



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SU ORTAMINDAKİ FENOLLERİN OZON
BAZLI İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİ
İLE GİDERİMİ**

Buket BAYRAKTAR BULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Buket BAYRAKTAR BULUT tarafından hazırlanan “Su Ortamındaki Fenollerin Ozon Bazlı İleri Oksidasyon Teknikleri ile Giderimi” adlı tez çalışması 01/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Emim AYDIN

Üye

Doç. Dr. Fatma BEDÜK

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 181319011 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Buket BAYRAKTAR BULUT

Tarih:01.07.2019



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SU ORTAMINDAKİ FENOLLERİN OZON BAZLI İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİ İLE GİDERİMİ

Buket BAYRAKTAR BULUT

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Emin Aydın

2019, 69 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç. Dr. Fatma BEDÜK

Son yıllardaki hızlı nüfus artışı ve buna bağlı olarak endüstriyel faaliyetlerdeki gelişmeler su kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Yüzeysel sular ve yeraltı sularının kirlenmesine sebep olan en önemli kaynaklar endüstriyel atıksulardır. Endüstriyel atıksulardaki en önemli kirletici gruplarından biri fenollerdir.

Bu çalışmada fenolün İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile su ortamından arıtılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada UV, UV-TiO₂/Fe₃O₄, Ozon, Ozon/UV, Ozon-UV-TiO₂/Fe₃O₄ prosesleri ile fenol giderimi laboratuvar ölçekli oksidasyon sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Araştırmada katalizör olarak kullanılan TiO₂/Fe₃O₄ sol jel yöntemi ile sentezlenmiş, magnetik özelliğe sahip olan nanoparçacıklardır. Proses optimizasyonunun sağlanması amacıyla pH, katalizör sentesinde kullanılan TiO₂ miktarı ve katalizör dozu belirlenmiştir. Proses verimi fenol ve Toplam Organik Karbon (TOC) konsantrasyonlarının ölçümü yapılarak değerlendirilmiştir. Fenol konsantrasyonu spektrometrik olarak ölçülmüş, TOC analizleri Shimadzu Marka TOC analizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonuçlarına göre UV prosesinde %19 fenol giderimi; UV-TiO₂/Fe₃O₄ prosesinde %55 fenol, %31 TOC giderimi; Ozon prosesinde %100 fenol %28 TOC giderimi; Ozon/UV prosesinde %100 fenol %75 TOC giderimi, Ozon-UV-TiO₂/Fe₃O₄ prosesinde %100 fenol ve %98 TOC giderimi sağlanmıştır. Çalışma sonucunda, fenolün sudan etkin bir şekilde giderimini sağlayacak Ozon-UV-TiO₂/Fe₃O₄ prosesi önerilmektedir. Bu prosesin en önemli avantajı kullanılan katalizörün magnetik ayrılma özelliğidir.

Anahtar Kelimeler: Fenol, Oksidasyon, Ozon, Titanyum Dioksit, UV

ABSTRACT

MS THESIS

PHENOL POLLUTION IN WATERS AND ADVANCED OXIDATION IN PHENOL TREATMENT PERFORMANCE OF METHODS

Buket BAYRAKTAR BULUT

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN ENVIRONMENT
ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Emin Aydın

2019, 69 Pages

Jury

Advisor Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Asst. Prof. Dr. Fatma BEDÜK

The rapid population growth in recent years and developments in industrial activities result in water pollution. The most important sources causing surface and groundwater pollution are industrial wastewaters. One of the most important pollutants in industrial wastewaters is phenol.

In this study, the degradability of phenol by Advanced Oxidation Processes (IOP) was investigated. In this study, UV, UV-TiO₂ / Fe₃O₄, Ozone, Ozone / UV, Ozone-UV-TiO₂ / Fe₃O₄ processes and phenol removal were investigated using laboratory scale oxidation system. TiO₂ / Fe₃O₄ magnetic nanoparticles used as catalyst in the research are synthesized by sol gel method. Optimum pH, TiO₂ amount used in catalyst synthesis and catalyst dose were determined in order to provide process optimization. Process yield was evaluated by measuring phenol and Total Organic Carbon (TOC) concentrations. Phenol concentration was measured spectrometrically and TOC analysis was performed using Shimadzu Brand TOC analyzer.

According to the results, %19 phenol removal in UV process; %55 phenol, %31 TOC removal in UV-TiO₂ / Fe₃O₄ process; %100 phenol 28% TOC removal in ozone process; %100 phenol %75 TOC removal in ozone/UV process, %100 phenol and %98 TOC removal in ozone-UV-TiO₂ / Fe₃O₄ process was achieved. As a result of this study, Ozone-UV-TiO₂ / Fe₃O₄ process is recommended for efficient removal of phenol from water. The most important advantage of this process is the magnetic separation of the catalyst used.

Keywords: Phenol, Oxidation, Ozone, Titanium Dioxide, UV

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bana bilgi birikimi ve deneyimleriyle yol gösteren Necmettin Erbakan Üniversitesi Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın hocam Doç. Dr. Fatma Bedük'e şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince her konuda yardım, fikir ve desteklerini esirgemeyen Necmettin Erbakan Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mehmet Emin Aydın hocama şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince her konuda yardım, fikir ve desteklerini esirgemeyen Necmettin Erbakan Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Senar Aydın hocama şükranlarımı sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca gösterdikleri destek ve fedakarlıklar için anneme, babama ve kardeşime sonsuz şükranlarımı sunarım. Lisans eğitimimden bugüne kadar manevi desteği ve sabrı başta olmak üzere her türlü yardımı için eşim Bahadır Bulut'a çok teşekkür ederim.

Buket BAYRATAR BULUT
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Fenol	3
2.1.1. Fenolün Kullanım Alanları.....	6
2.1.2. Fenolün Canlılar Üzerine Etkisi	7
2.1.3. Fenolün Çevre Üzerine Etkisi	8
2.1.4. Sularda Fenol Varlığı	9
2.1.5. Fenol Giderim Yöntemleri	11
2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	12
2.2.1. İleri oksidasyon proseslerinin uygulama alanları	14
2.2.2. İleri oksidasyon prosesi türleri	14
2.2.3. UV oksidasyonu	15
2.2.4. O ₃ /UV oksidasyonu	16
2.2.5. H ₂ O ₂ /UV oksidasyonu	17
2.2.6. O ₃ /H ₂ O ₂ oksidasyonu	19
2.2.7. O ₃ /H ₂ O ₂ /UV oksidasyonu	19
2.2.8. Fenton oksidasyonu	20
2.2.9. Foto-Fenton oksidasyonu	21
2.2.10. H ₂ O ₂ /Ultrases	24
2.2.11. Fotokatalitik ozonlama	26
2.3. Fotokatalizör	27
2.3.1. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler	31
2.3.2. TiO ₂ özellikleri	33
2.3.3. TiO ₂ kullanım alanları	35
2.3.4. Sol jel yöntemi.....	37
2.4. Fenol Giderimi İçin Daha Önce Yapılan Çalışmalar	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM	47
3.1. Materyal.....	47
3.1.1. Fenol	47
3.1.2. TiO ₂	47
3.1.3. Demir (II) Klorür tetrahidrat	47
3.1.4. Demir (III) klorür heksahidrat.....	47

3.1.5. Amonyak çözeltisi	47
3.1.6. NH ₄ OH çözeltisi	47
3.1.7. 4- Aminoantipirin çözeltisi	47
3.1.8. Potasyum ferrasiyanid çözeltisi	47
3.1.9. Fosfat tampon çözeltisi	48
3.1.10. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktör	48
3.2. Metot.....	49
3.2.1. Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ sentezi.....	49
3.2.2. Fenol stok çözeltilerinin hazırlanması.....	50
3.2.3. Fenol analiz yöntemi	50
3.2.4. Fenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	51
3.2.5. Kullanılan ozon konsantrasyon tespiti.....	51
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	52
4.1. Direkt UV Oksidasyonu	52
4.2. Farklı TiO ₂ Dozajının Fenol Giderimine Etkisi.....	53
4.3. Farklı Çözelti pH'sının Fenol Giderimine Etkisi	54
4.4.Farklı Katalizör Dozlarının Fenol Giderimine Etkisi.....	55
4.5. Fenol Konsantrasyonunun Fenol Giderimine Etkisi	56
4.6. Ozonlama Prosesi	57
4.7. Ozon/UV Prosesi	59
4.8. Ozon-UV-TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	61
4.9. Ozon/UV/TiO ₂	63
4.10. Matriks Etkisi	64
4.11. Proseslerin Kıyaslanması.....	65
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
5.1 Sonuçlar	67
5.2 Öneriler.....	68
KAYNAKLAR.....	69

Çizelgeler Listesi

Çizelge 2.1. Fenol bileşiminin özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Fenol türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
Çizelge 2.3 Fenol Türevlerinin Kullanım Alanları.....	7
Çizelge 2.4. Çeşitli fenol bileşiklerinin sınır değerleri.....	10
Çizelge 2.5. Fenol için bazı standartlar	10
Çizelge 2.6. Fenol ve türevlerinin gideriminde kullanılan yöntemler.....	11
Çizelge 2.7. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri	13
Çizelge 2.8. Kimyasal ve fotokimyasal İOP türleri.....	15
Çizelge 2.9. Fotokimyasal spektral sınırlar	18

