium trioxide were shown by Abdo et al. [13] to catalyse the bleaching of dye effluents during ozonation.

More recent investigations were conducted by Gracia et al. [14,15] who showed that in the presence of Mn and Ag, ozonation of humic substances in water allows an important reduction in the content of organic matter as compared to ozonation alone.

Andreozzi et al. [16] found that Mn(II) accelerates the oxidation of oxalic acid under acidic conditions. Consistent with the previous statement from Nowell and Hoigné [7] that no production of OH radicals can be directly derived from the transition metals ozonation, the authors proposed that Mn(II)-catalysed oxidation was proceeding through complexing between oxalic acid and Mn(III), forming an intermediate product which might be easier oxidized by ozone (Fig. 3).

3.2. Heterogeneous catalytic ozonation

Al-Hayek et al. [17] have shown that ozonation of phenol in the presence of the catalyst $Fe(III)/Al_2O_3$ leads to a significant increase of the TOC removal as compared to ozonation alone. The authors suggested either a formation of free radicals or an increase of nucleophilic sites of adsorbed molecules.

Bhat and Gurol [18] studied the ozonation of chlorobenzene in the presence of goethite and found that catalytic ozonation was more effective than ozonation alone.

Naydenov and Mehandjiev [19], and Thompson et al. [20] observed a mineralization of benzene and 1,4-dioxane, respectively, in aqueous solution, obtained by ozonation in the presence of MnO₂.

Ma and Graham [21] have shown that MnO_2 formed in situ by ozonation of atrazine in the presence of small amounts of Mn(II) leads to a much greater degree of atrazine oxidation compared to ozone alone. The authors assigned these results to the generation of highly oxidative intermediate species.

Andreozzi et al. [22] reported a significant improvement of oxalic acid ozonation at acidic pH, induced by the presence of MnO₂.

Pines et al. [23] stated that the combination O_3 /metal-TiO₂ was particularly interesting for the oxidation of hydrophilic (biodegradable) compounds. However, the efficiency was found to be weak for hydrophobic compounds.

Volk et al. [24] studying fulvic acid oxidation by O_3 , O_3/H_2O_2 and O_3/TiO_2 found that catalytic ozonation induced a smaller BDOC formation than the other two processes and deduced that carboxylic acids (ozonation by-products) could be oxidized preferably by catalytic ozonation.

Finally, numerous experiments were carried out at the University of Poitiers in collaboration with a French water Company [25–27]. Some of these results are presented below.

4. Some selected results demonstrating the efficiency of catalytic ozonation

Various experimental procedures have been applied to evaluate the efficiency of solid catalysts in the presence of dissolved ozone in water. These methods consist of batch or semi-continuous tests, on the one hand, and in filtration experiments for the continuous tests, on the other. The results presented below illustrate these three experimental procedures using different solid catalysts either provided by companies or prepared by ourselves. The objectives consisted in: applied research for drinking water treatment, applied research for recycling of rinse waters from metal finishing facilities, and fundamental research.

4.1. Organics removal for drinking water treatment using transition metals as catalysts, in batch reactor [27]

At the beginning of our works, the objective was to evaluate the efficiency of catalytic ozonation to remove organics for drinking water treatment.

The fresh catalytic materials (supplied by a water company) were composed of copper impregnated on three different supports: alumina (300 m²/g, 10 wt.% Cu), anatase $(61 \text{ m}^2/\text{g}, 5 \text{ wt.}\% \text{ Cu})$ and attapulgite $(59 \text{ m}^2/\text{g}, 5 \text{ wt.\% Cu})$. Solutions of organic compounds (2.5-3 mg/l as total organic carbon or TOC) were prepared in deionized water (milli-O milli-RO water) containing sodium carbonate and calcium chloride to simulate natural water (alkalinity = 250 mg/l as CaCO₃, ionic strength = 1.3×10^{-2} M, pH = 7.2). The batch reactor was a 60 ml flask stopped with a tight septum containing 6 g of either support or catalyst and 46 ml of the test solution. Ozonation was carried out with a rapid injection of a small volume of ozonated water (containing 50 mg O₃ per liter) through septum with a syringe. After 10 min-stirring, ozone in gas phase and solution and total organic carbon were determined as described previously [27].

In order to quantify the catalytic effect as compared with ozonation alone, an ozone dose of 2.2 to 2.5 mg O_3/mg of TOC was applied. Moreover, the adsorption of organic compounds on the catalyst was roughly evaluated. Each experiment was performed six to eight times at room temperature in the dark. The Fig. 4 presents the results obtained from solutions of aquatic humic substances (previously extracted from a natural water) and salicylic acid (as model compound).

They show that ozonation performed without catalyst (in the conditions summarized above) leads to a low TOC removal (12–15%). Moreover, humic substances and salicylic acid are adsorbed on the alumina and anatase based-catalysts and catalytic ozonation does not always improve significantly the TOC removal (especially in the case of humic substances). However, considering the attapulgite-based catalyst, adsorption of initial organic compounds appears negligible and catalytic ozonation (Clay-Me, Fig. 4) was



Fig. 4. Bar diagrams showing efficiency of catalytic ozonation (cata/ozone) as compared to adsorption on catalyst (cata/adsorption) and ozonation alone (ozone) in term of TOC removed for humic substances (up) and salicylic acid (down), in batch reactor. Organic compounds = 2.5-3 mg C/I (in reconstituted natural water, 250 mg/I as CaCO₃, pH = 7.2). Ozonation: $2.2-2.5 \text{ mg O}_3/\text{mg TOC}$. Catalysts: copper on three different supports

found to improve the TOC removal as compared to ozonation alone.

