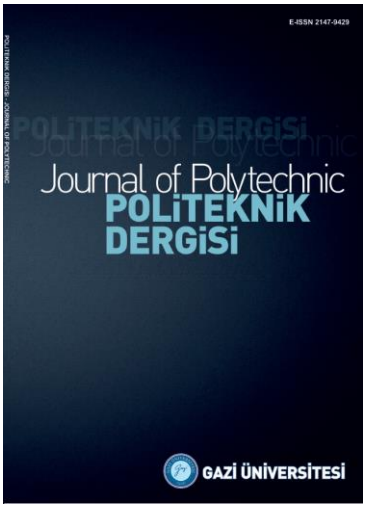


POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: http://dergipark.org.tr/politeknik

CLARIVATE ANALYTICS
EMERGING SOURCES CITATION INDEX
INDEXED

Hegzaklorosiklohegzan (HCH): CaO kullanılarak mekanokimyasal parçalanma prosesinin optimizasyonu

Hexachlorocyclohexane (HCH): optimization of mechanochemical degradation process by CaO

***Yazar(lar) (Author(s))**: Volkan PELİTLİ[1], Uğur KURT[2]*

ORCID[1]: 0000-0001-7332-4151

ORCID[2]: 0000-0002-1012-0298

ERKEN GÖRÜNÜM

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz(To cite to this article): Pelitli V. ve Kurt U., "Hegzaklorosiklohegzan (HCH): CaO kullanılarak mekanokimyasal parçalanma prosesinin optimizasyonu", ***Politeknik Dergisi***, *(*): *, (*).

Erişim linki (To link to this article): http://dergipark.org.tr/politeknik/archive

DOI: **10.2339/politeknik.443045**

Hegzaklorosiklohegzan (HCH): CaO kullanılarak Mekanokimyasal Parçalanma Prosesinin Optimizasyonu

Araştırma Makalesi / Research Article

Volkan PELİTLİ[1*], Uğur KURT[2]

[1]Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Türkiye
[2]Çevre Mühendisliği Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 12.07.2018 ; Kabul/Accepted : 10.04.2020)

ÖZ

Tarımsal amaçlı pestisit olarak hegzaklorosiklohegzan (HCH, $C_6H_6Cl_6$) kullanımı, tehlikeli olması nedeniyle artık birçok ülkede yasaklanmış olmasına rağmen, günümüzde hala HCH stokları bulunmaktadır. Bu noktada mekanokimyasal parçalanma (MKP) yöntemi HCH izomerlerinin çevresel bertarafı için büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak baskın HCH izomerlerinin (α, β-, γ- ve δ-HCH) bir arada tatmin edici şekilde parçalanmasını sağlamak, enerji tüketimini azaltmak ve deklorinasyon verimliliğini arttırmak için daha fazla araştırmaya ve daha iyi reaksiyon koşulları için optimize edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Geçmiş çalışmalarda dönüş hızı, bilye boyutu ve kütle oranları gibi işletme koşullarının bireysel etkileri ortaya konsa da, genel parametreler arasındaki etkileşimler hala belirsizdir. Mevcut çalışmada, gezegen hareketli bilyalı değirmen kullanılarak ilk kez parametreler arasındaki ilişkiler, tepki yüzey modeli (TYM) ve Box-Behnken Dizayn (BBD) tasarımı istatistiksel yöntemi kullanılarak araştırılmış ve HCH izomerlerine elektron sağlayan kalsiyum oksit (CaO) varlığında MKP'nin parçalama verimi üzerinde etkili olan işletme parametre etkileşimleri optimize edilmiştir. Deneysel sonuçlar, en iyi parçalanma veriminin (%100) 480 dk.'da 1/20 (0,05) HCH/CaO şarj oranı ile 1/5 (0,2) karışım/bilye kütle oranı ve 700 devir/dakika dönüş hızında elde edildiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre, işletme parametrelerinin optimizasyonu baskın HCH izomerlerinin bir arada parçalanmasının etkin ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamıştır. Bu yaklaşım, diğer kalıcı organik kirleticilerin (KOK) mekanokimyasal yöntemle alan dışında (ex situ) bertarafında da faydalı olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Hegzaklorosiklohegzan (HCH), MekanoKimyasal Parçalanma (MKP), Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK).

Hexachlorocyclohexane (HCH): Optimization of Mechanochemical Degradation Process by CaO

ABSTRACT

Although the use of hexachlorocyclohexane (HCH,$C_6H_6Cl_6$) as the pesticide for agricultural purposes is now prohibited in many countries because of its hazardousness, stockpiles of HCH still available today. At this point mechanochemical degradation (MCD) has a remarkable potential for the environmental disposal of some HCH isomers. But the mechanism still needs to be further researched and optimized for better reaction conditions to achieve satisfactory degradation of dominant HCH isomers (α-, β-, γ-, and δ-HCH) together with the reduction of energy consumption and increasing the dechlorination efficiency. While all the previous studies have revealed the effects of operating conditions such as rotational speed, ball size and mass ratios individually, interactions between general parameters have not been determined yet. In the present work, relationships between parameters were investigated, for the first time, using response surface statistical model (RSM) with Box-Behnken Design (BBD) and the operating parameters interactions were optimized on the degradation efficiency of MCD with calcium oxide (CaO) which provides electrons to HCH isomers by planetary ball mill. The experimental results indicated that the best degradation efficiency (%100) was achieved after 480 min. grinding at a charge ratio 1/20 (0,05) HCH/CaO with 1/5 (0,2) mixture/ball mass ratio and a mill rotation speed of 700 rpm. Based on these results, optimization of operating parameters allowed the degradation of dominant HCH isomers effectively and in fast manner. These approaches may also be beneficial for ex situ disposing of other persistent organic pollutants (POPs) by MCD.

Keywords: S Hexachlorocyclohexane (HCH), MechanoChemical Degradation (MCD), Persistent Organic Pollutants (POPs).

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tarım endüstrisi 1930'lu yıllardan itibaren düşük maliyetli ve yüksek etkinliğe sahip sentetik pestisitlerin (organoklorlu) keşfinden sonra hızlı bir gelişme sergilemiştir.

Dikloro-difenil-trikloroetan (DDT, $C_{14}H_9Cl_5$) 1939 yılında global ölçekte kullanılan ilk insektisit olmakla birlikte sahip olduğu düşük maliyet ve çok yönlülük gibi avantajlardan dolayı 1940'lı yıllarda yerini HCH'a (%60-70 α-, %5-12 β-, %10-12 γ- ve %6-10 δ-izomer

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : volkan.pelitli@tubitak.gov.tr

ERKEN GÖRÜNÜM

karışımı) bırakmış ve HCH kullanımı da ikinci dünya savaşından sonra, 1970'li yılların başlarında kısıtlansa da 1980'li yıllara kadara devam etmiştir [1]. Dünya üzerinde en çok kullanılan pestisitlerden biri olan HCH soğuk bölgelerde oldukça kalıcı olup, biyolojik olarak birikme özelliğine sahiptir. Bu sebeple çevresel ortamlarda düşük konsantrasyonlarda dahi (jenerik sınır değerler α-: 0,08, β-: 0,3 ve γ-: 0,5 ppm) çevre ve nihayetinde insanlar için yüksek derecede toksisite oluşturabilmektedir. Maruziyetler sonucunda oluşacak akut ve kronik rahatsızlıklar arasında nörotoksik, hepatotoksik ve immünsüpresif etkiler, endokrin bozuklukları, karaciğer ve meme kanserleri, kan bozuklukları, baş dönmeleri ve baş ağrıları, ishal, bulantı, karaciğer ve böbrek bozuklukları, göz, cilt ve solunum yolu tahrişleri, Parkinson ve Alzheimer hastalıkları ile yüksek maruziyetler sonucunda ölümler dahi bulunmaktadır [2].

Dünya çapında tarımsal üretim ve pestisit kullanım miktarları göz önüne alındığında 1948-1997 yılları arasında global ölçekte 10 milyon ton civarında HCH kullanıldığı tahmin edilmektedir [3]. Ülkemizde ise HCH üretimi 1963 yılında başlamış ve 1982'i yılına kadar devam etmiştir. Bu yıllar arasında HCH üretimi yaklaşık 2.000 ton/yıl mertebesinde gerçekleşirken lindan (%99 > γ-HCH) üretimi de 100 ton mertebesinde gerçekleşmiştir [4]. 1979 yılında ise ülkemizdeki HCH kullanımı insan ve çevre sağlığının korunması için yayınlanan "Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Kanunu" ile sınırlandırılmış ve tarımsal kullanımı da 1985 yılında yasaklanmıştır. İlerleyen yıllarda ise bu tip sentetik kimyasallara (bitki koruma ürünleri, sanayi kimyasalları ve kasıtsız üretimden kaynaklanan kirleticiler dahil) küresel anlamda önlem alınması ihtiyacının ortaya çıkması nedniyle Birleşmiş Milletler Çevre Programı-UNEP tarafından Kalıcı Organik Kirleticilere (KOK) ilişkin Stockholm Sözleşmesi hazırlanmış ve 2004 yılında global olarak yürürlüğe girmiştir. Ülkemizin de 12 Ocak 2010 tarihinde taraf olduğu sözleşme uyarınca baskın HCH izomerleri (α-, β- ve γ-) 2009 yılında KOK olarak tanımlanmış ve tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde ki geçmiş dönemli üretimlerden arta kalan HCH stoklarının da bertaraf edilmesi ve/veya HCH içeriklerinin geri dönülemez şekilde parçalanması zorunluluğu ortaya çıkmıştır.