Şekiller Listesi

Şekil 2.1. Fenol bileşiği	3
Şekil 2.2. Fenolün üç boyutlu kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.3. Fenolün ayrışma mekanizması	16
Şekil 2.4. Fenton prosesinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.5. UV ışınının su içerisindeki difüzyonu.....	22
Şekil 2.6. Ultraviyole spektrumu	23
Şekil 2.7. Foto-fenton prosesinin şematik olarak gösterimi	24
Şekil 2.8. Seslerin frekans aralığı	25
Şekil 2.9. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri	29
Şekil 2.10. Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar	31
Şekil 2.11. TiO ₂ kristal formları	34
Şekil 2.12. Anataz ve rutil fazın valans bant enerjileri	34
Şekil 2.13. Titanyumdioksitin foto uyarılması	35
Şekil 2.14. Sol-jel üretimi sırasında gözlemlenen basamaklar	39
Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan reaktör düzeneği	49
Şekil 3.2. Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ sentezi için kullanılan deney düzeneği.....	50
Şekil 3.3. Fenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	51
Şekil 4.1. UV oksidasyon prosesinin zamana bağlı değişimi.....	52
Şeki 4.2. Farklı TiO ₂ dozajı ile sentezlenen TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ katalizörlerinin fenol giderimine etkisi	54
Şekil 4.3. Farklı çözelti pH'sının fenol giderimine etkisi	55
Şekil 4.4. Farklı katalizör dozlarının fenol giderimine etkisi.....	56
Şekil.4.5. Fenol konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi	57
Şekil 4.6. Ozon oksidasyonunun fenol giderimine etkisi.....	58
Şekil 4.7. Ozon oksidasyonunun TOC giderimine etkisi	59
Şekil 4.8. Ozon/UV prosesinin fenol giderimine etkisi.....	60
Şekil 4.9. Ozon/UV prosesinin TOC giderimine etkisi.	61
Şekil.4.10. Ozon-UV-TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ prosesinin fenol giderimine etkisi	62
Şekil4.11. Ozon-UV-TiO ₂ /Fe ₃ O ₄ prosesinin TOC giderimine etkisi	63
Şekil 4.12. Ozon/UV/TiO ₂ prosesinin TOC giderimine etkisi	64
Şekil 4.13. Matriks etkisinin fenol giderimine etkisi	65
Şekil 4.14. Matriks etkisinin TOC giderimine etkisi.....	65
Şekil 4.15. Uygulanan proseslerin fenol giderimi açısından kıyaslanması	66
Şekil 4.16. Uygulanan proseslerin TOC giderimi açısından kıyaslanması	66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

cm : santimetre
g : gram
kg : kilogram
L : Litre
m : Metre
mg : miligram
mL :mililitre

Kısaltmalar

C_0 : Başlangıç Model Kirletici Konsantrasyonu
EPA : Çevre Koruma Ajansı
İOP : İleri Oksidasyon Prosesleri
WHO : Dünya Sağlık Örgütü
2-KF : 2-klorofenol
2,4-DKF : 2,4-diklorofenol
2-NF : 2-nitrofenol
2,4-DNF : 2,4-dinitrofenol

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği günümüzde tüm ulusların ortak problemini oluşturmaktadır. Dünya nüfusunun hızla artması ve tüketim taleplerini karşılamak amacıyla teknolojinin gelişmesi ve endüstrileşmenin artması kaçınılmaz hale gelmiştir. Daha fazla tüketim daha fazla atığa sebep olmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin bu denli hızla artması doğal kaynaklarında hızla tükenmesine neden olmaktadır. Çevre kirliliğinin en büyük sebeplerinden biri de su kirliliğidir. Dünyanın %70'i sularla kaplı olmasına rağmen bunun sadece %0,5'i içme ve kullanıma uygundur. Su canlıları doğrudan etkileyen vazgeçilmez bir kaynaktır. Su sadece gereksinim değil ekonomik, toplumsal, kültürel yaşamın kendisidir. Su insanlığın sosyal ve ekonomik açıdan gelişiminde de her zaman önemli rol oynamıştır. Toplumda su kaynaklarının korunması konusunda yeterli bilincin oluşmaması ve mevcut üretim sistemlerinin duyarsızlığı sanayileşme ve kentleşme süreciyle birleşince suyla ilgili sorunlar da hızla artmıştır. Endüstriyel atıklar, kanalizasyon suları, fosil yakıtlar, küresel ısınma gibi birçok neden su kirliliğine sebep olmaktadır. Bunlardan en önemlisi de endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan kirlilik kaynağıdır. Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıklar içinde bulunan pek çok organik madde canlı yaşamı ve çevre üzerinde tehlike oluşturmaktadır. Suların kirlenmesinin önlenmesi kadar kirlenmiş suların uygun koşullarda arıtılması da önemli bir sorundur. Günümüzde yerel yönetimlerin temel sorunlarının başında yerleşim alanları için gerekli içme suyunu karşılamak ve ortaya çıkan, atık suları uzaklaştırmak gelmektedir. Atık suların gerektiği gibi arıtılmaması hem kirliliğin boyutlarını hem de derecesini artırmaktadır. Bu sebeple su kirliliğine bağlı olarak insanlar aynı zamanda sağlık ve çevre sorunları ile karşılaşabilmektedirler.

Aromatik çözücüler, pestisitler, azot bileşikleri, ağır metaller başlıca çevreye zararlı bileşikler oluşturmaktadır. Toksik maddelerin su ortamına verilerek alıcı ortama ulaşması su ortamında bulunan canlılar için zehirli etki göstermektedir. Su kaynaklarını korumak ve su kalitesini artırmak amacıyla klasik arıtma teknolojileri arıtım için yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple klasik arıtma yöntemleri yerine daha elverişli ve ekonomik teknolojik arıtım yöntemleri arayışına girilmiştir.

Demir çelik endüstrisi, kömür işleme endüstri, petrol ve petrokimya endüstrisi, pestisit, boya, ilaç koruyucu kimyasallar, kok fırınları gibi birçok endüstriyel tesisin hammaddesi fenoldür. Fenol ve fenollü bileşikler yüksek toksisite ve düşük parçalanma oranına sahip olmalarından dolayı birincil kirletici olarak kabul edilmektedir. Fenoller

en zehirli 126 kimyasalın içinde 11.sırada bulunmaktadır. Suyun içerisindeki çok az miktarda bulunan fenol konsantrasyonu bile suda yaşayan canlıları çevreyi tehdit eder.

Çevre kalitesine ve halk sağlığına verilen önemin artması kirleticilerin deşarjından önce kabul edilebilir seviyelere getirilmesini zorunlu kılmıştır. Bu yüzden, fenollerin sulardan arıtımı önemli bir çevresel problem olmuştur. Fenol içeren suların arıtımı için kullanılan birçok arıtım teknolojisi bulunmaktadır. Fenol genel olarak adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, organik çözücülerle ekstraksiyon, membran ayırma, ozon ile kimyasal oksidasyon, iyon değiştirme gibi birçok arıtım yöntemleriyle arıtımı sağlanır.

İleri oksidasyon prosesleri son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu çalışmada toksisitesi oldukça yüksek olan fenolün farklı ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında UV, UV/TiO₂/Fe₃O₄, O₃, O₃/UV, O₃/UV/TiO₂/Fe₃O₄ proseslerinin fenol ve TOC giderimi için etkinliği incelenmiştir. İyi bir fotokatalizör olduğu halde sudan ayrılma problemi olan TiO₂, Fe₃O₄ üzerine kaplanarak magnetik ayrılma özelliği kazandırılmış nanopartikül sentezlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin fotokatalitik etkisi deneysel çalışmalarla araştırılmıştır.

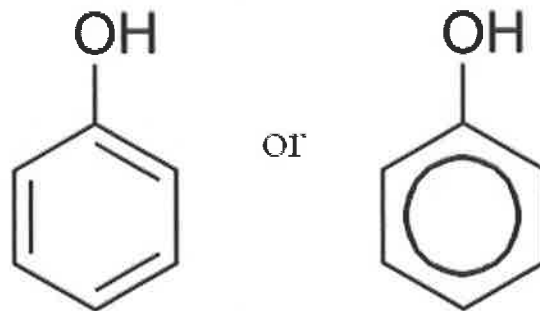
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Fenol

Fenol ilk kez 1834' de alman kimyacı Friedlieb Ferdinand Runge tarafında kömür katranından elde edilmiştir ve karbolik asit olarak adlandırılmıştır (Busca, 2008). 1841 yılında ise Auguste Laurent tarafından kömür katranından fenolü damıtarak fenik asit adı verilmiştir (Balcı, 2010).

Günümüzde ticari olarak sentezlenen fenol ilk sodyum benzen sülfat ve sodyum hidroksit karışımının yüksek sıcaklık sonucunda eritilmesi ile oluşan fenoksite asitlendirme işlemi yapılarak fenol oluşturulmaktadır (Balcı,2010). Kümen veya Kümin prosesi ile Toluen-benzoik asit prosesleri fenolün sentetik olarak üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Fenol üretiminin %98'lik kısmı Birleşik Devletlerde Kümen prosesi ile sağlanmaktadır (Jordan,2000).