4.2. Organics removal for recycling of rinse waters from metal finishing facilities, using transition metals as catalysts, in batch and continuous-flow reactors

Surface treating and metal facilities involve a variety of process baths for cleaning operations. These process baths containing complexing agents and surfactants are followed in downstream by several rinse stages containing pure water. The objective of catalytic ozonation here is to try to remove organic impurities (gluconate ion, *p*-toluene-sulfonic acid, triethanolamine, etc.) in rinse water in order to reuse this water. Two different experimental procedures have been applied to test the efficiency of catalysts supplied by a manufacturer participating in the global project (project co-financed by the European Commission under the Brite-Euram). Different types of catalysts have been used, transition metals impregnated on zirconia-alumina support, on the one hand, and cogel type catalyst with same components, on the other. Solutions of organics were prepared in unbuffered deionized water (milli-Q milli-RO water). Analytical methods for organic compounds, organic and inorganic carbon and ozone were presented previously [28].

Batch test experiment: firstly, a batch test procedure was used to quickly evaluate the efficiency of catalytic ozonation towards selected molecules and TOC removal (Fig. 5).

Ozonation experiments were performed by adding (under stirring) 58 ml of a stock solution of dissolved ozone in deionized water (at a concentration between 14 and 22 mg/l of ozone) to 1 ml of a concentrated solution of the organic compound. Analyses were then performed after a given contact time (Δt on Fig. 5). As for adsorption test, 3 g of (each) selected catalyst were added to the ozonated solution where residual dissolved ozone was previously quenched with Na₂S₂O₃ after a Δt period of time. The mixture was stirred again during a second period of time $(\Delta t')$ before sampling for analyses. As for the catalytic ozonation test, 1 ml of concentrated solution of organic compound was diluted with 58 ml of the same ozone stock solution in the presence of 3 g of catalysts, and stirred during the same period of time (Δt) as during ozonation alone. Note that, contrary to the first series of experiments (presented above), this new batch procedure allows to compare catalytic ozonation and ozonation alone with adsorption of ozonated solution (that is to say adsorption of initial compound plus ozonated by-products).

The effect of the contact time value (Δt) has been studied with *p*-toluene sulfonic acid (TOLS). Data are presented in the Table 2, in mg/l of organic carbon in order to make easy the comparison between TOLS and the TOC remaining in solution. These data show: (i) in spite of a large change in the concentration of TOLS, ozonation of TOLS was found to lead to a weak TOC abatement, (ii) TOLS was not really adsorbed on the catalyst but the formed ozonation



Fig. 5. Experimental procedure for catalytic ozonation batch tests ($\Delta t = \Delta t'$) with *p*-toluene sulfonic acid.

Table 2

Catalytic ozonation efficiency compared with ozonation plus adsorption and ozonation alone for *p*-toluene sulfonic acid in batch conditions (presented in Fig. 6). TOLS $\sim 100 \,\mu$ M (in deionized water, pH \sim 4). Catalyst: metal transition on zirconia-alumina as support

	Catalytic ozonation			Ozonation]	Ozonation plus adsorption		Ozonation alone		
Contact time (min)	TOC (mg C/l)	TOLS (mg C/l)	Ozone (mg/l)	TOC (mg C/l)	TOLS (mg C/l)	TOC (mg C/l)	TOLS (mg C/l)	Ozone (mg/l)	
0	7.9	8.1	16.9	8.1	8.2	8.0	8.1	18.0	
5	5.9	3.8	10.1	_	_	7.3	7.0	12.2	
10	5.6	3.1	8.1	7.2	5.7	7.3	5.7	9.4	
20	4.0	2.9	3.2	6.2	4.0	7.1	4.5	4.9	
30	3.1	1.9	1.5	5.5	3.5	7.0	3.7	2.8	

by-products were significantly adsorbed (3.3 mg/l of remaining TOC are due to ozonation by-products after 30 min of ozonation, 40% can be adsorbed by the catalyst under the experimental conditions), (iii) catalytic ozonation yielded an improvement towards both TOLS and TOC removal (TOC removal by catalytic ozonation almost twice as that by ozonation plus adsorption), (iv) the ozone consumption was found to be significantly improved by the catalyst. Other experiments with TOLS and other organics were performed in order to compare various catalysts. The results have been presented elsewhere [28]. Continuous flow experiment: in the same study, a continuous flow reactor (presented in Fig. 6) was used in order to get a carbon mass balance. Aqueous solution of organic compound (5 mg/l as C) in deionised water was ozonated in the 'bubble' column in the following conditions: solution input and output flow rate = 1.9 l/h, contact time = 10 min, ozone gas flow rate = 950 mg/h, temperature $20-40^{\circ}$ C. As for catalytic ozonation experiment, to avoid technical difficulties linked to a three phases system, 5 g of catalysts (selected above) were located in a recirculating flow circuit (35 l/h) and therefore in contact only with the



Fig. 6. Scheme of the laboratory-scale pilot used for the catalytic ozonation of p-toluene sulfonic acid, under continuous flow conditions.