Dünya genelinde HCH stok miktarı açısından Almanya, Fransa, Romanya, Rusya (Eski Sovyetler Birliği), İspanya ve Çin gibi ülkeler ön plana çıkmakta ve toplam miktarın 1,6 milyon tondan fazla olduğu tahmin edilmektedir [5]. Ülkemizde ise kayıtlı HCH stok miktarı yaklaşık 3.000 ton olup, bu miktarın toplamda 23.500 ton civarında olduğu öngörülmektedir [6]. Çoğu durumda geçmiş dönemli KOK sınıfı pestisit stoklarının en güvenilir yönetim şekli yüksek sıcaklıklarda yakmadır. Ancak bertaraf işlemleri ucuz olmadığı gibi teknik açıdan da kolay değildir. Genel olarak yüksek sıcaklıkta yakma işlemi en yaygın bertaraf yöntemi olarak ilk akla gelen metot olsa da düşük yanma verimi sonrasında yeni KOK'ların oluşum potansiyeli ve tehlikeli kül atığı oluşumu gibi dezavantajları söz konusudur. Bundan dolayı her zaman yakmaya alternatif bertaraf/parçalama teknolojileri araştırılmaya devam etmektedir.

İdeal bir bertaraf/parçalama teknolojisinde amaç herhangi bir ikincil kirletici (dioksin, furan vb.) üretilmeden hedef bileşiğin parçalanarak ortadan kaldırılmasıdır. Ancak bazı teknolojiler kirleticiyi sadece taşıma ya da stabilizasyon özelliklerine sahip olup, parçalama işlemi gerçekleştirmemektedir. Bu nedenle her teknoloji spesifik kirleticilerin parçalanmasında avantaj ve sınırlamalara sahiptir. Günümüzde biyolojik (bioremediasyon, fitoremediasyon vb.) ve kimyasal yöntemleri merkeze alan birçok teknoloji mevcuttur. Ancak bitki ve mikrobiyal aktivitelerin kullanımıyla ilişkili yöntemlerde yüksek asidite, tuzluluk, inhibisyon, sıcaklık ve besin ihtiyacı gibi çevresel koşullardan kaynaklanan, kimyasal yöntemlerde ise toprak yapısı, organik madde miktarı, permeabilite ve güçlü oksidantların depolanmasından kaynaklanan dezavantajlar söz konusudur. Bu sebeple, ilk yatırım maliyeti daha düşük, işletimi kolay, daha az girdiye ihtiyaç duyan, gerekli olması durumunda mobil olarak çalışabilecek, proses sırasında ikincil kirletici oluşumu ve çevre koruma ihtiyacını minimize edebilecek yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada MKP, HCH gibi KOK'ların bertarafında hızla gelişen bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır.

Mekanokimya; kimyanın bir yan dalı olup, kimyasal reaksiyonların meydana gelmesi amacıyla bilyelerin hareketi sonucunda oluşan mekanik enerjiyi kullanmaktadır. Reaksiyonlarda iki katı maddenin (kirletici ve reaktif) ezilmesi ile kompleks bir dönüşüm serisi yaratılmakta ve ezme, karıştırma ve öğütme etkisi ile reaksiyonlar desteklenmektedir. Termal dengenin bulunmadığı ve plazma fazı olarak isimlendirilen stokastik proses 10^{-7}sn.'de gerçekleşirken, bu periyodu plazma sonrası periyot takip etmekte ve gerçekleşen reaksiyonlar da birçok ürünün oluşmasından sorumlu olmaktadır [7].

Mekanokimyasal reaksiyonlar katı fazda gerçekleşirken, çözücü rejenarasyonu/bertarafı gerektirmemekte ve konvansiyonel proseslere kıyasla da daha basit olmaktadır [8, 9]. Bu sebeple mekanokimyasal reaksiyonlar geçmişten günümüze yaygın olarak metaryal sentezi, kömür ve ilaç endüstrisinde kullanılmıştır [10-12]. Bu yöntemin temel avantajları: basit ve aşırı çözücü kullanımı gerektirmemesi ve ara füzyon oluşturmayarak ekolojik açıdan güvenli olmasıdır [8]. Bununla birlikte reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve herhangi bir ısıya da ihtiyaç duymamaktadır [13]. Son yıllarda ise mekanokimyasal reasiyonlar KOK'larda dahil olmak üzere birçok kirleticinin parçalanması için araştırılmaya başlanmıştır [14]. Bunun sebebi reaksiyonlar sırasında yanma meydana gelmemesi ve ayrıca ısı ve gaz arıtma ihtiyaçlarının da bulunmamasıdır.

Çevresel alanlarda MKP ilk olarak Rowlands vd. [15] tarafından 1993 yılında KOK olarak tanımlanan DDT'nin parçalanması amacıyla denenmiştir. DDT CaO

ERKEN GÖRÜNÜM

varlığında tamamıyla parçalanmış ve DDT 12 saat süren reaksiyon sonucunda $CaCl_2$ ve grafite dönüştürülmüştür. Bu metot ayrıca hekzabromobenzen, klorofenol, perflorooktan sülfonat (PFOS), poliklorlu bifeniller (PCBs), PCDD/F, tetrabromobisfenol A (TBBPA), organokloro mireks ve polivinil klorit (PVC) gibi KOK'ların gideriminde de denenmiştir [16-22]. Ancak MKP'nin başarısı proses değişkenlerine doğrudan bağlıdır. Kirletici+reaktif (karışım) oranı, bilye kütlesi dönüş hızı ve proses süresi gibi bağımsız değişkenler reaksiyon sonucunu doğrudan etkileyen parametreler olmakla birlikte değişkenler arasındaki ilişkiler hala tam olarak bilinmemekte ve optimum koşulların tespiti de oldukça zor olmaktadır. Literatürde karışım/bilye kütle oranı reaksiyonlarda önemli bir faktör olarak sıklıkla kullanılmaktadır [23-25]. Ancak bu faktör mekanokimyasal prosesleri tanımlamakta yetersiz kalmaktadır. Bu amaçla mevcut çalışmada; CaO varlığında KOK olarak tanımlanan HCH'ın tamamen (%100) parçalanması TYM ve BBD kullanılarak HCH/CaO şarj oranları (m/m), karışım/bilye kütle oranleri (m/m), proses süreleri (dk.) ve dönüş hızlerına (devir/dakika) bağlı olarak optimize edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1 Kimyasallar (Chemicals)

Mekanokimyasal denemelerde HCH'ın tam olarak parçalanabilmesi amacıyla eklenecek reaktifin stokiyometrik oranı oldukça önemli olup, reaktifin kirleticiye kıyasla daha fazla oranda ilave edilmesi büyük önem taşımaktadır. Çalışmada reaktif olarak ticari açıdan da ucuz ve kolaylıkla bulunabilmesinden dolayı CaO tercih edilmiştir. CaO %10'dan daha az $CaCO_3$ içerecek şekilde (Carlo Erba, Val de Reuil, Fransa) temin edilmiş ve hedef kirletici olarak da baskın izomerlerden oluşan HCH kullanılmıştır. Baskın izomerlerden oluşan HCH içerisinde %30 α-HCH, %3 β-HCH, %1,3 γ-HCH ve %0,6 δ-HCH bulunmaktadır. Çalışmada miktar tayinleri gerçekleştirilen α-HCH (%99), β-HCH (%99,2), γ-HCH (%99) ve δ-HCH (%99) standartları Dr. Ehrenstorfer GmbH, Almanya'dan temin edilmiştir. Denemelerden önce reaktif olarak kullanılan CaO 800ºC'de 2 saat kurutularak aktive edilmiş ve adsorbe edilmiş suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Numunelerin özütlenmesi amacıyla kullanılan çözgen (*n*-hegzan) HPLC saflığındadır (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya). Tüm çalışma boyunca deneysel malzemelerin temizlenmesi için Millipore Milli-Q sisteminden temin edilen deiyonize su kullanılmış ve cam malzemeler analizlerden önce her zaman organik kalıntıların giderilmesi için 8 saat 400 ºC'de yakılmıştır.

2.2 Mekanokimyasal Sistem (Mechanochemical System)

Denemeler yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmen ile (Pulverisette 6 Premium Line, Fritsch, Idar-Oberstein, Almanya) oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve farklı reaksiyon koşulları için 1/20-1/2 (0,05-0,5) HCH/CaO şarj oranı, 1/8-1/2 (0,125-0,5) karışım/bilye kütle oranı, 20–480 dk. proses süresi ve 300-700 devir/dakika dönüş hızları kullanılmıştır. Mekanokimyasal sistem; zirkonyum oksit bilye (Ø 5-15 mm, 5,7 g/cm^3 ve 3,6 g/bilye) ve potalardan (150 ml hacimli) oluşmakta olup, katı fazlı kimyasal reaksiyonların başlaması amacıyla kinetik enerji (ΔE) bilyeler vasıtasıyla karışıma aktarılmaktadır. Potalar zirkonyum oksit astara sahiptir ve pota içerisindeki etkileşimler zirkonyum oksit materyaller arasında gerçekleştiğinden herhangi bir, kontaminasyon söz konusu değildir. Mekanokimyasal sisteme ait görüntü Şekil 1'de verilmiştir.