Fenol, benzen veya farklı aromatik bileşiklerin karbon atomlarına bağlanmış bir veya birçok hidroksil (-OH) grubunun girmesiyle oluşan organik bileşiklerdir. Fenoller karbolik asit veya hidroksil benzen olarak da adlandırılan çok yönlü organik bileşiktir. Fenolün en küçük üyesi monohidroksi benzenin kimyasal formülü C_6H_5OH şeklindedir. Monohidroksi benzen grubunun en basit üyesi aromatik alkollü bileşik fenoldür. Şekil 2.1'de fenol bileşiği verilmiştir. Fenol hidroksibenzenden türemiş bileşiklerin özel adıdır (Güler, 2008). Benzenden bir hidrojen çıkarılmasıyla kalan köke (C_6H_5) fenil adı verilir. Fenil asitleştirici bir gruptur. Fenil girdiği molekülün eşitlik özelliğini artırır (Mustafaoğlu,2011).



Şekil 2.1. Fenol bileşiği

Fenoller çoğunlukla beyazdan hafif pembeye çalan bir renkte ve kristal yapıda bulunmaktadır. Kendine özgü karakterize bir kokusu bulunmaktadır (ATSDR,2008). Molekül ağırlıkları 94,144 g/mol'dür. Zayıf asit özelliği gösterir ve aşındırıcıdır. Kolay

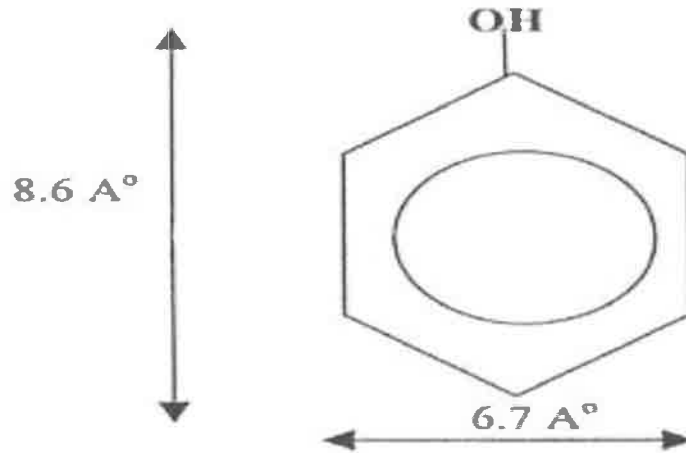
tutuşur ve suda hızlı çözüdür. Çizelge 2.1'de fenol bileşiminin özellikleri verilmiştir. (ATSDR 2008; Molva, 2004; Solomons ve Fryhle, 2002).

Çizelge 2.1. Fenol bileşiminin özellikleri

Kimyasal Formül	C ₆ H ₅ OH
Moleküler Kütle	94,11 gr/mol
Yoğunluk	1,07 g/cm ³
Sudaki Çözünürlüğü	9,8gr/100 ml
Molekül Formülü	OCl=CC=CC=Cl
Erime Noktası	40,5°C
Kaynama Noktası	181.7°C
Asidite	9,95
Parlama Noktası	79°C
Otomatik tutuşma sıcaklığı	715°C
Erime ısısı	29kal/g
Buharlaşma ısısı	103.4 kal/g
Yanma ısısı	779kal/g
Yanma noktası	850 °C
Refraktif indeksi	1.5425no
20°C'de dissosiasyon sabiti	K 1.28x10-10
Sulu çözelti pH'ı	6

Fenollerin kimyasal özellikleri, hidroksil grubu ile aromatik halkanın birbiri üzerindeki etkilerine dayanılarak belirlenmektedir. Fenil grubu hidroksil gruba asitlik kazandırarak fenolün kuvvetli bazlarla reaksiyona girmesini sağlar ve fenoksitler,

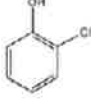
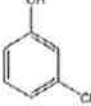
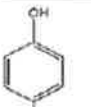
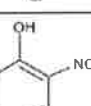
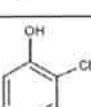
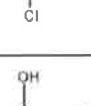
fenolatlar ve fenatların oluşmasını sağlar. Bu tuzlar suda çözünür ve karbondioksit ortamında bozunarak fenolün meydana gelmesini sağlar. Fenoller C-O-H arasında 109° açı bulundurmaktadır. Fenolde sp^2 hibritleşmiş karbon bağları sp^3 hibritleşmiş karbon bağlarından kısadır. Karbon- oksijen bağının kısalığı kısmi çift bağ özelliğinin sebebi olarak gösterilmektedir. Fenollerin rezonans yapısına bakıldığında birçok özelliğinin polarizasyonu ifade ettiği görülmektedir. Fenollerin hidroksil grubu -orto ve -para pozisyonunda aromatik halka elektronca daha zengindir (Carey,2001).



Şekil 2.2. Fenolün üç boyutlu kimyasal yapısı

Fenoller yapı olarak alkollere benzemektedirler fakat onlardan daha kuvvetli Asitliğe sahiptirler. Birçok alkolün pKa değeri 18 dolaylarındadır, fenollerin pKa değerleri 11'den küçüktür. (Odabaşoğlu, 2005). Fenollerin alkollerden daha asidik olduğunu anlayabilmek için fenol ve etanolün iyonlaşma reaksiyonları incelenebilir. Etoksit ve fenoksit iyonundaki yüklerin delokalizasyonu incelendiğinde etoksit iyonundaki negatif yükün, oksijen üzerinde lokalize olduğu görülmektedir ve sadece çözünme kuvvetleriyle dengelenebilir. Fenoksit iyonundaki negatif yükün hem çözünme hem de halka içerisinde bulunan elektronların delokalizasyonu ile dengelenir. Fenoksit iyonundaki negatif yükler -orto, -para, karbonlar ve oksijen tarafından paylaşılır. Böylece fenoksit grubun kararlı hale gelmesi sağlanır (Altıkat,2012). Fenolün tanıma reaksiyonu sulu çözeltilerinde $FeCl_3$ ile mavi-mor renk vermesidir. Literatürde basit bir şekilde fenol olarak ifade edilmesine rağmen fenolün polifenoller, klorofenoller, nitrofenoller, fenoksitler gibi birbirine benzeyen çeşitli türevleri bulunmaktadır. Çizelge 2.2'de fenolün türevlerinin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Fenol türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı g/mol	Molekül Yapısı	Erime Noktası °C	Kaynama Noktası °C	Yoğunluk g/cm ³	Suda Çözünürlük g/L
2-klorofenol	1,2- ClC ₆ H ₄ OH	128,6		9,3	175	1,265	2,85 g/L
3- klorofenol	1,3- ClC ₆ H ₄ OH	128,56		33	214	1,268	2,6
4- klorofenol	1,4- ClC ₆ H ₄ OH	128,55		43	220	1,265	2,7
2,4 diklorofenol	C ₆ H ₄ OCl ₂	163		42-43	210	1,38	4,5
2 nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	139,1		45,4	216	1,495	2
2,4 dinitrofenol	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅	184,1		112	-	1,683	6

2.1.1. Fenolün Kullanım Alanları

Fenol birçok endüstriyel ürünün ham maddesi olup yaygın olarak yağ rafinerileri, petrol rafinerileri, boya endüstrisi, ilaç endüstrisi, plastik, patlayıcı ve reçine üretimi yapan tesisler, kok fırınları, otomotiv sanayi, kontroplak ve yapıştırıcı endüstrileri, azot işleme prosesleri, katran damıtma fabrikaları, orlon yapımı, çorap fabrikaları gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Jianlong ve ark.,2000; İmren, 2011).

Fenoller aynı zamanda antiseptik olarak veteriner tıbbında, krem ve tıraş sabunu hazırlamak için dezenfektan madde olarak kullanılmaktadır (Özen,2005). Fenol türevlerinin kullanım alanları Şekil 2.3'de verilmiştir (Öztürk, 1994; Gümü, 2007; Günay, 2010).

Çizelge 2.3 Fenol Türevlerinin Kullanım Alanları

Fenolik Reçineler	Kağıt Endüstrisi Kauçuk İşleme Endüstrisi Kalıplama Tabaka Haline Getirilmiş Reçineler İzolasyon Malzemesi
Bisfenol A	Polikarbonat Reçine Fenoksi Reçine Polisülfon Reçine Korozyona Dirençli Poliester Maddeler
Klorofenoller	Boya Endüstrisi İlaç Endüstrisi
Sikloheksanon	Apidik Asit Kaproaktam Çözücü Olarak
Alkil Fenoller	Fenolik Reçine Anti oksidan Maddeler Plastikleştiriciler
Oktil Fenoller	Yüzey Aktif Maddeler Plastikleştiriciler Antioksidanlar
Dallanmış Nonil Fenol	Yüzey Aktif Maddeler Yağlama Yağı Katkı Maddeleri Fenolik Reçineler
Sodyum Fenat	Salisilik Asit Anisol
Pikrik Asit	Boya İlaç Patlayıcılar
2-,4-Diklorofenoksiasetikasit	Esterler Amin Tuzları
Fenil Fosfatlar	Plastikleştirici Maddeler Yüzey Aktif Maddeler