Table 3

Oxidation of *p*-toluene sulfonic acid by ozonation and catalytic ozonation, in a continuous flow reactor (presented in Fig. 7) TOLS = 59 μ M (in deionized water, pH=4). Catalyst: metal transition on zirconia-alumina as support

Temperature (°C)	Catalyst	Carbon balance				
		% TOC remaining	% IC ^a produced	% C adsorbed on catalyst		
20	Without	88.2	11.8	_		
20	With	83.1	7.6	9.3		
30	Without	84.3	15.7	_		
30	With ^b	69.1	26.0	4.9		
40	Without	67.9	32.1	_		
40	With	44.5	41.6	13.9		

^a IC: inorganic carbon in solution plus off-gas.

^b Average of two experiments.

solution containing dissolved ozone and, of course, organics. Solution samples were taken at the output of the 'bubble' column for analyses of dissolved ozone, aqueous carbon dioxide, pH, TOC and organics. Except for the determination of ozone in off-gas, the gas outlet was connected to the washing-flask containing a solution of NaOH (1 g/l) to trap the carbon dioxide arising from mineralization of organics. As for ozonation experiment, the procedure was the same, inert glass balls replaced catalyst.

The Table 3 presents some results obtained with TOLS (initial concentration = $59 \mu M$ or 5 mg C/l) at

different temperatures (20, 30 and 40°C) after 3–5 h of running in the continuous flow reactor. These data show: (i) whatever the temperature be, some amounts of carbon (organic or inorganic) remain adsorbed on catalyst, (ii) at 20°C, it is impossible to conclude about the efficiency of catalytic ozonation versus ozonation, (iii) at more elevated temperature a significant improvement of TOLS conversion into CO₂ was found and allowed to demonstrate the catalytic effect. Other experiments were performed, more especially on identification and evolution of some organic by-products, namely pyruvic, acetic and formic acid.



Fig. 7. Scheme of the semi-continuous reactor used for the catalytic ozonation of succinic acid.

Pyruvic and formic acids were found to be less present during catalytic ozonation as compared to ozonation alone, while acetic acid was highly produced by catalytic ozonation.

4.3. Succinic acid removal: a fundamental approach (still in progress), using noble metals as catalysts, in semi-continuous reactor

In order to get a better control and knowledge of the catalyst preparation and activity, we decided more recently to evaluate the capability of catalytic ozonation from catalysts prepared by ourselves. The molecule chosen for this study was succinic acid which is a refractory compound towards ozone alone (Table 1). Experiments were carried out in a semi-continuous flow reactor (Fig. 7) where ozone gas (prepared from pure oxygen) was bubbling continuously into a 250 ml-aqueous solution of succinic acid (0.5-2 mM) prepared in unbuffered deionised water (milli-Q-milli-RO water) at pH 3.4. Each set of experiments consisted in: (i) catalytic ozonation, with 1250 mg O₃/h in the presence of 50-300 mg of catalyst, (ii) ozonation alone, with 1250 mg O₃/h in the absence of catalyst, (iii) adsorption of succinic acid on the catalyst, under oxygen bubbling in the presence of 50-300 mg of catalyst. All catalysts were made of ruthenium and cerium oxide $(50 \,\mu\text{m}, 40 \text{ or } 200 \,\text{m}^2/\text{g}, \text{ calcinated then reduced at})$ 350°C). Ruthenium was added (2% weight) either by impregnation $(Ru(NH_3)_6Cl_3)$ or by acid $(RuCl_3)$ or basic (Ru(NH₃)₆Cl₃) exchange. The catalysts obtained were then either oxidized in an air flow or reduced in a hydrogen flow, both at 350°C. Aqueous samples were withdrawn at different ozonation times for organics and dissolved ozone analysis [29].



Fig. 8. Efficiency of catalytic ozonation as compared to ozonation alone and 'adsorption' on the catalyst in absence of ozone (with 100 mM O_3 introduced corresponding to 60 min of contact time for abscissa). SA = 1 mM, 200 mg of catalyst, pH = 3.4, two sets of experiments. Catalyst: Ru on CeO₂ (200 m²/g), preparation mode: acid exchange.

The Fig. 8 presents the preliminary experiments, carried out twice, with a reduced catalyst prepared by acid exchange on $200 \text{ m}^2/\text{g} - \text{CeO}_2$. Results show that (i) ozonation was found to have no effect on succinic acid conversion (as expected), (ii) adsorption of succinic acid on the catalyst (in the presence of an oxygen flow) was found to be not very important (an apparent equilibrium was reached after 30 min), (iii) after the adsorption phase, the catalytic ozonation was found to be really effective for a large amount of ozone applied.

Other tests with three different catalysts (prepared from $40 \text{ m}^2/\text{g} - \text{CeO}_2$) have shown that the reduced impregnated catalysts were preferred to reduced acid or basic-exchanged catalysts. Finally, the influence of the final treatment of the catalyst by calcination or reduction (after ruthenium deposit) was examined. Results presented on the Fig. 9 demonstrate that reduction of catalysts under hydrogen flow (at 350°C) induces a significant improvement of the global conversion of succinic acid.