Gezegen hareketli bilyalı değirmene ait disk ve bilye hareketlerinin şematik hali de Şekil 2'de verilmiştir. Pota içerisindeki karışım ve bilyelerin hem basınç hem de kesme kuvvetlerine aynı anda maruz kaldığı görülmektedir.

Denemeler sonucunda elde edilen tüm numuneler 20, 250 ve 480 dk. sonunda cihazdan alınmış ve analizlere kadar PTFE kapaklı viallerde -20ºC'de karanlık odada muhafaza edilmiştir.

2.3 Özütleme ve HCH İzomerlerinin Analizi (Extraction and Analysis of HCH Isomers)

HCH izomerlerinin miktar tayini için MKP sonrası her bir denemeden 50 mg numune alınmış ve 200 ml *n*-hegzan ile 4 saat boyunca yatay çalkalayıcıda (HS 501 digital, IKA, Wilmington, ABD) çalkalanarak özütlenmiştir. Özütleme sonrasında HCH izomer analizleri elektron yakalama detektörlü gaz kromatografi cihazında (GC-ECD, 6890N, Agilent Technologies, Kaliforniya, ABD) analiz edilmiştir. HCH konsantrasyonları α-, β-, γ- ve δ- HCH izomerlerinin toplamı (∑izomer) olarak hesaplanmıştır. GC-ECD analiz koşulları Çizelge 1'de verilmiştir.

2.4 Tepki Yüzey Modeli ve Box-Behnken Dizaynı (Response Surface Model and Box-Behnken Design)

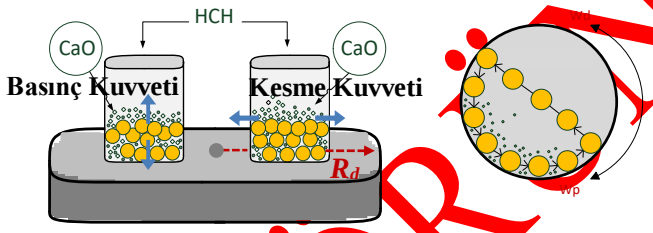
Deneysel verilerin regresyon ve grafik analizi ile optimum koşulların bulunması amacıyla "Minitab 18" Statistical Software (Coventry, İngiltere) kullanılarak TYM uygulanmıştır. Gerçekleştirilen bu çalışma ile HCH sınıfı kimyasalların giderimi için ilk kez TYM ve BBD tercih edilmiştir. TYM bağımsız değişkenlerin etki ettiği bağımlı değişkenler arasındaki ilişkileri belirlemek için ampirik modellemeyi kullanmaktadır. Bu modeli dizayn etmek içinse en yaygın iki metottan biri olan BBD tercih edilmiştir. Böylece deneme desenlerinde tam faktöriyel yerine daha az deneysel kombinasyonlar kullanılarak test edilmeyen değerler ve bunların kombinasyonları hakkında da tahminler yapılabilmiştir. Bu sayede normal bir faktöriyel teknikten daha az gerekli çalışma kullanılmakta yani daha az masraf ile daha yüksek dereceli tepki yüzeyleri oluşturulmaktadır. BBD tasarımı, Eşitlik 1'e göre deney boşluğunun kenarlarının orta noktalarında bulunan en az üç sürekli faktöre ihtiyaç (-1, 0 ve +1) duymaktadır [26,27]. Tüm faktörlerin aynı anda düşük

ERKEN GÖRÜNÜM

(-) ve aynı anda yüksek (+) olduğu denemeler ise bulunmamaktadır.



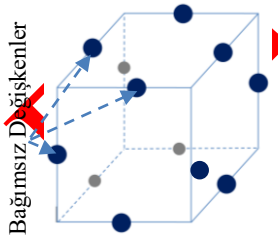
Şekil 1. Mekanokimyasal system (Mechanochemical System)



Şekil 2. Gezegen hareketli bilyalı değirmenin şematik gösterimi (W_p: Pota dönüş hızı, W_d: Disk dönüş hızı; R_d: Disk yarıçapı)
(Schematic illustration of planetary ball mill, W_P: Jar rotation speed, W_d: Disk rotation speed; R_d: Disk radius)

Çizelge 1. GC-ECD koşulları (GC-ECD conditions)

Gaz Kromatografi	Koşullar
Kolon	HT-8 (SGE Analytical Science, 25 m x 0,22 mm x 0,25 µm)
Taşıyıcı Gaz	He (%99,9999)
Enjeksiyon Modu	Split
Enjeksiyon Hacmi	1,0 µl
Fırın Sıcaklığı	75°C (1 dk.) - 15°C/dk. – 150°C – 4°C/dk. – 300 °C – 300°C (2 dk.)
Dedektör Sıcaklığı	330°C



$$x_i = {(x_i - x_0)}/{\Delta_x} \quad (1)$$

Burada;

X_0 = Merkez noktadaki X_i değeri ve

Δ_x = Değişimdir.

HCH ve CaO ile gerçekleştirilen geçmiş çalışmalar sonucunda BBD için 4 adet bağımsız değişken belirlenmiştir [28]. Bağımsız değişkenler; HCH/CaO şarj oranı, karışım/bilye kütle oranı, proses süresi ve dönüş hızından oluşmaktadır. Dört bağımsız değişken içinde uygun aralıklar tek değişkenli ön denemelerle tespit edilmiş ve ihtiyaç duyulan deneme sayısı Eşitlik 2'ye göre hesaplanarak, toplam 27 adet deneme yapılmıştır. BBD değişken ve seviye listesi Çizelge 2'de verilmiştir.

$$N = 2k\,(k-1) + C_0 \quad (2)$$

Burada;

N = İhtiyaç duyulan deneme sayısı,

k = Bağımsız değişken sayısı ve

C_0 = Merkez nokta sayısıdır.

KEN GÖRÜNÜM

Çizelge 2. BBD için değişken ve seviye listesi (Variable and level list for BBD)

Bağımsız Değişkenler	Sembol	Kodlanmış Seviye		
		Düşük	Merkez	Yüksek
		-1	0	+1
HCH/CaO şarj oranı (m/m)	X_1	1/20 (0,05) (0,17 g / 3,4 g)	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/2 (0,5) (1,2 g / 2,4 g)
Karışım/Bilye kütle oranı (m/m)	X_2	1/8 (0,125) (3,6 g / 28 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	1/2 (0,5) (3,57 g / 7,2
Proses süresi (dk.)	X_3	20	250	480
Dönüş hızı (devir/dakika)	X_4	300	500	700

Elde edilen deneme sonuçları bilgisayar ortamına aktarılarak "Minitab 18" programı ile polinomiyal model oluşturulmuş ve bağımsız değişkenlere göre kısmi türevler alınarak her bir bağımsız değişken için optimum değerler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yani bağımsız değişken değerlerine karşılık gelen bağımlı değişken değerlerinin oluşturduğu TYM'de üç boyutlu grafiklere aktırılarak görsel (geometrik) olarak ifade edilmiştir. Bağımsız değişkenlere ait kodlanmış ve kodlanmamış düzeyler Çizelge 3'de verilmiştir

Bağımsız değişkenler dışında mekanokimyasal sistemde kullanılan pota ve bilyelerin hangi malzemeden imal edildiği de oldukça önemlidir. Yoğunluk, sertlik, aşınmaya karşı direnç ve kimyasal stabilite gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerde mekanokimyasal reaksiyonlarda anahtar rol oynamaktadır. Bu sebeple çalışmada optimizasyon şartlarını etkilemeyecek kimyasallara karşı dirençli, kullanılan reaktif ve organik kirletici ile reaksiyona girmeyecek özelliklere sahip zirkonyum oksit (ϱ=5,7 g/cm^3, sertlik 1200 HV10) malzemeler tercih edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Mekanokimyasal reaksiyonlar termokimyasal türevlerine kıyasla farklı olup, termokimyasal reaksiyonların başlayabilmesi için aktivasyon enerjisinin aşılmasını sağlayacak yeterli miktarda ısıya ihtiyaç duyulmaktadır. Katı-katı yüzeylerin mekanik temasında ise termokimyasal reaksiyonlardan farklı olarak aktivasyon enerjisi aşılarak kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. MKP sırasında potalardaki sıcaklık 100 ^{o}C'ye ve lokal sıcaklıklar da 1000 ^{o}C'ye kadar yükselebilmekte ve büyük organik moleküllerin kimyasal reaksiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi de mekanik enerjinin ısı enerjisine dönüştürülmesiyle sağlanmaktadır [29]. Bu sayede mekanokimyasal enerji ile ortamda oluşan reaktif elektronlar, organik kirleticideki karbon atomlarına transfer edilerek halojenlerin yani klorun koparılması sağlanmakta ve organik kirleticiler ne kadar kompleks olursa olsun parçalanmaktadır. CaO varlığında HCH parçalanmasının deklorinasyon (Cl^-) vasıtasıyla gerçekleştiği tahmin edilmektedir. İlk aşamada CaO alkali ortam şartları sağlayarak serbest elektronlar ve radikaller oluşturmakta ve hegzan halkasındaki klor atomlarını koparmaktadır. Ardından ikincil olarak CaO tarafından indirgeyici deklorinasyon prosesleri desteklenmektedir [30].