2.1.2. Fenolün Canlılar Üzerine Etkisi

Fenoller en etkili kimyasal zehirler arasında 11. sırada yer almaktadır. Zehirli olan fenol biyolojik sistem üzerinde tehlikeli etkiye sahiptir. Özellikle imalat sürecinde

maruziyet daha fazla olmaktadır. Fenollerin deri ile teması veya havaya karışması sonucunda insanlar fenole maruz kalmaktadır. Fenol maruziyeti 14 günden daha az ise akut etki olarak tanımlanır ve deri, göz ve mukozaya ciddi zarar vermektedir. Maruziyet 365 günden fazla ise kronik maruziyet oluşur ve iştahsızlık, kilo kaybı, baş dönmesi, ishal, böbrekte ve karaciğerde hasar, sindirim sisteminde tahriş gibi birçok sağlık sorununun oluşmasına neden olur (Arslan ve ark., 1998; EPA,2002; Balcı, 2010). Fenol deri tarafından adsorblanabilir. Bazı durumlarda adsorplanan fenolün kandan süzülmesi esnasında böbreklere verdiği zarar ölümcül olmaktadır. Bu tür bir zehirlenmenin en belirgin özelliği idrarın yeşil, kahverengi hatta siyah renkli olmasıdır. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda ağız yolu ile fenole maruz kalan yavrularda büyüme geriliği, anormal gelişme ve kilo kayıpları gözlemlenmiştir (Balcı, 2010). İnsanlar tıbbi ürünler, sigara ve bazı gıda maddelerinin tüketilmesiyle de fenole maruz kalabilmektedir. Akciğer, karaciğer ve böbreklerde diğer dokulara oranla daha yüksek miktarda bulunmasına rağmen vücutta dağılır ve atılımı hızlı olmaktadır. Bu nedenle fenolün vücutta önemli oranda birikim yaptığı görülmemiştir (EPA,2000). Fenol buharı solunduğunda da solunum yollarına ciddi ölçüde zarar verir. Kapalı çalışma alanlarında izin verilen maksimum fenol konsantrasyonu 5 ppm'dir. Fakat fenol kaynaklı solunum yolları zehirlenmesi oldukça seyrek görülmektedir (Alpağut, 1995).

Fenole maruziyet durumunda elbiseler hemen çıkartılmalı, maruz kalan bölge sıcak su veya etil alkol ile yıkanmalıdır. Bu şekilde sağlık açısından tehlike oluşturmadan önlem alınmış olur. Fenolün göz ile teması halinde gözler bol sıcak su ile yıkanarak hemen bir doktora başvurulmalıdır.

Fenol maruziyeti plankton, balık ve sıcakkanlı hayvanlarda toksik etki gösterir. Zararlılık konsantrasyonu küçük memeli hayvanlar için 420-1300 mg/kg, balıklar için 1-63 mg/L, algler için 40 mg/L, küçük yengeçler için 16 mg/L'dir. Tatlı su organizmaları üzerinde de oldukça toksik etki gösteren fenolün 0,1-0,2 mg/L'si balıkların tadını bozmaktadır. 3-7 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda ise öldürücü olabilir (Günay 2010).

2.1.3. Fenolün Çevre Üzerine Etkisi

Fenol ve türevleri alıcı ortamda oksijen azalmasına neden olarak sucul yaşam için tehlike oluşturmaktadır. Endüstriyel birçok süreçte karşımıza çıkan fenol sular vasıtasıyla besin zincirine de girmektedir. Yüzey sularına karışan endüstriyel atıksular

doğal fenol polimerlerinin biyolojik parçalanma dengesini olumsuz etkilemektedir. İçme sularının dezenfeksiyonu için uygulanan klorlama işlemi sonucunda klorofenoller meydana gelir. Klorofenoller suda kötü koku ve tat oluşmasına neden olur. Düşük miktarlarda dahi klorofenoller toksik özellik göstererek çevre kirliliğine sebebiyet verir. Klorlu fenoller ve klorofenol türevleri toksik fenollerin büyük bir bölümünü oluşturur. Klorlama derecesi arttıkça klorofenollerin toksisitesi de artmaktadır. Bu suların deşarj edilmeden önce arıtılması zorunludur (Kuleyin,2007; Gülwer 2008). Yaklaşık 2 mg/L'lik fenol konsantrasyonları organları etkilediğinden deniz canlıları üzerinde toksik etki göstermektedir ve 10-100 mg/L arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sucul yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır (WHO 1994). Deniz sularında fenol miktarı 0,005 mg/L'nin altında olmalıdır. Deniz sularının kalite ölçütlerine bakıldığında 0,001 mg/L seviyelerinde olduğu görülmektedir (Güler,2008).

2.1.4. Sularda Fenol Varlığı

Avrupa Birliği ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından fenoller yüksek toksisitesi ve düşük biyolojik parçalanma özelliklerinden dolayı birincil kirletici olarak adlandırılmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen fenoller için sularda izin verilen konsantrasyon 0,001 mg/L'dir. İzin verilen maksimum konsantrasyon ise 0,002 mg/L'dir. 1µg/L gibi düşük konsantrasyonlarda dahi suda tat ve koku problemlerinin oluşmasına neden olur (Şentürk ve Büyükgüngör,2009). Çeşitli fenol bileşiklerinin sınır sularda bulunmasına dair sınır değerler Çizelge 2.4'de verilmiştir (Balcı, 2010).

Çizelge 2.4. Çeşitli fenol bileşiklerinin sınır değerleri (Su kirliliği kontrolü yönetmeliği,2004)

Bileşikler	İzlenen Maksimum Konsantrasyon		Koku Başlangıç Kons.(µg/L)*	Tat Başlangıç Kons.(µg/L)*	Tipik Limitler	
	Ham Suda(µg/L)	İçme Suyunda(µg/L)			Zehir Kons.(µg/L)	Kanser Yapıcı Kons.(µg/L)
Fenol	100	1	1000	100	3000	-
2-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
4-Klorofenol	10	1	1	1	-	-
2,4 Diklorofenol	10	10	1	1	3000	-
2,6 Diklorofenol	10	1	10	1	-	-
2,4,5 Triklorofenol	1	< 0,1	100	1	2600	x
2,4,6 Triklorofenol	1	1	100	1	-	12
Pentakloro fenol	1	1	1000	100	21	-

(x) : Bu bileşiğin çevrede davranışı farklıdır.

* : Literatürde başlangıç değerleri farklılık göstermektedir

Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan fenol içerikli atıksular ortamı tehdit eder. Çizelge 2.5’de ise fenol için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004)’ nde belirlenen fenol içerikli atıksuların öngörülen değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.5. Fenol için bazı standartlar

Atıksuların Deşarjında Fenol Açısından Öngörülen Standartlar	
Kanalizasyon sistemleri için tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	20 mg/L
Kanalizasyon sistemleri için derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	10 mg/L

2.1.5. Fenol Giderim Yöntemleri

Atıksuların arıtımındaki temel amaç, kirlilik parametresinin kullanım amacına bağlı olarak istenilen düzeye getirilmesini sağlamaktır. Sularda bulunan fenolün arıtımı için kullanılan birçok farklı teknoloji vardır. Bu yöntemler fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri olarak tanımlanabilir. Endüstriyel faaliyet gösteren tesislerde uygulanmakta olan bu arıtım yöntemleri oldukça iyi sonuçlar sağlamaktadır. (Mustafaoğlu, 2011). Sularda bulunan fenol genel olarak fizikokimyasal (adsorpsiyon), kimyasal (kimyasal oksidasyon), organik çözücülerle ekstraksiyon ve biyolojik arıtım yöntemleri gibi çeşitli yöntemlerle arıtılmaktadır. Fenol ve türevlerinin arıtılmasında biyolojik arıtım, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, iyon değiştirme, ozon ile kimyasal oksidasyon ve çözücü ile ayırma kullanılan yöntemlerdir (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007). Çizelge 2.6.'da sulardan fenolün arıtımı için kullanılan bazı yöntemler verilmiştir.

Çizelge 2.6. Fenol ve türevlerinin gideriminde kullanılan yöntemler (Busca vd.,2008)

Fenolün Sudan Ayrılması için Kullanılan Teknolojiler	Fenolün Yok Edilmesi için Kullanılan Teknolojiler	Gaz Halindeki Akımlardan Fenolün Azaltılması	
		Fenol Geri Kazanımına İzin Veren Teknolojiler	Fenol Yok Etme Teknolojileri
Buhar Distilasyonu ile Sudan Ayırma	Sulu Çözeltideki Fenolün Oksijen ile Oksidasyonu	Yoğuşma	Termal Oksidasyon
Ekstraksiyon ile Sudan Ayırma	Islak Hava Oksidasyon	Sıvılarda Emilim	Katalitik Oksidasyon
Adsorpsiyon ile Ayırma	Elektrokimyasal Oksidasyon	Katılarda Adsorpsiyon	Fotokatalitik Yok Olma
Membran Pervaporasyonu ile Sudan Ayırma	Fotokatalitik Oksidasyon	Membran Ayrımı	Biyo Filtreleme
Membran Bazlı Solvent Özütleme ile Sudan Ayırma	Fazöltik Suyun Fenol Gazlaştırması		Gaz Halindeki Akımlardan Fenol Çıkarmak için Kombine İşlemler

2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda endüstriyel atıksuların arıtımında düşük maliyette yüksek verim sağlayabilen yöntemler araştırılmıştır (Gogal vd., 2018). Son yıllarda ise atıksu arıtımına yönelik yapılan çalışmalarda ileri oksidasyon prosesleri oldukça iyi verim elde edilerek kullanılan bir yöntem olmuştur. İleri oksidasyon prosesi birçok organik bileşiğin sudan uzaklaştırılması amaçlı kullanılmaktadır. Bu proseste uygulanan temel prensip $\bullet\text{OH}$ radikallerin oluşmasına dayanmaktadır. Suda toksik etki gösteren organik maddeler zararsız son ürünlere dönüşebilmektedir (Esplugas ve diğ., 1988).