5. Discussion

The whole literature relative to catalytic ozonation is focused on the activation of ozone by numerous metals (Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Ag, Cr) in solution or by heterogeneous catalyts with metals under various forms (salt of reduced metal, solid oxide, deposited metal on support). It was concluded that these metals



Fig. 9. Elimination of succinic acid by catalytic ozonation: influence of the catalyst treatment. SA = 1 mM, 200 mg of catalyst, pH = 3.4. Catalysts: Ru on CeO₂ (40 m²/g), preparation mode: impregnation then reduction or calcination at 350°C.

are able to enhance the efficiency of ozone for the removal (or the conversion) of different organic compounds in aqueous solution. However, to our knowledge, not many satisfactory hypothesis of mechanism have been given in these works.

Some years ago, heterogeneous catalytic ozonation has begun to be studied in our laboratory. This paper presents a short synthesis of the main results obtained, illustrated by three different experimental procedures which can be used to test catalytic ozonation.

Using batch test procedures, it was demonstrated that catalysts (prepared by impregnation or by the cogel technique) with given transition metals on various oxides (alumina, anatase, zirconia, clay), can really improve ozonation efficiency and oxidize some polar compounds such as salicylic acid, tripeptide, aquatic fulvic acid and *p*-toluene sulfonic acid. However, adsorption of such organics on oxides is often too strong to demonstrate clearly the real action of the catalysts (except for clay) and, hence, it was difficult in these experimental conditions, to determine the mass balance between the remaining organic carbon in solution and on solid and the carbon dioxide produced by oxidation.

Using a continuous reactor designed to evaluate the formed carbon dioxide, it was shown that a small amount of catalyst located in the reactor can increase the mineralization of organics as compared to ozone alone. This effect was found to increase with the temperature increase (between 20 and 40° C).

Finally, since the catalysts used in these studies were supplied by companies and then subject to a minimum of confidentiality, some further experiments were recently carried out with a catalyst prepared by ourselves (from ruthenium and cerium oxide) on succinic acid (which is not reactive towards molecular ozone) in pure aqueous solution, with large applied ozone doses. Of course, these experimental conditions are not realistic (catalyst is expensive, succinic acid is not currently found in water and wastewater to be treated), but they allowed us to highlight a large positive effect of the presence of catalyst during ozonation with only low participating effects of adsorption and homogeneous ozonation. Moreover, it was shown that the catalysts prepared by the impregnation mode achieve a higher global conversion of succinic acid than the exchanged catalysts, and that a reduction treatment improves the activity of the impregnated catalysts as compared with the calcination treatment.

As for mechanisms occuring in catalytic ozonation, we can propose two main possibilities. In the first one, the catalyst would behave only as adsorbant (Me-OH, Fig. 10a); ozone and hydroxyl radical would be the oxidant species. Firstly, initial organic acid (AH, Fig. 10a, i.e. salicylic acid or succinic acid) would be quickly adsorbed on the support of catalyst. It is known that some oxides, especially alumina [30], are able to form surface chelate rings with bidentate ligands (such as salicylic and oxalic acids). Consequently a strong negative charge would appear into the six or five-membered chelate ring at the surface, and ozone (or hydroxyl radical) would then oxidize the surface complex to give oxidation by-products either desorbed in solution (P' and R': primary and final by-products in solution, respectively, Fig. 10a) or still adsorbed at the surface of catalyst (P and R: adsorbed primary and final by-products, respectively, Fig. 10a). The final adsorbed by-product (R, Fig. 10a) would desorb and thereafter be oxidized in homogeneous solution by ozone or hydroxyl radical. In this hypothesis the real role of the deposit metal (copper, ruthenium, etc.) is not clear and support alone should be responsible for the improvement of ozonation. Although the presence of supports only were found to enhance ozonation in some cases (especially with alumina), this mechanism is probably not important with low adsorbing supports such as clay and cerium dioxide.



Fig. 10. Scheme illustrating the two main possibilities of catalytic ozonation pathway up) adsorption on catalyst and oxidation by ozone or OH radical of adsorbed organic down) OH or other radical species generation by reaction of ozone with reduced metal of catalyst, and oxidation of organic by oxidized metal and/or in homogeneous solution.

In the second mechanism, the catalyst would react with both ozone and adsorbed organics, that is to say would behave as a true catalyst. Starting to the reduced catalyst (Mered, Fig. 10b), ozone would oxidize metal. Note that this first step could be deciding, because it was shown here that a reduction pretreatment applied to the ruthenium-based catalyst before use, leads to a more operative material than a calcination pretreatment. The reaction of ozone on reduced metal could lead to OH radical in accordance with the reaction of ozone with Fe(II) as proposed in literature [6]. Organic acids (AH, Fig. 10b) would be adsorbed on oxidized catalyst and then oxidized by an electron-transfer reaction to give again reduced catalyst (Me_{red}A[•], Fig. 10b), similarly to the scheme proposed for the Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid [16]. The organic radical species A[•] would be

then easily desorbed from catalyst and subsequently oxidized by OH or O_3 either in bulk solution, or more probably, into the thickness of electric double layer. In some cases, adsorption and diffusion of organics at the surface of the catalyst would be the limiting step, as shown by some of our results with ruthenium-based catalysts [29] and new results still in progress. In other cases, such as catalysts made with copper and clay, elevated concentrations of OH produced by the reaction of ozone with copper, at the solid–liquid interface, could be mainly responsible for the improvement of ozonation induced by the presence of catalysts.