Deneysel çalışmalar sonucunda 2-4, 10-12, 19-21 ve 20-22 nolu denemeler incelendiğinde CaO miktarı, 1-2 ve 3-4 nolu denemeler incelendiğinde bilye kütle oranı, 16-17 ve 21-22 nolu denemeler incelendiğinde proses süresi ve 5-6, 7-8, 10-11, 12-13, 23-24 ve 25-26 nolu denemeler incelendiğinde de dönüş hızı artışının bireysel olarak HCH'ın parçalanmasında olumlu etkiye sahip olabileceği öngörülmüştür. Bunun sebebi, R_d yani dönüş yarıçapının çalışma süresince sabit olması nedeniyle bilye kütlesi ve W_d artışının karışıma aktarılan enerji miktarını arttıracağı ve artan enerjiyle birlikte daha çok HCH'ın parçalanacağıdır. Benzer şekilde proses süresi artışı ile birlikte karışıma aktarılan toplam enerji miktarı da artacağından HCH'ın parçalanması devam edecektir. Enerji artışının sahip olduğu etkiye benzer olarak karışma ilave edilen CaO miktarınında HCH'ın parçalanmasında olumlu etkiye sahip olabileceği düşünülmüştür. Bunun sebebi mekanokimyasal ortamda HCH ile reaksiyona girebilecek daha fazla miktarda reaktifin hali hazırda mevcut olacağıdır.

Çalışma sonucunda elde edilen HCH miktarları ve seçilmiş denemelere ait izomer sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. Denemelerde en yüksek HCH miktarı 124.856 ppb ve en düşük HCH miktarı da 0 ppb olarak elde edilmiştir.

ERKEN GÖRÜNÜM

Çizelge 3. BBD'ye göre düzeyler (Levels according to BBD)

Deneme No	Kodlanmış Bağımsız Seviye				Kodlanmamış Seviye			
	X_1	X_2	X_3	X_4	HCH/CaO şarj oranı (m/m)	Karışım/Bilye kütle oranı (m/m)	Proses Süresi (dk.)	Dönüş Hızı (devir/dakika)
1	+1	+1	0	0	1/2 (0,5) (1,2 g / 2,4 g)	1/2 (0,5) (3,6 g / 7,2 g)	250	500
2	+1	-1	0	0	1/2 (0,5) (1,2 g / 2,4 g)	1/8 (0,125) (3,6 g / 28,5 g)	250	500
3	-1	+1	0	0	1/20 (0,05) (0,17 g / 3,4 g)	1/2 (0,5) (3,57 g / 7,2 g)	250	500
4	-1	-1	0	0	1/20 (0,05) (0,17 g / 3,4 g)	1/8 (0,125) (3,57 g / 28,5 g)	250	500
5	0	0	+1	-1	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	480	300
6	0	0	+1	+1	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	480	700
7	0	0	-1	-1	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	20	300
8	0	0	-1	+1	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	20	700
9	0	0	0	0	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	250	500
10	+1	0	0	-1	1/2 (0,5) (1,2 g / 2,4 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	250	300
11	+1	0	0	+1	1/2 (0,5) (1,2 g / 2,4 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	250	700
12	-1	0	0	-1	1/20 (0,05) (0,17 g / 3,4 g)	1/5 (0,2) (3,57 g / 18 g)	250	300
13	-1	0	0	+1	1/20 (0,05) (0,17 g / 3,4 g)	1/5 (0,2) (3,57 g / 18 g)	250	700
14	0	+1	+1	0	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/2 (0,5) (3,6 g / 7,2 g)	480	500
15	0	+1	-1	0	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/2 (0,5) (3,6 g / 7,2 g)	20	500
16	0	-1	+1	0	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/8 (0,125) (3,57 g / 28,5 g)	480	500
17	0	-1	-1	0	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/8 (0,125) (3,57 g / 28,5 g)	20	500
18	0	0	0	0	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	250	500
19	+1	0	+1	0	1/2 (0,5) (1,2 g / 2,4 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	480	500
20	+1	0	-1	0	1/2 (0,5) (1,2 g / 2,4 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	20	500
21	-1	0	+1	0	1/20 (0,05) (0,17 g / 3,4 g)	1/5 (0,2) (3,57 g / 18 g)	480	500
22	-1	0	-1	0	1/20 (0,05) (0,17 g / 3,4 g)	1/5 (0,2) (3,57 g / 18 g)	20	500
23	0	+1	0	-1	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/2 (0,5) (3,6 g / 7,2 g)	250	300
24	0	+1	0	+1	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/2 (0,5) (3,6 g / 7,2 g)	250	700
25	0	-1	0	-1	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/8 (0,125) (3,6 g / 28,5 g)	250	300
26	0	-1	0	+1	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/8 (0,125) (3,6 g / 28,5 g)	250	700
27	0	0	0	0	1/11 (0,09) (0,3 g / 3,3 g)	1/5 (0,2) (3,6 g / 18 g)	250	500

ERKEN GÖRÜNÜM

Tüm denemelerde sırasıyla δ-HCH'ın, ardından β-HCH'ın daha sonra γ-HCH'ın ve en sonunda da α-HCH'ın %100 oranında parçalandığı tespit edilmiştir.

Çalışmanın istatiksel açıdan analizi ve yorumlanması için %95 güvenirlilik oranında elde edilen ANOVA (varyans analizi) analiz değerleri Çizelge 4'de verilmiştir. HCH miktarı bağımsız değişkenlere bağlı olarak ikinci derece denklem geliştirilerek analiz edilmiş ve üç boyutlu grafiklerle yorumlanmıştır. Model sonucunda hesaplanan R^2 değeri %96,99 olup, tüm varyasyonların sadece %3,01'i model tarafından tam olarak açıklanamamıştır. Elde edilen R^2 değeri, elde edilen sonuçların değişkenler tarafından açıklanma oranının iyi olduğunu göstermektedir. Çalışmanın tekrar edilebilirliği ve aynı zamanda anlamlı olması hakkında bilgi veren uyum eksikliği değeri de 0,055'dir. Denemelerde seçilen güven aralığı %95 olduğundan, model, bağımsız değişkenler ve uyum eksikliğinin 0,05'ten küçük olması durumunda anlamlı ya da 0,05'ten büyük olması durumunda anlamsız olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada da elde edilen model F-değeri: 27,61, Prob>F değeri: <0,0001 ve uyum eksikliği değeri de: 0,055 olduğundan, bu bağlamda çalışma anlamlı ve tekrar edilebilirdir.

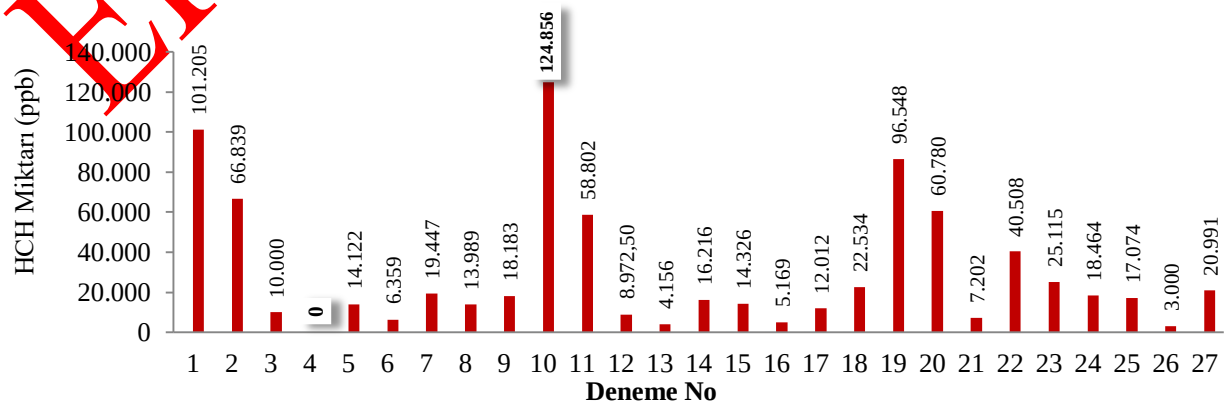
ANOVA analizi sonucunda HCH miktarı için X_1, X_2, X_4, X_2^2, X_1X_3 ve X_1X_4 parametreleri anlamlı (önemli) model değişkenleridir. MKP sonrası ortamda bulunan HCH miktarı için kodlanmış bağımsız değişkenler cinsinden ikinci derece eşitlik aşağıda ifade edilmiştir:

HCH Miktarı = - 27313 + 199088X_1 + 234890X_2 - 34,4X_3 + 43,3X_4 + 68675X_1^2 - 409652X_2^2 - 0,0475X_3^2 - 0,0389X_4^2 + 139525X_1*X_2 + 258,7X_1*X_3 - 344,7X_1*X_4 + 82,5X_2*X_3 + 31X_2*X_4 - 0,0125X_3*X_4 (3)