Su ve atıksuların arıtımında yeterli serbest radikaller oluşturarak arıtım sağlayan bu proses geleneksel arıtma yöntemlerine etkili bir alternatiftir (Huang ve diğ.,1993). $\bullet\text{OH}$ su ortamındaki organik ve inorganik maddelerle reaksiyona giren, agresif yapıda, güçlü bir oksidanttır (Legrini ve diğ.,1993; Safarzadehamiri ve diğ.,1997). Proseste meydana gelen serbest radikaller UV, ozon ve H_2O_2 ile kombinasyonu ve fotokataliz reaksiyonları sonucu oluşur (Venkatadri ve Peters,1993).

İleri oksidasyon prosesleri biyolojik olarak zor parçalanan maddeleri reaksiyon sonucunda $\bullet\text{OH}$ radikallerinin ($\bullet\text{OH}$, redoks potansiyeli=2.8 V) oluşmasını sağlayarak organik maddelerin giderimini sağlayan bir sistemdir. Bu proses uygun reaksiyon şartlarında organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını sağlayarak ve CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere dönüştürür (Bolton,2001).

Son yıllarda yapılan mevcut çalışmalara bakıldığında O_3 , H_2O_2 , UV ışığı, demir tuzları gibi farklı metal iyonları ve TiO_2 gibi nanopartikül yarı iletkenlerin çeşitli kombinasyonları uygulanarak sularından uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Çizelge 2.7'de oksidanların oksidan özellikleri verilmiştir. $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oksidasyon potansiyeli oldukça yüksektir ve organik maddelerle olan reaksiyonlarında ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri 10^8 - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ arasında değiştiği görülmektedir. Bu özelliği sebebiyle, sudaki organik ve inorganik maddelerin çoğunu oksitleyebilme kapasitesine sahiptir.

Çizelge 2.7. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Anonim, 1998)

Oksidan	Oksidan Potansiyeli	Görelî Oksidasyon Gücü (E _o ,V)
Flor	3,06	2,25
Hidroksil Radikali (\bullet OH)	2,8	2,05
Ozon (O ₃)	2,07	1,52
Klordioksit	1,96	1,44
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1,77	1,3
Perhidroksi Radikalleri (HO ₂ \bullet)	1,7	1,25
Hipoklorik asit (HOCl)	1,49	1,1
Klor (Cl)	1,36	1

İleri oksidasyon proseslerinin diğêr proseslere göre avantajları aşağıda verilmiştir.

- İleri oksidasyon prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip \bullet OH radikalleri oluşmasını sağlar ve bu radikallerle ortamdaki organik bileşenler reaksiyona girmektedir.
- Bu reaksiyonların sonunda birçok organik bileşenin, son ürünler olan H₂O ve CO₂ kadar oksidasyonu mümkün olmaktadır. Bu nedenle diğêr proseslere kıyasla İOP'nin verimi çok daha yüksektir.
- Geleneksel arıtma yöntemlerinde çamur oluşumu ve bertarafı gibi sorunlarla karşılaşılmaktadır. İOP'de bu sorunların oluşmaması avantaj sağlar.
- \bullet OH radikallerinin organik maddeyle reaksiyona girme süresi düşük olduğundan İOP'de arıtım daha kısa sürede olmaktadır.
- Geleneksel arıtma yöntemlerine kıyasla İOP'i için daha az alana ihtiyaç duyulmaktadır.
- İOP'de arıtma verimi yüksek olduğundan suların geri kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Bu da işletmelere maddi aıda avantaj sağlamaktadır.

İleri Oksidasyon Proseslerinin dezavantajlarını aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz (Parsons ve Williams, 2004).

- İOP'de hedef olmayan maddelerde oksidasyona maruz kalmaktadır.
- pH, sıcaklık, katalizör konsantrasyonu, reaksiyon süresi gibi birçok parametrenin sürekli kontrol altında tutulması gerekmektedir.
- İOP 1000 mg/L'den düşük KOİ konsantrasyonlarında etkili olabilmektedir.
- İOP bulanıklık proses verimini düşürmektedir.
- İOP yüksek enerji gerektirdiği için ve UV lambaların maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı işletmelerin maliyetini artırmaktadır.

2.2.1. İleri oksidasyon proseslerinin uygulama alanları

İleri oksidasyon prosesi, 'endüstriyel atıksuların arıtımında, içme sularının dezenfeksiyonunda, mikroorganizmaların gideriminde, yeraltı ve yüzeysel suların arıtılmasında, pestisitler, endokrin bozucu kimyasalların oksidasyonunda, biyolojik olarak zor ayrışan veya ayrışamayan bileşiklerin oksidasyonunda, evsel ve endüstriyel çamurların minimizasyonunda ve sızıntı sularının arıtımı gibi birçok şekilde arıtım yöntemi olarak kullanılabilir' (Parsons ve Williams, 2004).

2.2.2. İleri oksidasyon prosesi türleri

İleri oksidasyon prosesleri, atıksu arıtımında son yıllarda sıkça kullanılmakta olan bir arıtım yöntemidir. Proses birçok organik bileşiğin giderilmesi için uygulanabilen bir yöntemdir. Özellikle biyolojik arıtım yöntemleriyle giderilemeyen bileşiklerin arıtımında organik maddenin parçalanması sonucu CO₂ ve H₂O gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürerek arıtım sağlamaktadır. Çizelge 2.8'de kullanılan bazı ileri oksidasyon proseslerinin çeşitleri verilmiştir.

Çizelge 2.8. Kimyasal ve fotokimyasal İOP türleri

İleri Oksidasyon Prosesleri	
Kimyasal Prosesler	Fotokimyasal Prosesler
$O_3/\bullet OH$	Vakum Ultraviyole(VUV) Fotolizi
O_3/H_2O_2	UV-C/Oksidasyon Prosesler $O_3/UV-C$ $O_3/H_2O_2/UV-C$ $H_2O_2/UV-C$
O_3/MN^{+2}	Foto Fenton Prosesleri H_2O_2/Fe^{+2} $H_2O_2/Fe^{+2}/UV-A;UV-C$
O_3/Fe	Sonikasyon/UV/C
Fenton Prosesi	
Islak Su Oksidasyonu	
Süperkritik Su Oksidasyonu	

2.2.3. UV oksidasyonu

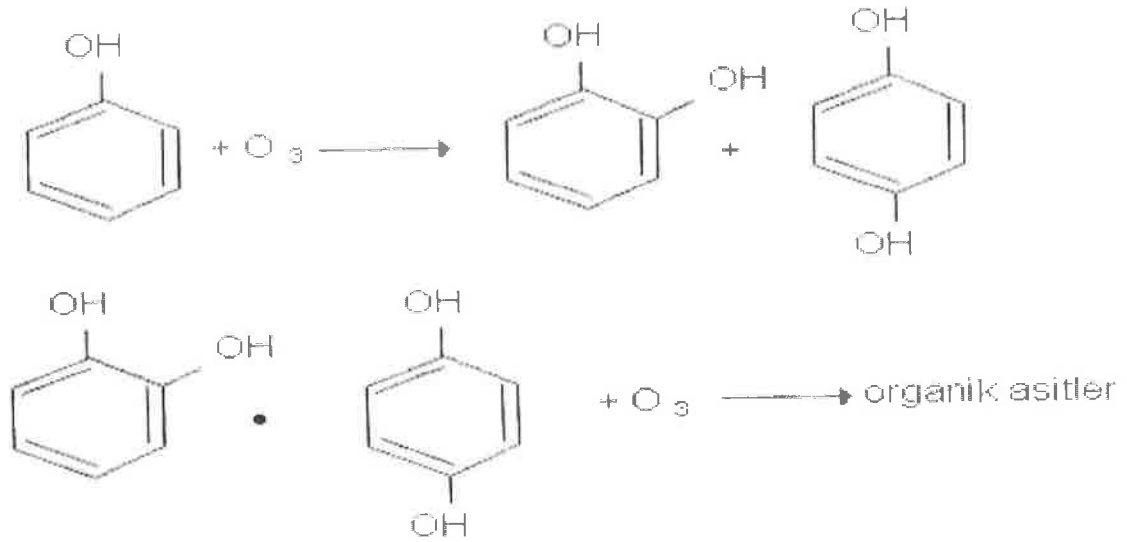
UV organik maddelerin parçalanmasında tek başına kullanıldığı gibi H_2O_2 ve O_3 ile birleştirilerek de arıtım sağlanabilir. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Kemer ve Kara, 1998);



UV ışığı ile gerçekleştirilen İOP'nin en önemli dezavantajı UV lambasının yüksek derecede elektrik tüketimine neden olmasıdır. Bu nedenden dolayı diğer proses şartlarının optimize edilerek enerjisinin gereksiniminin düşürülmesi gerekmektedir.

2.2.4. O₃/UV oksidasyonu

Ozonunun UV ile beraber kullanıldığı bu süreçte sudaki fotolizi H₂O₂ oluşmasına neden olur veya ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek •OH radikalini oluşturmasını sağlar. Ozon (O₃) yüksek oksidasyon kabiliyeti sebebiyle büyük moleküllü organik maddeleri küçük moleküllere ayırabilmektedir. Ozonlamayla fenol ayrıştırmanın mekanizması Şekil 2.3’de verilmiştir (Korkut, 2003).