6. Conclusion

In spite of the increasing number of data demonstrating the efficiency of catalytic ozonation, a better knowledge in various fields is still needed as far are concerned:

The fundamental aspects (mechanisms of reaction of ozone with reduced metals, identification and quantification of oxidation by-products in solution and at the surface of catalyst, study of the effect of some reaction parameters such as pH, temperature, presence of radical scavenger),

Or more practical aspects (study of the life-time of catalyst, engineering design and economic study).

Acknowledgements

The works summarized in this article are parts of different projects: (1) 'CATAZONE' co-financed by ANJOU RECHERCHE (Research Center of 'Compagnie Générale des Eaux'); (2) BRITE EU-RAM 'H₂O RECYCAT' co-financed by European Commission; (3) 'CATALYSE ET CATALYSEURS POUR L'INDUSTRIE ET L'ENVIRONNEMENT' co-financed by the CNRS. The authors are grateful to students who obtained the results presented in this paper, Bouchra Delouane (PhD student), Bertrand Gombert (PhD student), Benito Acedo (post-doc) and Florence Delanoë (post-doc).

References

- R.G. Rice, M.E. Browning, Ozone Treatment of Industrial Wastewater, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1981.
- [2] W.J. Masschelein, Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment, Wiley, New York, 1982.
- [3] M. Doré, Chimie des Oxydants et traitement des Eaux, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 1989.
- [4] B. Langlais, D.A. Reckhow, D.R. Brink, Ozone in Water Treatment: Application and Engineering, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1991.
- [5] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III: inorganic compounds and radicals, Wat. Res. 19 (1985) 993.
- [6] E.J. Hart, Molar absorptivities of ultraviolet and visible bands of ozone in aqueous solution, Anal. Chem. 120 (1983) 103.
- [7] L.H. Nowell, J. Hoigné, Interaction of iron(II) and other transition metals with aqueous ozone, 8th Ozone World Congress, Zurich, September 1987, p. E80.
- [8] J. Hoigné, H. Bader, Rate Constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: non-dissociating organic compounds, Wat. Res. 17 (1983) 173.

- [9] J. Hoigné, H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II: dissociating organic compounds, Wat. Res. 17 (1983) 185.
- [10] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 513.
- [11] N. Karpel Vel Leitner, M. Doré, Hydroxyl radical induced decomposition of aliphatics acids in oxygenated and deoxygenated aqueous solutions, J. Photochem. & Photobiol. A Chemistry 99 (1996) 137.
- [12] C.G. Hewes, R.R. Davinson, Renovation of waste water by ozonation, Water AIChE Symposium Series 69 (1972) 71.
- [13] M.S.E. Abdo, H. Shaban, M.S.H. Bader, Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalysts, J. Environ. Sci. Health A23 (1988) 697.
- [14] R. Gracia, J.L. Aragues, J.L. Ovelleiro, Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation by-products, Ozone Sci. Engng. 18 (1996) 195.
- [15] R. Gracia, J.L. Aragues, J.L. Ovelleiro, Mn(II)-catalysed ozonation of raw Ebro river water and its ozonation by-products, Wat. Res. 32 (1998) 57.
- [16] R. Andreozzi, A. Insola, V. Caprio, M.G. D'Amore, The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution, Wat. Res. 26 (1992) 917.
- [17] N. Al Hayek, B. Legube, M. Doré, Ozonation catalytique (FeIII/Al₂O₃) du phénol et de ses produits d'ozonation, Environ. Technol. Letters 10 (1989) 415.
- [18] N. Bhat, M.D. Gurol, Oxidation of chlorobenzene by ozone and heterogeneous catalytic ozonation, 27th Industrial Waste Mid-Atlantic Conference, Bethlehem, PA, USA, July 1995, p. 371.
- [19] A. Naydenov, D. Mehandjiev, Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone, App. Catal. A: General 97 (1992) 17.
- [20] P.E. Thompson, P.N. Sharaatt, J. Hutchison, Heterogeneous catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solutions, The 1995 ICHEME Research Event, 1st European Conference, 1995, p. 297.
- [21] J. Ma, N.J.D. Graham, Preliminary investigation of manganese-catalyzed ozonation for the destruction of atrazine, Ozone Sci. Engng. 19 (1997) 227.
- [22] R. Andreozzi, A. Insola, V. Caprio, R. Marotta, V. Tufano, The use of manganese dioxide as a heteogeneous catalyst for oxalic ozonation in aqueous solution, App. Catal. A: General 138 (1996) 75.
- [23] D. Pines, R. Humayan, D.A. Reckhow, C. Spangenberg, A catalytic oxidation process for removal of ozone by-products, Water Quality Technology Conference, San Francisco, CA, USA, 6–10 November 1994, part II – session 4A, p. 1493.
- [24] C. Volk, P. Roche, J.C. Joret, H. Paillard, Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution, Wat. Res. 31 (1997) 650.
- [25] H. Paillard, M. Doré, M.M. Bourbigot, Prospects concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment, 10th Ozone World Congress, Monaco, March 1991, vol. 1, p. 313.