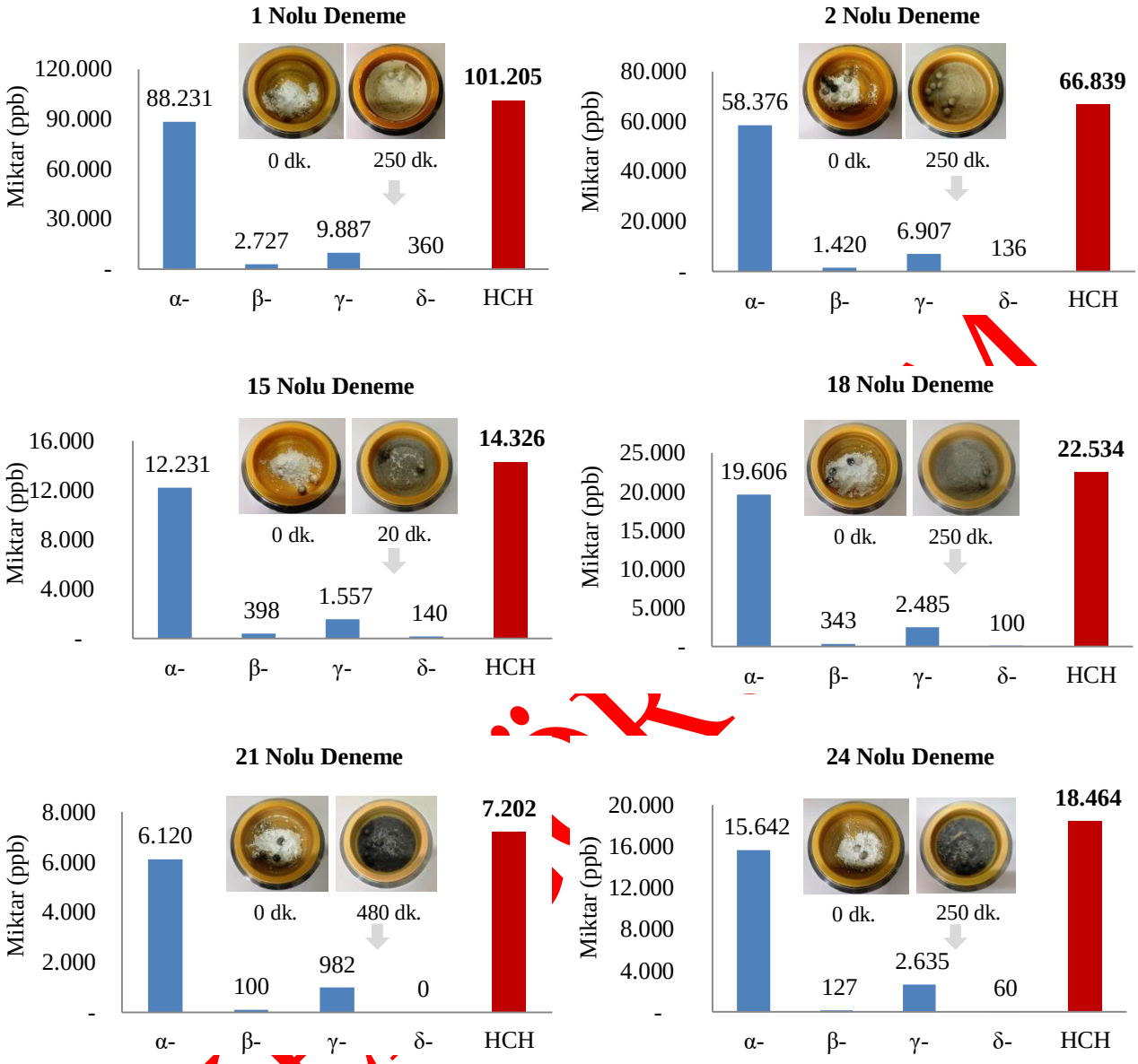
HCH miktarı açısından elde edilen deneme sonuçları ile birlikte Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanan değerler grafiksel olarak Şekil 4'de verilmiştir. Burada ölçüm ve model sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir.

Sonuçların daha iyi anlaşılması için pareto diyagramı ve grafiksel sonuçlar Şekil 5-11'de sunulmuştur. ANOVA tablosu ile elde edilen sonuçlar Şekil 5'de verilen Pareto diyagramı ile görsel hale getirilmiştir. Grafikte yer alan referans çizgiyi aşan etkiler ANOVA tablosuyla uyumlu olarak anlamlı etki olarak tanımlanmıştır.

HCH miktarının, HCH/CaO şarj oranı ve karışım/bilye kütle oranına göre değişimini gösteren iz düşüm ve 3D tepki yüzey grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'ya göre HCH/CaO şarj oranındaki değişimin HCH miktarına etkisinin karışım/bilye kütle oranındaki değişime göre daha etkili olduğu görülmektedir. Farklı HCH/CaO şarj oranlarında karışım/bilye kütle oranı arttıkça HCH miktarı da artmaktadır. Ayrıca buna ilave olarak, karışım/bilye kütle oranından bağımsız olarak HCH/CaO şarj oranı arttıkça MKP sonrası HCH miktarı da artmaya devam etmektedir. Bu sonuçlar, hedef bileşik olarak fenantren, bromlu alev geciktiriciler (dekabromodifenil eter vb.), dioksin/furan, α- ve β-endosulfan gibi kirleticilerin parçalanmasında stokiyometrik olarak ortamda daha fazla miktarda reaktif bulunmasının önemli olduğunu gösteren diğer çalışmalarla da uyumludur [31-35]. Bu durumun muhtemel sebebi; MKP işleminin bilyelerle CaO arasındaki çarpışmalar sonucunda oluşan sürtünmelerle başlaması ve ardından CaO'nun büyük miktarda enerji elde etmesi sonucunda daha fazla serbest radikal ve elektron oluşturması yoluyla daha fazla kirleticiyi parçalamasıdır. Lewis bazı olan CaO mekanokimyasal reaksiyonlar sırasında mekanik kuvvetler tarafından aktive edilmekte ve zamanla büyük miktarda mekanik enerji elde edildiğinde, oksijen radikalleri ve serbest elektronlar gibi oldukça reaktif türler oluşturmaktadır [34]. Klorlu bileşik olan HCH, oluşan serbest/oksit anyon radikalleri (O^{*-}) ve elektronlarla ($Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$) reaksiyona girmekte ve karbon-halojen (C-Cl) bağlarının kopması sonucunda parçalanmaktadır [36,37]. Kopan klor atomları (Cl/Cl^-) CaO'deki Ca^{2+} katyonları ile birleşerek $CaCl_2$ gibi inorganik kloritler oluştururken, organik karbon (C_6) ise mineralize olarak inorganik karbona dönüşmekte ve son kalıntı rengi de karbonizasyondan dolayı koyu gri renk hali almaktadır [28,38]. Bu sebeple organik kirleticilerin mekanokimyasal reaksiyonla gideriminde, radikal oluşumu ve elektron transferleri anahtar mekanizmalar olarak tanımlanmakta olup, deklorinasyon prosesinin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu süreçte CaO serbest radikal ve elektronların üretilmesi ve serbest Cl atomlarını yakalamada önemli bir rol oynamış ve CaO miktarındaki artış yük transferi olasılığını arttırdığından HCH deklorinasyonuna önemli katkı sunmuştur.



ERKEN GÖRÜNÜM



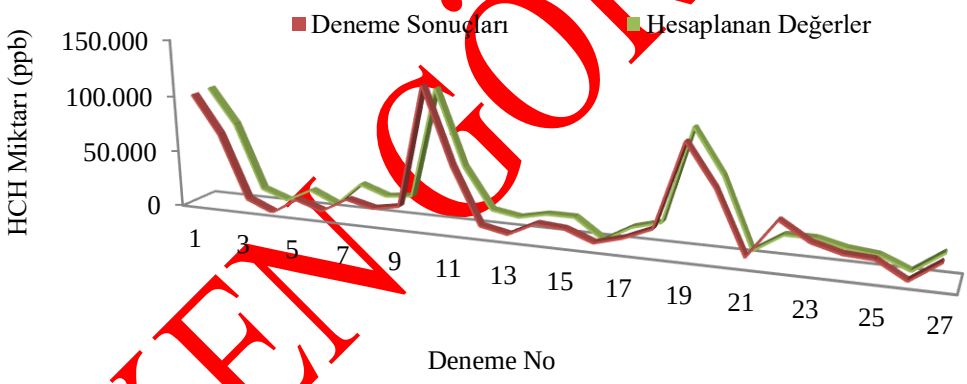
Şekil 3. HCH miktarları ve seçilmiş denemelere ait izomer bazında sonuçlar (HCH amounts and isomer-based results from selected trials)

ERKEN

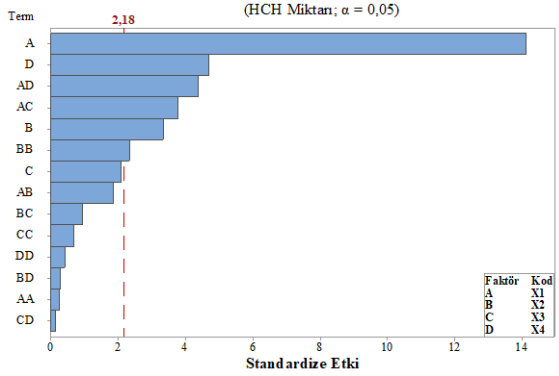
Çizelge 4. ANOVA sonuçları (R^2: %96,99, R^2_{adj}: %93,48) (Anova Results)