Şekil 2.3. Fenolün ayrışma mekanizması

O₃, genellikle su ve atıksu arıtımında dezenfektan madde olarak kullanılmaktadır. Organik moleküllerin doğrudan ozonlanması; ‘aldehit ve ketonları oluşturmak üzere çift bağı kırma, bir benzen halkasına bir oksijen atomunu ekleme, organik asitler oluşturmak üzere, bir alkol ile reaksiyona sokulması şeklinde gerçekleşebilir.’ Doğrudan ozonlama prosesi birçok durumda etkili bir süreç değildir bu yüzden O₃ çok sayıda •OH radikali oluşturmak üzere yüksek pH’ya sahip ortamlarda ayrıştırılır (Ray ve diğ., 2006).

Fenol gideriminde O₃ prosesinde diğer proseslere kıyasla daha yüksek verim elde edilmektedir. Ancak ozonun yalnız kullanılmasının bazı dezavantajları bulunmaktadır. O₃ tek başına kullanıldığında çoğu maddeyi parçalayamaz ve kararlı hale dönüştüremez. Bu durumda farklı arıtım yöntemleri ile birleştirilerek kullanılması gereklidir (Korkut, 2003).

Proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Altıkat,2012);



2.2.5. H₂O₂/UV oksidasyonu

Proseste organik maddeler H₂O₂ varlığında UV ışığı ile reaksiyona girerek CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki •OH radikallerinin oluşumu ile meydana gelir. Yani UV ışığı H₂O₂'i aktive ederek parçalanmasını sağlar. Denklem (2.11)'de reaksiyon gösterilmiştir.



Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan iki parametre bulunmaktadır. Birincisi ışık diğeri bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Dalga boyu aralığı fotokimyada genel olarak 100-1000 nm'dir. Fotonların enerji ve dalga boyları arasında ters orantı vardır. 100 nm'den daha düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar yüksektir. 1000 nm'den daha büyük dalga boyuna sahip fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür. (Bolton, 2001). Çizelge 2.9'da fotonların dalga boyu sınırları verilmiştir.

UV radyasyonunun enerji dalgaları, X-ışınları ve görülebilir ışınlar spektrumları arasındaki elektromanyetik dalgalarıdır. UV radyasyonu; vakum UV, UV-C, UV-B, ve UVA olarak sınıflandırılmaktadır. UV-B ve UVC arasındaki dalga boyu 284-285 nm aralığında öldürücü etkisi olmaktadır. UV-A'nın öldürücü etkisi düşüktür (Kitiş vd., 2009).

Çizelge 2.9. Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton,2001)

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/einstein)
Yakın Kızılötesi	700-1000	14286-10000	120-171
Görünür Işık	400-700	25000-14286	171-299
Ultraviyole			
UV-A	315-400	31746-25000	299-380
UV-B	280-315	35714-31746	380-427
UV-C	200-280	50000-35714	427-598
Vakum-UV (VUV)	100-200	100000-50000	598-1196

Görünür sınır üzerinde kalan kısımda az miktarda fotokimyasal prosesin gerçekleşmesi mümkündür. Görünür ışık sınırında yeşil bitkiler ve algler için fotosentez prosesleri gerçekleşmektedir. Birçok çalışma UV sınırında yapılmaktadır. UV-A, UV-B, UV-C, sağlık açısından etkileri vardır. UV-A ciltte bronzlaşmaya neden olur. UV-B güneş yanıklarına sebep olarak cilt kanseri gibi ciddi rahatsızlıkların oluşmasına sebep olabilir. UV-C ise en büyük sağlık sorunlarına yol açan sınırdır. Hücreleri mutasyona uğratarak ölümlere neden olabilmektedir. Bu aralık aynı zamanda bakteri ve virüslerin inaktivasyonu içinde oldukça etkilidir. VUV ise sadece bir vakum altında ışın yayabilmektedir çünkü hava ve su dahil tüm ortamca adsorplanır (Bolton,2001).

Fotokimyasal prosesler incelendiğinde ışık hem tanecik hem dalga özelliği göstermektedir. Işık fotonlar halinde yayılır. Işığın bir dalga boyu ve frekansı vardır ve Planck Kanunu olarak Denklem (2.12) ve (2.13)'de gösterilmiştir (Altıkat, 2012).

$$u = h.v = h.c.\lambda \quad (2.12)$$

$$U = Na.h.V = h.c.Na/\lambda = h.c.Na.V \quad (2.13)$$

Burada;

- U = enerji (kJ/Einstein)
- u = Fotonun enerjisi (J)
- h = Planck sabiti ($6,6261 \times 10^{-34}$)
- v = Frekans (sn^{-1})
- λ = Dalga Boyu (nm)
- V = Dalga Sayısı (m^{-1})
- C = Işık hızı ($2,9979 \times 10^8$)
- Na = Avagadro Sayısı ($6,02214 \times 10^{23}$)

Planck yasasına göre Hidrojen peroksitin bağlarının kırılabilmesi için gerekli olan enerji 213 kJ'dür (Bolton,2001).

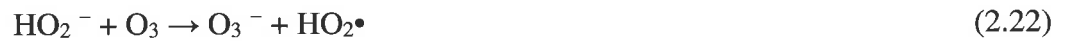
2.2.6. O₃/H₂O₂ oksidasyonu

Bu yöntemle hidrojen peroksit ozonun aktivasyonunu sağlaması amacıyla kullanılır ve ozonun •OH radikallerine parçalanmasını kolaylaştırır. Asidik ortamlar bu reaksiyon için çok uygun değildir prosesin verimliliğini düşürmektedir. H₂O₂, O₃ ile çok yavaş reaksiyona girer, yüksek pH'da O₃ hidrojen peroksit oluşmasını sağlar. H₂O₂ dozunun artması reaksiyonu olumsuz etkileyerek proses verimini düşürmektedir. Bu prosesin reaksiyon denklemleri aşağıda gösterilmiştir (Bahadır, 2012; Arslan, 2000).



2.2.7. O₃/H₂O₂/UV oksidasyonu

Bu proseste meydana gelen •OH ile organik kirleticilerin parçalanması sağlanmaktadır. pH değeri arttıkça oluşan •OH radikalleri de artmaktadır dolayısıyla prosesin verimliliği de pH yükseldikçe artmaktadır. Prosesin UV ile birlikte kullanımı •OH radikallerinin daha hızlı oluşmasını sağlamaktadır (Hörcsh,2000; Zayas ve ark., 2007). Prosele ait denklemler aşağıda gösterilmiştir (Karaaslan,2012).





2.2.8. Fenton oksidasyonu

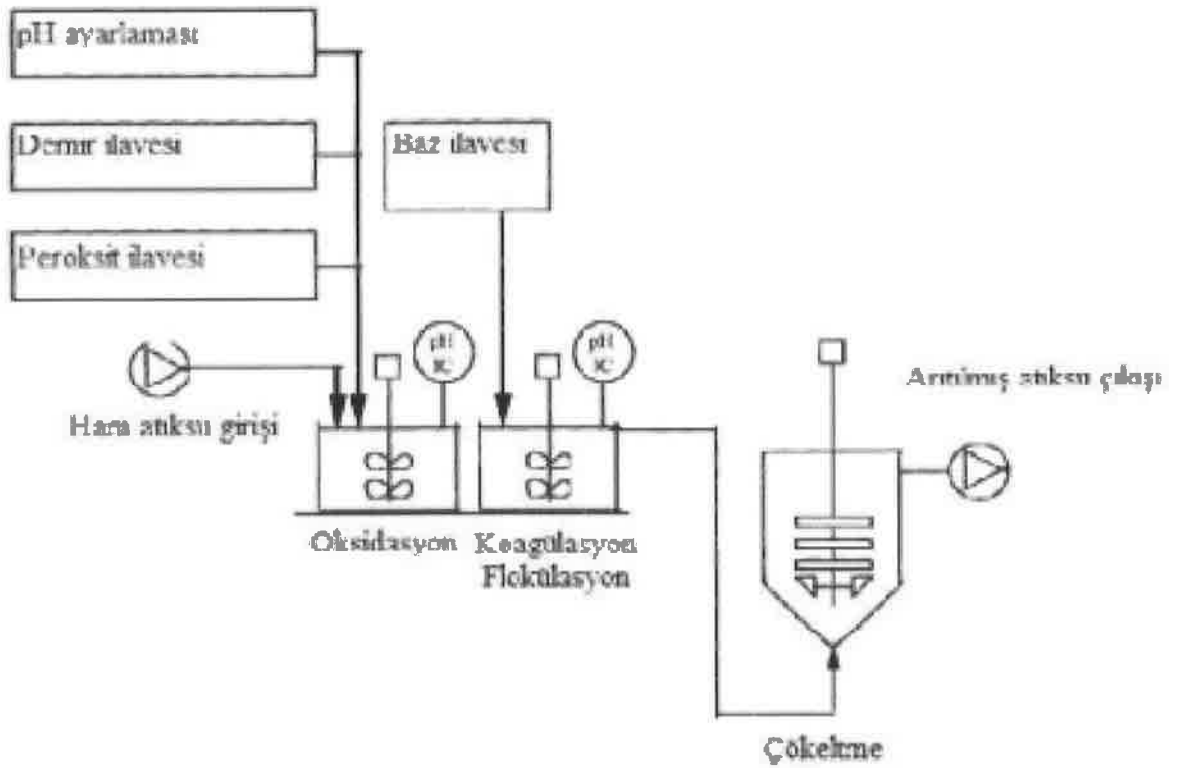
Fenton reaksiyonu 1890 yılında ilk olarak Fenton tarafından keşfedilmiştir. Asidik ortamdaki Fe^{2+} ve H_2O_2 varlığında homojen katalitik bir oksidasyon prosesidir ve oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir (Sun vd., 2009). Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği büyük oranda parçalayabilmesinden dolayı sıklıkla kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden biridir.