- [26] H. Allemane, B. Delouane, H. Paillard, B. Legube, Comparative efficiency of three systems (O₃, O₃/H₂O₂, O₃/TiO₂) for the oxidation of natural organic matter in water, Ozone Sci. Engng. 15 (1993) 419.
- [27] N. Karpel Vel Leitner, B. Delouane, B. Legube, F. Luck, Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution, Ozone Sci. Engng. 21 (1999) 261.
- [28] N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert, B. Legube, F. Luck, Impact of catalytic ozonation on the removal of a chelating

agent and surfactants in aqueous solution, Wat. Sci. Technol. 38 (1998) 203.

- [29] N. Karpel Vel Leitner, F. Delanoë, B. Acedo, F. Papillault, B. Legube, Catalytic ozonation of succinic acid in aqueous solution: a kinetic approach, Ozone International Regional Conference IOA, Poitiers, 23–25 September 1998, p. 15.1.
- [30] W. Stumm, G. Furrer, in: W. Stumm (Ed.), Aquatic Surface Chemistry, Wiley/Interscience, Wiley, New York, 1987, Ch. 8, p. 204.

Catalyzed ozonation process with GAC and metal doped-GAC for removing organic pollutants

B.S. Oh*, S.J. Song*, E.T. Lee**, H.J. Oh*** and J.W. Kang*

* Department of Environmental Engineering, Yonsei University, Wonju Campus, Hyeung-up Myon, Korea (E-mail: *ike005@hotmail.com*; *jwkang@dragon.yonsei.ac.kr*; *ssj1976@hanmail.net*)

** ZEO-Tech Co., Ltd. 684-2, Deungchon-3 Dong, Kangseo-Ku, Seoul, Korea

(E-mail: zeo3@zeo-tech.co.kr)

*** Water Resources and Environmental Research Division, Korea Institute of Construction Technology, 2311 Daewha-dong, Ilsan-gu, Koyang-shi, Kyonggi-do, Korea (E-mail: *hyoh@kict.re.kr*)

Abstract The purpose of this study was to investigate the catalytic role of granular activated carbon (GAC), and metal (Mn or Fe) doped-GAC, on the transformation of ozone into more reactive secondary radicals, such as hydroxyl radicals (*OH), for the treatment of wastewater. The GAC doped with Mn showed the highest catalytic performance in terms of ozone decomposition into OH radicals. Likewise, activated carbon alone accelerated the ozone decomposition, resulting in the formation of *OH radicals. In the presence of promoters, the ozone depletion rate was enhanced further by the Mn-GAC catalyst system, even under aqueous acidic pH conditions.

Keywords GAC; metal doped-GAC catalyst; 'OH; ozone

Introduction

Catalyzed ozonation is an innovative advanced oxidation process (AOP) (Glaze *et al.*, 1987) for the degradation of the hazardous pollutants present in water and wastewater. Several studies on metal-catalyzed ozonation have received considerable attention with respect to the enhanced removal of refractory pollutants (Ma and Sui, 2002). It has also been reported that activated carbon might catalyze the transformation of ozone into hydroxyl radical (*OH) (Jans and Hoigné, 1998). The decomposition of ozone in water generally depends on radical-type chain reactions of several radicals, such as superoxide radical ($^{\circ}O_2^{-}$), ozonide radical ($^{\circ}O_3^{-}$) and $^{\circ}OH$. These experiments were performed to determine the catalytic role, if any, of activated carbon (AC), and metal (Mn or Fe) doped-granular activated carbon (GAC), in the decomposition of ozone and its conversion to $^{\circ}OH$, in aqueous solution. The catalytic property of the novel heterogeneous catalyst was tested under various matrix conditions, by variation of the pH and the concentration ratios of the promoter and initiator. To calculate the stoichiometric yield of $^{\circ}OH$ production per decomposed ozone, p-chlorobenzoic acid (pCBA) was used as a probe.