Kaynak	Serbestleşme Derecesi	F Değeri	P Değeri
Model	14	27,61	< 0,0001
Lineer	4	56,42	< 0,0001
X_1	1	199,12	< 0,0001
X_2	1	11,09	0,006
X_3	1	4,36	0,059
X_4	1	21,96	0,001
Kare	4	1,60	0,238
X_1^2	1	0,07	0,792
X_2^2	1	5,45	0,038
X_3^2	1	0,47	0,507
X_4^2	1	0,18	0,680
Etkileşim	6	6,31	0,003
X_1*X_2	1	3,43	0,089
X_1*X_3	1	14,29	0,03
X_1*X_4	1	19,20	0,001
X_2*X_3	1	0,86	0,371
X_2*X_4	1	0,09	0,767
X_3*X_4	1	0,02	0,894
Uyum Eksikliği	10	17,47	0,055

ÖN GÖRÜNÜM



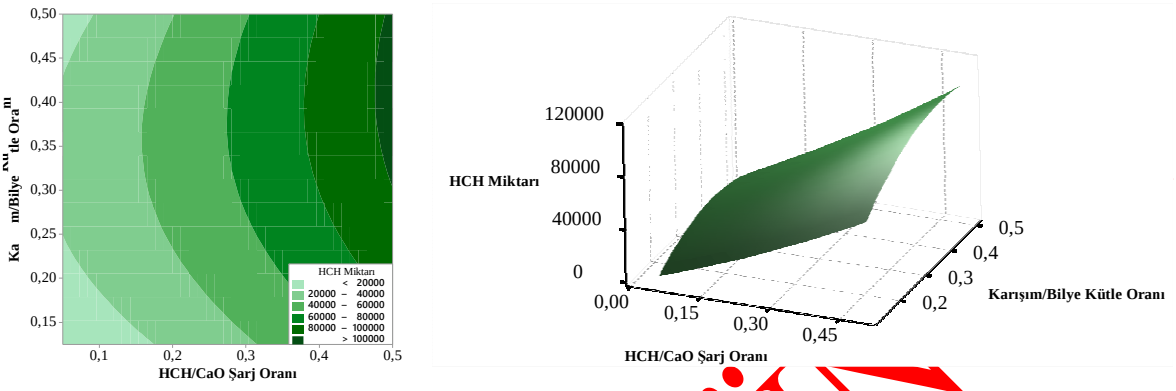
Şekil 4. Ölçüm ve model sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of measurement and model results)



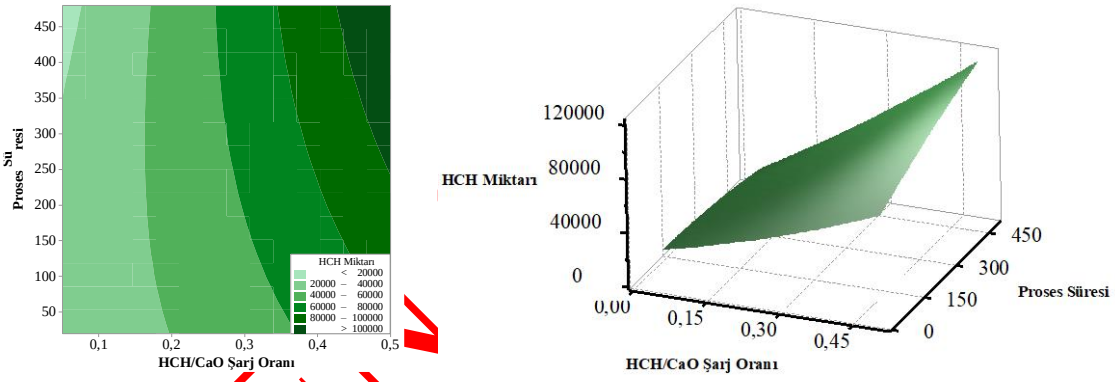
Şekil 5. Pareto tablosu (Pareto diagram)

HCH miktarının, HCH/CaO şarj oranı ve proses süresine göre değişimini gösteren iz düşüm ve 3D tepki yüzey grafiği Şekil 7'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde HCH miktarı, HCH/CaO şarj oranı: 1/20-1/8,3 (0,05-0,12) aralığında ve proses süresi de: 450 dk.'nın üzerinde minimum olmaktadır. Genel olarak proses süresi, reaktif olarak kullanılan CaO reaktivitesi ve başlangıç HCH konsantrasyonu tarafından yönetilmekte olup istenilen verime ulaşılabilmesi için uzun proses süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak bu durumda artan enerji tüketimi kaçınılmazdır. Proses süresinin azaltılması içinse reaksiyon sırasında hidrojen kaynağına ihtiyaç duyulmasa da CaO'nun dehalojenizasyon hızı düşük olduğundan, metalik kalsiyum ya da hidrojen kaynağı eklenerek proses süresinin ve oluşacak kalıntı miktarının azaltılması mümkündür [39]. Elde edilen sonuçlar; düşük HCH/CaO şarj oranlarında HCH miktarı üzerindeki proses süresi etkisinin daha az olduğunu göstermektedir.

Bu durum hegzaklorobenzen (HCB) ve poliklorlu bifenil (PCB) gibi organik kirleticilerle yapılan diğer çalışmalarla da benzerlik göstermektedir. Yapılan çalışmalar, reaktif olarak CaO kullanılarak HCB'nin %100 oranında parçalanmasının HCB/CaO şarj oranı: 1/4,5 (0,22)'de yaklaşık 8 saat sürdüğünü, PCB/CaO şarj oranın: 1/142 (0,007) olduğu durumda ise PCB'nin %96'sının 1 saat içerisinde parçalandığını göstermiştir [40,41]. Bu durum reaktif madde oranının kirletici oranına kıyasla kat kat fazla olduğu durumlarda, proses süresi etkisinin kirleticilerin parçalanması üzerinde kısıtlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. HCH miktarının HCH/CaO şarj oranı ve karışım/bilye kütle oranı ile değişimi (Variation of HCH amount by HCH:reagent charge ratio and mixing:ball mass ratio)



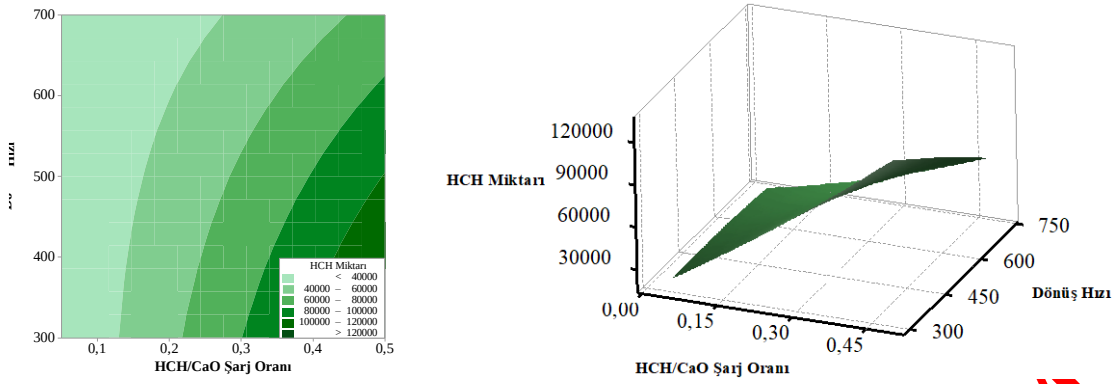
Şekil 7. HCH miktarının HCH/CaO şarj oranı ve proses süresi ile değişimi (Variation of HCH amount by HCH:reagent charge ratio and process time)

HCH miktarının, HCH/CaO şarj oranı ve dönüş hızına göre değişimini gösteren iz düşüm ve 3D tepki yüzey grafiği Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8'den de anlaşılacağı gibi dönüş hızının etkisi oldukça belirgindir. Genel olarak düşük dönüş hızları mekanokimyasal reaksiyonların ön aşamalarının incelenmesi amacıyla çeşitli çalışmalarda tercih edilmiştir. "Başlangıç periyodu" olarak adlandırılan bu süreçte reaksiyon hızı düşük olup, kirleticinin parçalanması için reaktif partiküllerinin üzerinde yeterli sayıda aktif merkez oluşması beklenmektedir. Böylece reaktif üzerindeki oksit merkezler kirleticideki C atomlarına elektron transfer ederek halojenin kopması sağlanır [39]. Bilyelerin oluşturduğu çarpışma enerjisi mekanokimyasal reaksiyonları doğrudan etkilenmektedir. MKP sırasında oluşan çarpışma enerjisi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$E = \sum_{j=1}^{n} mV_j^2 / (2W) \text{ [32]} \quad (4)$$

Burada; V_j bilye relatif hızı, m bilye kütlesi, n çarpışma sayısı ve W karışım miktarını ifade etmektedir. Reaksiyon sırasında yüksek dönüş hızları çarpışma sayısı ve bilye hızını arttırdığından daha fazla çarpışma enerjisi oluşmakta ve HCH'da bulunan C-Cl bağları daha kolay kırılırken aynı zamanda CaO'da daha fazla serbest elektron üreterek HCH'ın parçalanmasını da hızlandırmaktadır. Bu sebeple mekanokimyasal reaksiyonlarda dönüş hızı, parçalanma veriminde negatif bir sınırlayıcı faktör değildir. HCH/CaO şarj oranı arttıkça özellikle 1/7,7 (0,13)'den sonra dönüş hızı etkisi daha etkili olmaktadır. Minimum HCH miktarına 695 devir/dakika dönüş hızının üzerinde ve HCH/CaO şarj oranı 1/10 (0,1)'nin altındayken ulaşılabilmektedir. Ayrıca, genel olarak üç grafikde incelendiğinde HCH/CaO şarj oranı arttıkça yani ortamda daha az CaO bulundukça HCH miktarının da arttığı görülmektedir.