Fenton oksidasyon prosesi 4 evrede meydana gelmektedir. Bunlar ilk olarak pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon, koagülasyon ve çöktürme işlemlerini içermektedir (Kuo, 1992). Fenton prosesi etkileyen faktörler; pH, sıcaklık, demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonu ile atıksuda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin miktarıdır.

Organik madde giderimi, oksidasyon ve koagülasyon işlemleri ile iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Fenton ayırıcının oksidasyon yeteneği, asidik ortamda hidrojen peroksidin demir iyonları katalizi ile dekompozisyonu sonucu oluşan $\bullet\text{OH}$ radikallerine ($\bullet\text{OH}$) bağlıdır. Fenton prosesinde $\bullet\text{OH}$ radikallerinin yüksek oksidasyon potansiyeli ile organik madde tamamıyla giderilebilmektedir (Muruganandham ve Swaminathan, 2004). Şekil 2.4’de fenton prosesinin şematik gösterimi verilmiştir. Proses esnasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



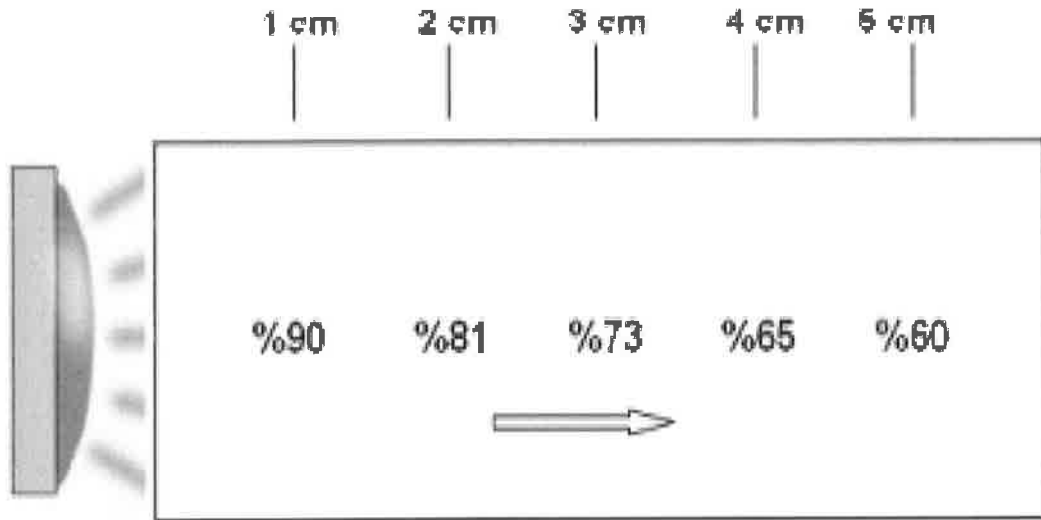


Şekil 2.4. Fenton prosesinin şematik gösterimi

2.2.9. Foto-Fenton oksidasyonu

Foto-fenton prosesi Fe (II) iyonu ile H_2O_2 reaksiyonu sonucu gerçekleşir. Fenton prosesinden farklı olarak proses UV ışığı varlığında gerçekleşir. Fenton prosesinin tek başına iyi bir arıtım yöntemiymişken, UV ile birleşerek proses verimi büyük oranda artmaktadır.

Proses iki temel prensibe dayanmaktadır. Bunlar UV ışın yoğunluğu ve temas süresidir. Proses veriminin artması için UV ışınları ortama homojen olarak yayılmalı ve yeterli seviyede olmalıdır. UV kaynağından uzaklaştıkça lambanın etkinliği azalmaktadır buda arıtım veriminin düşmesine sebep olacaktır. Bir diğer prensip ise temas süresidir. Temas süresinin artmasıyla UV ışınının etkisi artarak organik maddelerin parçalanması sağlanacaktır (Kanat,2009). Şekil 2.5'de UV ışınının su içinde ilerlerken azalışı verilmiştir.



Şekil 2.5. UV ışınının su içerisindeki difüzyonu

Foto-Fenton reaksiyonları süresince yeniden üretilen Fe^{+2} ve $\bullet OH$ radikalleri ve Fe^{3+} üretmek için H_2O_2 ile reaksiyona girer. Böylece reaksiyon süreklilik sağlar (Xu vd., 2004).

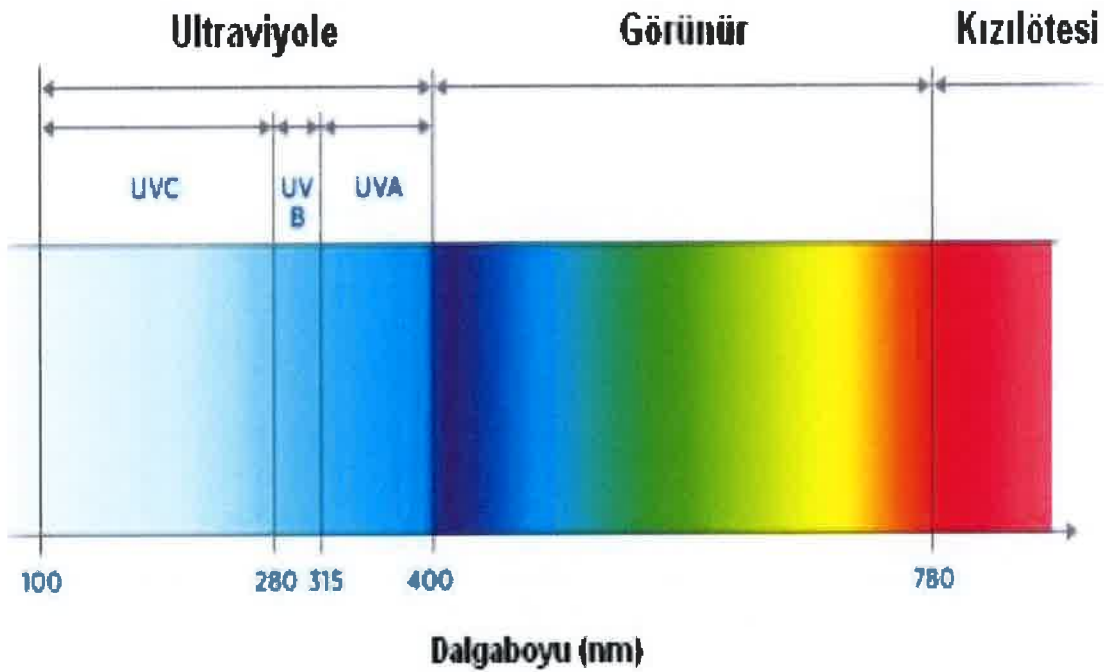


Fe (II) iyonları H_2O_2 ile reaksiyona girdiğinde $\bullet OH$ radikalini meydana getirir. Proseste arıtımın sağlanması oluşan iyonların sudaki organik maddeleri oksitleme prensibine dayanır. Buna karşın Fe (III)/ H_2O_2 sistemi de aynı prensipte çalışmasına rağmen Fe (II)/ H_2O_2 prosesinin reaksiyon hızı daha yüksektir. Asidik ortamda Foto-fenton prosesinin daha etkili olduğu görülmektedir (Anonim,1998).

Foto-fenton prosesinde arıtım verimim verimi Fe^{+3} iyonunun konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Yüksek Fe^{+3} konsantrasyonunda verim düşer. Bunun nedeni yüksek Fe^{+3} konsantrasyonunda oluşan bulanıklık seviyesinin artmasından kaynaklanır. UV ışığının absorpsiyonunu engelleyerek arıtım kapasitesinin düşürür. Fe^{+3} tuzlarının konsantrasyonunun yüksek olması ışığı emen $Fe(OH)^{+2}$ oluşumunu artırır. Çözeltide aşırı oranda Fe^{+2} oluşur. Oluşan Fe^{+2} iyonu organik madde ile $\bullet OH$ radikalleri rekabet

oluşturur. Hidrojen peroksit konsantrasyonu sabit tutularak fazla Fe^{+3} iyonları kullanıldığında, Fe^{+3} iyonları yükseltgenme reaksiyonları için sınırlayıcı faktör oluşturabilirler.