Methods

Coal-based cylindrical pellet AC (SAC Co., Korea), rinsed several times with pure water and baked at $100 \pm 5^{\circ}$ C for an hour before use, was used as the catalyst in this study. The physical characteristics of the AC were bulk density = 0.43-0.48 g/cm³, mesh = 8×30 , specific surface area = 950 m^2 /g, total pore volume = 0.5 cm^3 /g and average pore diameter = 18Å. Experiments were carried out in three types of reactors. Firstly, a semi-batch reactor (1 L) with a diffuser, able to sparge the gaseous ozone, was used to measure the ozone buildup trends both in the presence and absence of catalysts. The removal efficiency of sewage effluent by several processes, such as GAC alone, ozone alone and ozone/GAC combined processes, was also evaluated. The sewage effluent was collected from a sewage treatment plant in Won-ju city. Secondly, experiments were conducted in a 250 mL batch reactor to assess the ozone decay trends in pure and pCBA spiking waters. In this set-up, ozone was injected until the desired target dissolved ozone concentration was reached, and the catalysts and pCBA were then added into the reactor. Finally, a 250 mL cylindrical column semi-batch reactor was used to test the application of the ozone/catalyst processes for the treatment of wastewater. A live-stock wastewater, collected from the effluent water of a pigpen wastewater treatment plant, was used as the test water. In this set-up, the ozone was diffused through a glass filter, for the production of fine bubbles. In all experiments, samples were collected at appropriate time intervals, using a syringe dispenser, for analysis of the water quality, which was based on parameters, such as the TOC, COD_{Cr} , UV absorbance at 254 nm (UV₂₅₄), pCBA and residual ozone. The pCBA was measured by reverse-phase HPLC (Gilson, France), using 60:40 methanol: 5 mM H₃PO₄ buffer solution as eluent, at a flow rate of 1 mL/min, with UV detection at 234 nm. Samples from the ozone analysis were directly dispensed into vessels containing indigo solution, with a UV absorbance at 600 nm, for de-colorization (Hoigné and Bader, 1981).

Results and discussion

Ozone decomposition and catalytic effect of activated carbon

Figure 1(a) illustrates several ozone accumulation patterns obtained in the presence, and absence, of GAC, performed under three aqueous pH conditions (3.4, 4.3 and 7). For the three different pH conditions, the ozone build-up rate in the presence of GAC pellets was found to be slower than that in the GAC-free water; thus proving the AC decomposition of ozone. The net difference in the saturated residual ozone concentration, for a fixed ozone dose of 12 mg/L-min, between the two cases ($[O_3]^*_{GAC\,free} - [O_3]^*_{GAC}$) obtained at the tested pH range (pH = 2.5 ~ 9.5) are plotted in Figure 1(b). For the case at pH > 4.3, less ozone was decomposed by the AC. This was understandable, as the bulk phase, base-catalyzed, ozone decomposition route would be dominant over the heterogeneous AC surface decomposition was achieved at pH 4.3. A much smaller amount of ozone decomposition occurred at pH < 4.3, even though the ozone saturation level at these low pHs was almost the same as that at pH 4.3.

To determine any change in the oxidative conditions on the addition of the catalysts, the COD_{Cr} , TOC and UV_{254} removal efficiencies from sewage effluent water were compared for the three processes: ozone alone, GAC alone and ozone/GAC. The sewage effluent contained 130–150 mg/L of alkalinity as $CaCO_3$, $[COD_{Cr}]_0 = 28-30$ mg/L, $[TOC]_0 = 8-10$ mg/L and $(UV_{254})_0 = 0.10-0.12$ cm⁻¹. As shown in Figure 2, the ozone/GAC process gave the best removal performance, with the exception of the UV_{254} . This proved the indirect



Figure 1 Comparison of the values of $(O_3)^*_{GAC free} - (O_3)^*_{GAC}$ under each pH condition



Figure 2 Treatment of sewage effluent by ozone/GAC, ozone dose = 525 mg/L, $[GAC]_o = 5 \text{ g/L}, [COD_{Cr}]_o = 28-30 \text{ mg/L}, [TOC]_o = 8-10 \text{ mg/L} \text{ and } (UV_{254})_o = 0.10-0.12 \text{ cm}^{-1}$

formation of oxidative radicals with the ozone/GAC system, as the portions of the COD and TOC removed through the ozone/GAC system were slightly and significantly greater, respectively, than the sum of the portions removed by the ozone or GAC when used alone.

The enhancement of 'OH formation by metal doped-GAC

Ferrous and manganous ions can be rapidly oxidized by ozone in the aqueous phase (Rice et al., 1980). This study aimed to investigate any further enhancement with the use of metal doped-GAC compared to untreated GAC. Figure 3(a) compares the ozone decomposition rates for the ozone alone, GAC, Fe-doped GAC (Fe-GAC) and Mn-doped GAC (Mn-GAC) systems. The Mn-GAC gave the highest reactivity in terms of ozone destruction. Assuming some portion of the decreased ozone was transformed to $^{\bullet}OH$ radicals, the R_{et} values (the 'OH to ozone concentration ratio) for comparing the OH' production yields of the catalysts tested at a given ozone dose (Elovitz and von Gunten, 1999) can be calculated. For this calculation, pCBA was used as the 'OH-probe; it has a very low reactivity with $O_3 (k_{O3,pCBA} \le$ 0.15 M⁻¹s⁻¹), but reacts readily with $^{\bullet}$ OH ($k_{OH^{\bullet}, \text{pCBA}} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). As shown in Figure 3(a), the Mn-GAC catalyst gave the highest 'OH production yield, followed by those of the GAC alone and Fe-GAC. The order of the $R_{\rm ct}$ value was consistent with the order of the ozone decomposition rates shown in Figure 3(b). There were also several other interesting findings, as follows: 1) this pCBA study has shown that the activated carbon alone can accelerate the rate of ozone transformation into 'OH; and 2) the Mn-GAC surface had a tremendous impact on the 'OH production. However, the radical formation mechanisms associated with the doped metal species, or the GAC media itself, remain to be clearly investigated. These should be further explored through a systematic set-up employing several technologies for radical monitoring.