ERKEN GÖRÜN

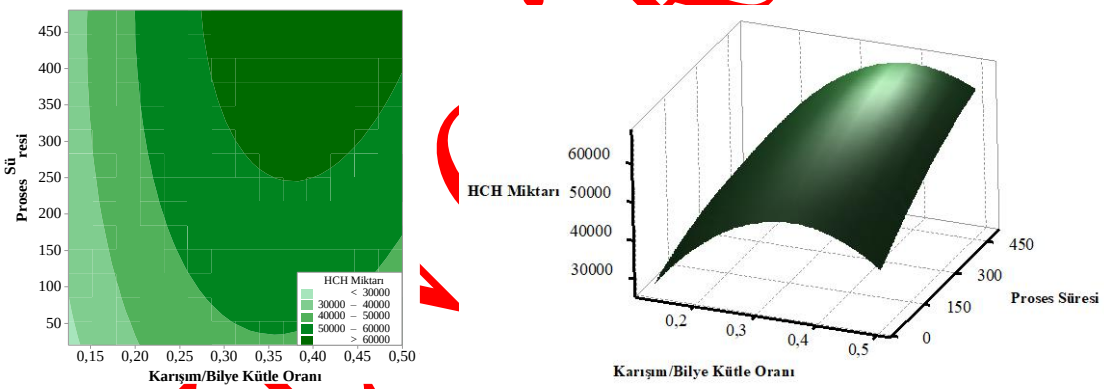


Şekil 8. HCH miktarının HCH/CaO şarj oranı ve dönüş hızı ile değişimi (Variation of HCH amount by HCH:reagent charge ratio and rotation speed)

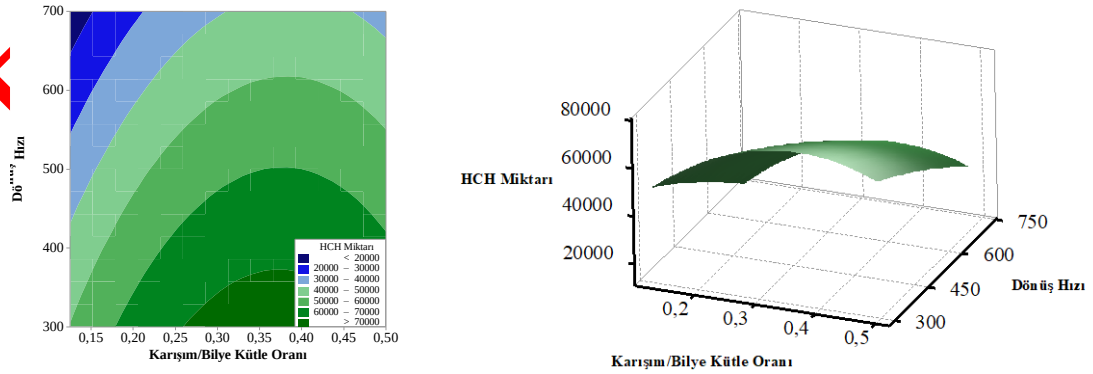
HCH miktarının; karışım/bilye kütle oranı ve proses süresine göre değişimini gösteren iz düşüm ve 3D tepki yüzey grafiği Şekil 9'da verilmiştir. Bilye kütlesindeki artış bilye çarpışma sayısı ile birlikte aynı zamanda enerji dağılımını da arttırmaktadır [42]. Bir noktaya kadar bilye kütle oranı artışıyla birlikte serbest radikal ve elektronların kirleticiyle temas etme süresi arttığından HCI'ın parçalanması artmıştır. Ancak bilye kütlesinin aşırı arttırılması durumunda pota içerisindeki alan azalacağından bilyelerin hareketi kısıtlanacak ve HCH'ın parçalanması da azalacaktır. Ayrıca pota içerisinde aşırı sürtünme de söz konusu olacaktır.

HCH miktarının; karışım/bilye kütle oranı ve dönüş hızına göre değişimini gösteren iz düşüm ve 3D tepki yüzey grafiği Şekil 10'da verilmiştir. Dönüş hızı artışıyla birlikte MKP sonrası HCH miktarları azalmakta, ancak düşük dönüş hızları ve yüksek karışım/bilye kütle oranlarında tekrar artmaktadır.

.



Şekil 9. HCH miktarının karışım/bilye kütle oranı ve proses süresi ile değişimi (Variation of HCH amount by mixing:ball mass ratio and process time)

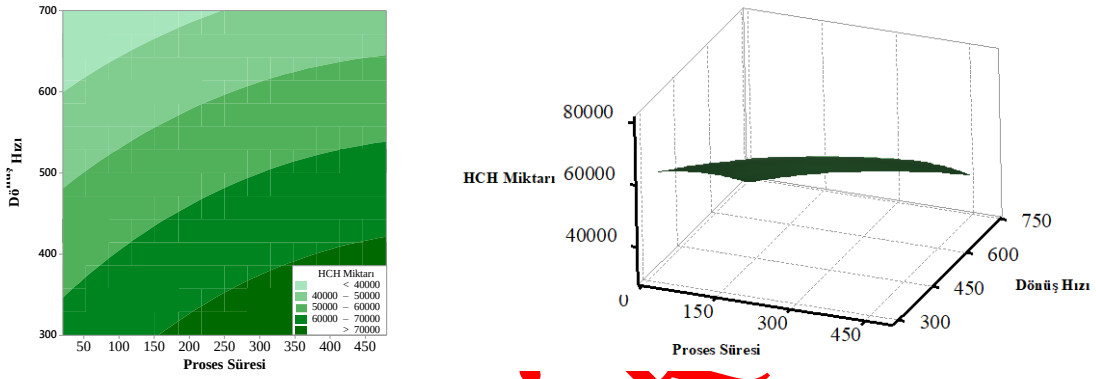


Şekil 10. HCH miktarının karışım/bilye kütle oranı ve dönüş hızı ile değişimi (Variation of HCH amount by mixing:ball mass ratio and rotation speed)

HCH miktarının; proses süresi ve dönüş hızına göre değişimini gösteren iz düşüm ve 3D tepki yüzey grafiği Şekil 11'de verilmiştir. Dönüş hızı arttıkça HCH miktarı giderek azalmaktadır. Ancak proses süresi HCH miktarı üzerinde dönüş hızı kadar etkili değildir. Bunun sebebi ortamdaki CaO'nun HCH tarafından hızlı şekilde tüketilmesi ve bilyelerin oluşturduğu kinetik enerjinin HCH'ın parçalanması için gerekli olan enerjiyi tekrar sağlayabilmesi için zamana ihtiyaç duyulmasıdır.

Çalışma sonucunda elde edilen optimum koşullar Çizelge 5'de verilmiştir. Çalışmada ucuz ve kolay bulunması gibi avantajlardan dolayı reatif olarak CaO kullanılmış olsa da reaktivitesinin düşük olması nedeniyle HCH'ın tamamen parçalanabilmesi için yüksek şarj oranı, proses süresi ve dönüş hızları gibi koşullara ihtiyaç duyulmuştur.

Model sonucunda elde edilen ve Çizelge 5'de verilen tahmini optimum koşulların deneysel doğrulaması gerçekleştirilmiştir. Doğrulama sonucunda HCH'ın %100 oranında parçalandığı yani bertaraf edildiği tespit edilmiştir. Bu durum sonuçların tutarlı olduğunu göstermektedir. Reaksiyon sonucunda HCH'daki klor atomlarının koparılmasıyla birlikte daha fazla karbon atomunun açığa çıkması sebebiyle de karışım rengi daha koyu bir hal almıştır.



Şekil 11. HCH miktarının proses süresi ve dönüş hızı ile değişimi (Variation of HCH amount by process time and rotation speed)

Çizelge 5. HCH'ın parçalanması için optimum koşullar (Optimum conditions for the degradation of HCH)

Kodlanmamış Düzey	Optimum Değerler
HCH/CaO şarj oranı (m/m)	1/20 (0,05)
Karışım/Bilye kütle oranı (m/m)	1/5 (0,2)
Proses süresi (dk.)	480
Dönüş hızı (devir/dakika)	700

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışma ile ülkemizde ilk kez geçmiş dönemde tarımsal amaçlı pestisit olarak kullanılan HCH'ın farklı HCH/CaO şarj oranı (m/m), karışım/bilye kütle oranı (m/m), proses süresi (dk.) ve dönüş hızına (devir/dakika) bağlı olarak parçalanması optimize edilmiştir. Dört adet bağımsız değişkenin bulunduğu çalışmada, TYM ve BBD kullanılarak polinomial model elde edilmiştir. Modele ait R^2 değeri: %96,99, F-değeri: 27,61, Prob>F değeri: <0,0001 ve uyum eksikliği değeri de: 0,055 olup, çalışma anlamlı ve tekrar edilebilirdir. Gerçekleştirilen Anova analizi ve Pareto diyagramı ile MKP için hem HCH/CaO şarj oranı ile proses süresinin hem de HCH/CaO şarj oranı ve dönüş hızı ikili parametre etkileşimlerinin önemli olduğu görülmüştür. Model sonucunda elde edilen optimizasyon değerlerine göre HCH'ın tamamen (%100) parçalanması; 1/20 (0,05) HCH/CaO şarj oranı (m/m), 1/5 (0,2) karışım/bilye kütle oranı (m/m), 480 dk. proses süresi ve 700 devir/dakika dönüş hızında gerçekleşmektedir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışma da HCH'ın tamamen parçalandığını doğrulamıştır. Elde edilen bu sonuçlar, HCH ile birlikte aynı özelliklere sahip diğer KOK sınıfı kirleticilerin de alan dışında (ex situ) daha uygun maliyetli ve yüksek verimli mekanokimyasal yöntemle bertaraf edilebilirliği için büyük önem taşımakta olup, organoklorlu atıkların yakmaya alternatif farklı bir yöntem kullanılarak bertaraf edilebilme potansiyeli ortaya koyulmuştur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Katkılarından dolayı Dr. Ebru PELVAN PELİTLİ'ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

[1] Willet K.L., Ulrich E.M. and Hites R.A., "Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers", ***Environmental Sceince & Technology***, 32: 2197-2207, (1998).

HAKEM GÖZ

[2] http://www.np.undp.org/content/dam/nepal/docs/generic/Fact%20Sheets%20of%2022%20Persistent%20Organic%20Pollutants%20(POPs)%20Under%20Stockholm%20Convention.pdf

[3] Li Y.F., "Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948-1997", ***Science of The Total Environment***, 232: 121-158, (1999).

[4] Vijgen J., "The legacy of lindane HCH isomer production: A global overview of residue management, formulation and disposal", International HCH and Pesticides Association, (2006).

[5] http://www.ihpa.info/actions/hch/map/

[6] https://onceliklikimyasallar.csb.gov.tr/kok-envanteri-i-5190

[7] Heinicke G., Henning H. P., Linke E., Steinike U., Thiessen K. P. and Meyer K., "Tribochemistry", ***Akademic-Verlag***, 97-180 (1984).

[8] Boldyrev V.V. and Tkácová K., "Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects", ***J. Mater. Synth. Process***, 8: 121-132, (2000).

[9] Wieczorek-Ciurowa K. and GamraK. t, "Mechanochemical syntheses as an example of gren processes", ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, 88: 213-217, (2007).

[10] Lu S., Huang J., Peng Z., Lia X. and Yan J., "Ball milling 2,4,6-trichlorophenol with calcium oxide: Dechlorination experiment and mechanism considerations", ***Chemical Engineering Journal***, 195: 62–68, (2012) .

[11] Şimşek T. and Akkurt A., "Lazer ile Kaplanan AA7075 Alüminyum Alaşımı Malzemelerin Aşınma ve İşlenebilirlik Özelliklerinin Araştırılması", ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji***, 7: 263-278, (2019).

[12] Bağcı C., "Geopolimerlerden Mekanokimyasal Aktivasyon ile Silisyum Karbür Tip Nano Parçacıkların Üretilebilirliğinin Araştırılması", ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji***, 5: 283-290, (2017).

[13] Mitchenko S. A., "Mechanochemıstry in heterogeneous catalysis", ***Theoretical and Experimental Chemistry***, 43: 211-228, (2007).

[14] Cagnetta G., Robertson J., Huang J., Zhang K. and Yu G., "Mechanochemical destruction of halogenated organic pollutants: A critical review", ***Journal of Hazardous Materials***, 313: 85-102, (2016).

[15] Rowlands S.A., Hall A.K., Mccormick P.G., Street R., Hart R.J., Ebell G.F. and Donecker P., "Destruction of toxic materials", ***Nature***, 367: 223, (1993).

[16] Zhang Q. W., Matsumoto H., Saito F. and Baron M., "Debromination of hexabromobenzene by its co-grinding with CaO", *Chemosphere*, 48: 787–793, (2002).

[17] Zhang K., Huang J., Yu G., Zhang Q., Deng S. and Wang B., "Destruction of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) by Ball Milling", ***Environmental Science and Technology***, 47: 6471–6477, (2013).

[18] Nah I. W., Hwang K. and Shul Y., "Effect of metal and glycol on mechanochemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs)", ***Chemosphere***, 73: 138–141, (2008).

[19] Birke V., Mattik J., Runne D., Benning H. and Zlatovic D., "Dechlorination of recalcitrant polychlorinated contaminants using ball milling", In: Proceedings of the NATO ARW on ecological risks associated with the destruction of chemical weapons, (2003).

[20] Zhang K., Huang J., Zhang W., Yu Y., Deng S. and Yu G., "Mechanochemical Degradation of Tetrabromobisphenol A: Performance, Products and Pathway", ***Journal Hazardous Materials***, 243: 278-285, (2012).

[21] Yu Y., Huang J., Zhang W., Zhang K., Deng S. and Yu G., "Mechanochemical destruction of mirex co-ground with iron and quartz in a planetary ball mill", ***Chemosphere***, 90: (1729-1735), 2013.

[22] Shu S., Junya K., Fumio S., Shimme K., Masuda S. and Inoue T., "Effect of additives on dechlorination of PVC by mechanochemical treatment", ***Journal of Material Cycles and Waste Management***, 3: 20–23, (2001).

[23] Kuziora P., Wyszynska M., Polanski M. and Bystrzycki J., "Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 39: 9883-9887, (2014).

[24] Gotor F. J., Achimovicova M., Real C., and Balaz P., "Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills", ***Powder Technology***, 233: 1-7, (2013).

[25] Bakhshai A., Soika V., Susol M. A. and Takacs L., "Mechanochemical Reactions in the Sn–Zn–S System: Further Studies", ***Journal of Solid State Chemistry***, 153: 371-380, (2000).

[26] https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/

[27] Singh A., Srivastava A., Tripathi A. And Dutt N.N., "Optimization of Brilliant Green Dye Removal Efficiency by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology", ***World Journal of Environmental Engineering***, 4 23-29, (2016).

[28] Pelitli V., Kurt U. and Canlı O., Kalsiyum oksit varlığında teknik hegzaklorosiklohegzan'nın mekanokimyasal parçalanması, ***Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi***, 34: 961-973 (2019).

[29] Cangialosi F., Intini G., Liberti L., Notarnicola M., Pastore T. and Sasso S., "Mechanochemical treatment of contaminated marine sediments for PAH degradation", ***Chemistry for Sustainable Development***, 15: 139-145, (2007).

[30] Xu Z., Zhang X. and Fei Q., "Dechlorination of pentachlorophenol by grinding at low rotation speed in short time", ***Chinese Journal of Chemical Engineering***, 23: 578-582, (2015).

[31] Fan G., Liu X., Lin C. and Li P., "Peroxymonosulfate assisted mechanochemical method for the degradation of phenanthrene in contaminated soils", ***Emerging Contaminants***, 4: 22-31, (2018).

İNCELEMEDE

[32] Wang R., Zhu Z., Tan S., Guo J. and Xu Z., "Mechanochemical degradation of brominated flame retardants in waste printed circuit boards by Ball Milling", ***Journal of Hazardous Materials***, 385: 121509, (2020).

[33] Zhiliang C., Minghui T., Shengyong L., Buekens A., Jiamin D., Qili Q. And Jianhua Y., "Mechanochemical degradation of PCDD/Fs in fly ash within different milling systems", ***Chemosphere***, 223: 188-195, (2019).

[34] Qiao W., Ge X., Zhang Y., Luo Y., Yu L., Wang H., Xu Y. and Wang Q., "Degradation of endosulfan by high-energy ball milling with CaO: process and mechanism", ***Environmental Science and Pollution Research***: 26: 18541–18553, (2019).

[35] Zhang Z., Wang N., Zhu L., Lv H., Dong X., Chai H. and Tang H., "Synergistic effect between Fe and Bi2O3 on enhanced mechanochemical treatment of decabromodiphenyl ether", ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, 5: 915-923, (2017).

[36] Cagnetta G., Huang J., Lu M., Wang B., Wang Y., Deng S. and Yu G., "Defect engineered oxides for enhanced mechanochemical destructionof halogenated organic pollutants", ***Chemosphere***, 184: 879-883, (2017).

[37] Mitoma Y., Miyata H., Egashira N., Simion A.M., Kakeda M. and Simion C., "Mechanochemical degradation of chlorinated contaminants in fly ash with a calcium-based degradation reagent", ***Chemosphere***, 83: 1326-1330, (2011).

[38] Xu Z., Zhang X. and Fei Q., "Dechlorination of pentachlorophenol by grinding at low rotation speed in short time", ***Chinese Journal of Chemical Engineering***, 23: 578-582, (2015).

[39] Cagnetta G., Huang J., Wang B., Deng S. and Yu G., "A comprehensive kinetic model for mechanochemical destruction of persistent organic pollutants", ***Chemical Engineering Journal***, 291: 30-38, (2016).

[40] Li Y., Liu Q., Li W., Lu Y., Meng H. and Li C., "Efficient destruction of hexachlorobenzene by calcium carbide through mechanochemical reaction in a planetary ball mill", ***Chemosphere***, 166: 275-280, (2017).

[41] Wang H., Hwang J., Huang J., Xu Y., Yu G. and Li W., "Mechanochemical remediation of PCB contaminated soil", ***Chemosphere***, 168: 333-340, (2017).

[42] Sui H., Rong Y., Song J., Zhang D., Li H., Wu P., Shen Y. and Huang Y., "Mechanochemical destruction of DDTs with Fe-Zn bimetal in a high-energy planetary ball mill", ***Journal of Hazardous Materials***, 342: 201-209, (2018).

ERKEN GÖRÜNÜM