Figure 3 (a) Ozone decay by GAC, Mn-GAC and Fe-GAC in pure water, pH = 7, $[O_3] = 2.8 \text{ mg/L}$, [catalyst]_o = 0.5 g/250 mL (b). R_{ct} value ([*OH]_{ct}/[O₃]_{ct}) measured by pCBA, [pCBA]_o = 2 μ M

Effect of promoter on the ozone decomposition rate for various catalyst systems

The presence of a promoter in the aqueous phase might have a significant impact on the ozone decomposition and radical production rates (Staehelin and Hoigne, 1985). Figure 4(a) compares the ozone decomposition rates for the selected catalysts, by varying the concentration ratio of methanol and acetate, which act as the promoter and inhibitor, respectively, under neutral pH conditions. The ozone decay rate increased in the presence of the catalysts, and even further by increasing the P/I (methanol/acetate) ratio. Figure 4(b) compares the catalytic effects of the GAC and metal doped-GAC under acidic conditions (pH = 2), where the route for the ozone decomposition that was initiated by OH⁻ could be excluded. With the catalyst-free cases, both the ozone decomposition rates, with and without methanol, were negligibly low due to the acidic pH conditions. Furthermore, the addition of the promoter did not affect the ozone decomposition rate due to the lower 'OH concentration. With the metal-doped catalytic systems, the presence of the promoter was found to accelerate the ozone decomposition rate, which is indirect evidence of 'OH production in those systems. However, no enhanced ozone decomposition rate was observed with the GAC system under an acidic pH compared to a neutral pH. At this point, it may be inferred that the radical-type chain mechanism may be different for the metal doped-GAC and GAC alone cases, which should be the subject of further studies.

The application of ozone/catalyst process for wastewater treatment

Figure 5 compares the treatment efficiency of the livestock wastewater for the selected processes: O_3 , O_3/GAC and O_3/Mn -GAC, etc. The livestock wastewater contained 250~270 mg/L of alkalinity as CaCO₃, [TOC]_o = 139~145 mg/L and [COD_{Cr}]_o = 526~550



Figure 4 The rate constants of ozone decomposition (k), $[O_3]_0 = 3 \text{ mg/L}$, $[\text{catalyst}]_0 = 0.5 \text{ g/}250 \text{ mL}$



Figure 5 Treatment of livestock wastewater by the ozone/catalyst processes, $[catalyst]_o = 10 \text{ g/L} [TOC]_o = 139-145 \text{ mg/L}$, $[COD_{C_r}]_o = 526-550 \text{ mg/L}$, Ozone feed rate = 22.5 mg/L-min

mg/L. The results show that the O_3 /Mn-GAC system performed best for COD and TOC reduction, followed by the O_3 /GAC, O_3 /Fe-GAC, O_3 and adsorption systems. This trend was consistent with previous observations on the enhanced catalytic effect of GAC and metal-doped GAC systems.

Conclusions

It was found that the GAC alone could initiate radical-type chain reactions that enhance the rate of ozone decomposition to produce more OH radicals in the presence of promoters.

The Mn doped-GAC catalyst showed the highest catalytic performance for ozone decomposition and OH radical production. The doped Mn was found to act as an efficient initiator for ozone decomposition and OH radical formation.

The ozone/catalyst process can be reasonably applied to the treatment of wastewater and sewage water, and is anticipated to be a promising advanced oxidation process.

Studies to elucidate the mechanisms of the enhanced metal-doped GAC and GAC catalyses should be undertaken in the future.

Acknowledgement

This work was supported by the Korea Research Foundation Grant (KRF-2002-042-D00085).

References

- Elovitz, M.S. and von Gunten, U. (1999). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes, 1. The *R_{cl}* concept. *Ozone: Sci. Eng.*, **21**(3), 239–260.
- Glaze, W., Kang, J.W. and Chapin, D.H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. *Ozone: Sci. Eng.*, 9(4), 335–352.
- Hoigné, J. and Bader, H. (1981). Determination of ozone in water by the indigo method. *Wat. Res.*, **15**, 449–456.
- Jans, U. and Hoigné, J. (1998). Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. Ozone: Sci. Eng., 20(1), 67–87.
- Ma, J. and Sui, M. (2002). Degradation of refractory organic pollutants using catalytic ozonation-Mnmodified activated carbon as catalyst. International Ozone Association, 15–16 April, Hong Kong.
- Rice, G.R., Miller, G.W., Robson, C.M. and Hill, A.G. (1980). Ozone utilization in Europe. *AIChE.*, **76**(107), 117–133.
- Staehelin, J. and Hoigné, J. (1982). Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676–681.
- Staehelin, J. and Hoigné, J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1206–1213.
- Yeber, M.C., Rodríguez, J., Baeza, J., Freer, J., Zaror, C., Durán, N. and Mansilla, H.D. (1999). Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation. *Wat. Sci. Tech.*, 40(11–12), 337–342.
- Zhang, T., Oyama, T., Horikoshi, S., Zhao, J., Serpone, N. and Hidaka, H. (2003). Photocatalytic decomposition of sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives. *Appl. Catal. B.: Environ.*, 42, 13–24.