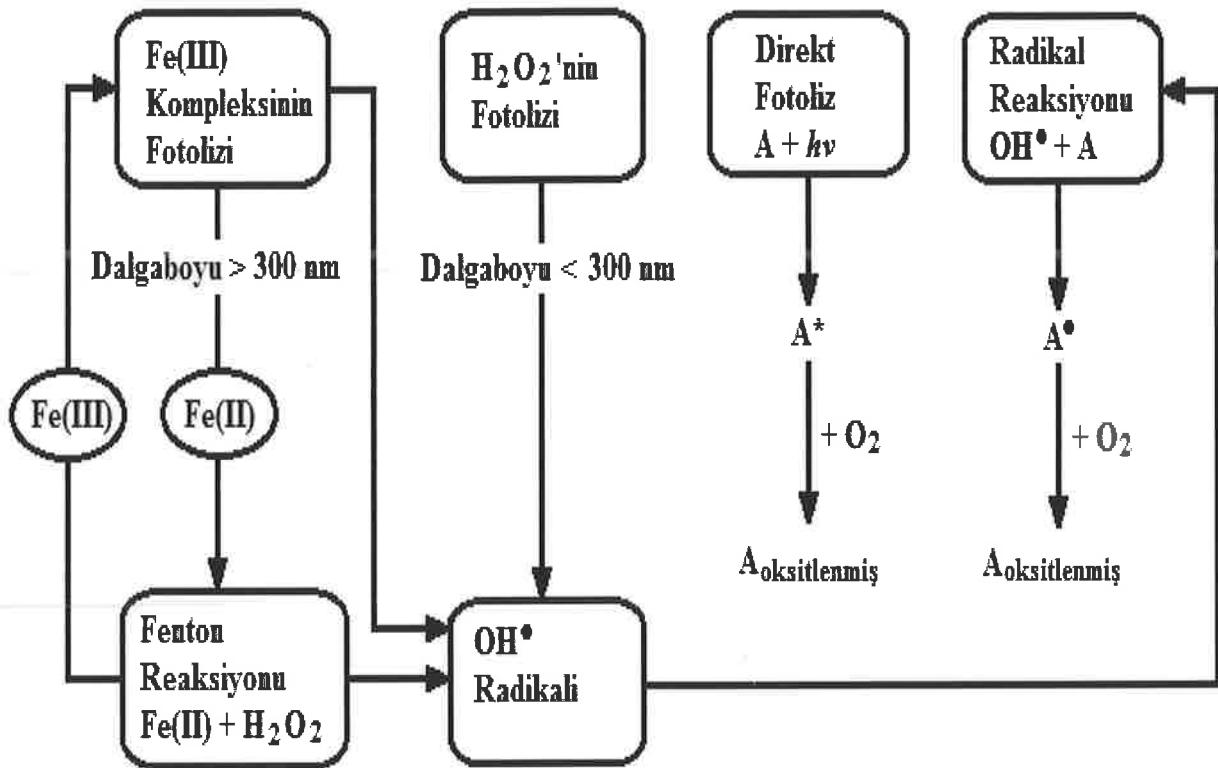
Organik maddenin oksidasyonunda, belirli orandaki H_2O_2 prosesin verimini olumlu yönde etkilemektedir. Fakat yüksek konsantrasyondaki H_2O_2 prosesin verimini olumsuz etkilemektedir. Bunun sebebi, H_2O_2 'nin O_2 ve H_2O 'ya parçalanmasından sonra reaksiyona devam etmesidir (Parra vd., 2000). Şekil 2.6.'da foto-fenton prosesi yakın UV radyasyonu ve görünür ışık ortamında nasıl oluştuğu verilmiştir (Kanat,2009).



Şekil 2.6. Ultraviyole spektrumu

Foto- fenton reaksiyonları 3 basamakta gerçekleşir. Şekil 2.7'de reaksiyon şematik olarak verilmiştir.

1. $Fe(III)$ 'nin $Fe(II)$ 'ye indirgenmesi,
2. Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu
3. H_2O_2 'nin fotolizi



Not: "A" hedef kirletici olup, "A*" ve "A•" reaksiyon ara ürünleridir.



Ferrik karboksilat komplekslerinin fotodekarboksilasyonu; Fe^{+3} iyonları stabil kompleksler, karboksilat, polikarboksilatlarla iyon çifti oluşturacak şekilde bulunur.



H_2O_2 'nin fotolizi; Hidrojen peroksitin fotoliz reaksiyonu Denklem (2.39)'da verilmiştir.



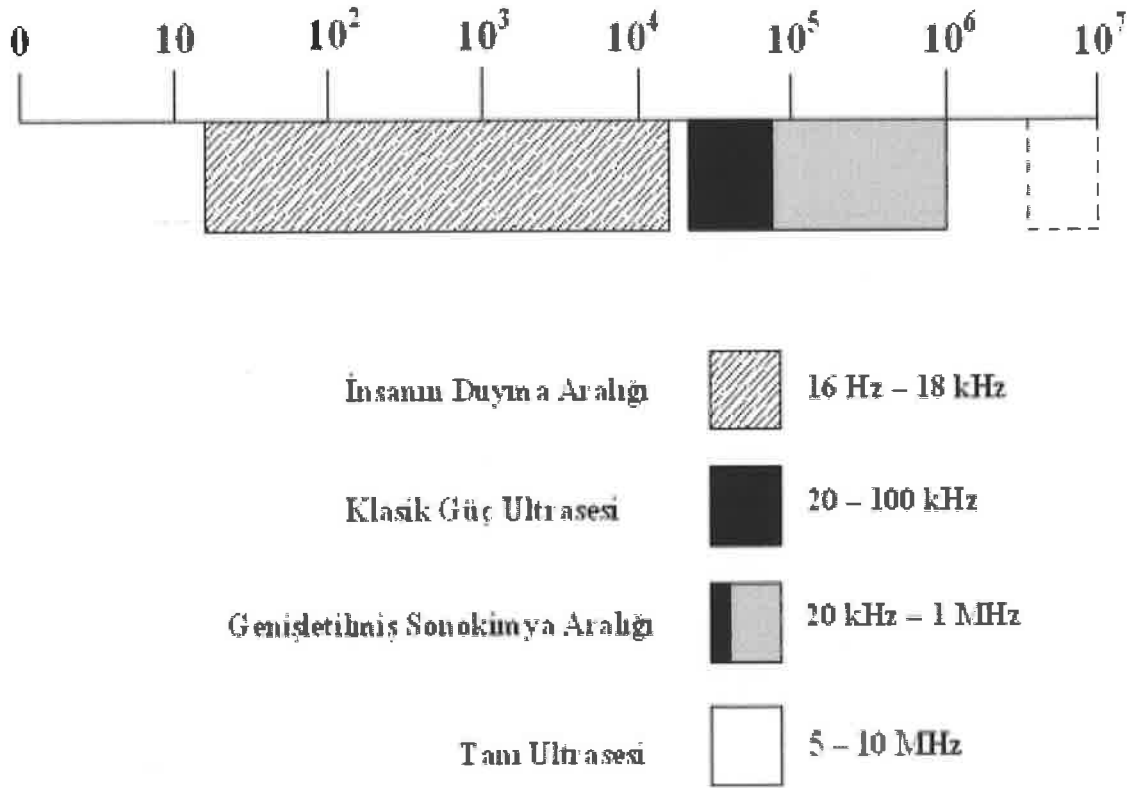
2.2.10. H_2O_2 /Ultrases

Ultrases prosesi, mekanik bir prosestir. Yüksek enerjili ses dalgaları sıvı içinden geçtiğinde baloncuk veya kavitasyon oluşturur. Ses dalgalarının meydana getirdiği

kabarcıklar, çok büyük enerji açığa çıkararak büyür daha sonrasında ise çökerler (Gogate ve Pandit 2004).

Bu proseste oluşan reaktif türleri $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 radikal zincir reaksiyonlarını başlatırlar. Kısa dalga boylu basınç dalgalarına 18 kHz üzerindeki olan frekanslarda oluşmaktadır.

Sesin frekans birimi hertz'dir ve insan kulağı 20 Hz-20KHz aralığındaki ses dalgalarını duyabilirler. Ultrases insanın duyma sınırının üstündeki bir ses frekansıdır. Son yıllarda yüksek frekanslarda sıvıda kavitasyon oluşturabilen cihazların gelişmesi ile sono-kimyasal etkilerin oluşturulduğu ultrases aralığı 1-2 MHz'e kadar genişlemiştir. Şekil 2.8'de temel ses frekansları verilmiştir (Mason ve Cordemans 1996).



Şekil 2.8. Seslerin frekans aralığı

Ultrases prosesi organik kirleticileri parçalaması esnasında piroliz ve radikallerle reaksiyonlar gerçekleşir. Piroliz reaksiyonları yüksek sıcaklık ve basınç altında meydana gelmektedir. Serbest radikaller sıcak koşullarda su fazına difuze olarak organik maddeleri parçalamaktadır.

Ultrasesin fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkileri bulunmaktadır. Fiziksel etkileri;

Kabarcık oluşumu: Şiddetli ultrases dalgaları sıvılarda kabarcık oluşmasına neden olur. Sıvı içerisinde bulunan kabarcıklar sayesinde organik maddelerin giderimi sağlanır.

Isı etkisi: titreşimlerin ısı enerjisine dönüşmesi ortam ısısında artış sağlar.

Sis oluşumu: Sıvı içerisinde ilerleyen şiddetli ses dalgalarının etkisiyle sıvı hava ile temasında sıvı molekülleri püskürür ve bu şekilde sıvının yüzeyinde bir sis tabakası oluşur.

Gazdan ayırma: Katı ve sıvı içinde çözülmüş bulunan gazların arıtılması gerekebilmektedir. Bu şekilde gazdan arıtılmak istenen maddelerde ultrases prosesi kullanılır.

Kimyasal etkileri: Oksitlenme, bileşim bozulması, reaksiyon hızlanması, kristalleşme, kaynama sıcaklığının değişmesi, molekül zincirlerinin parçalanması gibi etkileri vardır.

Biyolojik etkileri olarak ise;

Mikro masaj etkisi: Organda ultrases dalgalarının yayılması esnasında hücre grupları basınç değişimine maruz kalmaktadır. Bu olaya sesin ultra masaj etkisi denir.

Elektriksel etkisi: Bazı iri biyolojik moleküller ultrasesin meydana getirdiği basınç değişimi ile elektriksel kutuplaşmaya neden olur.

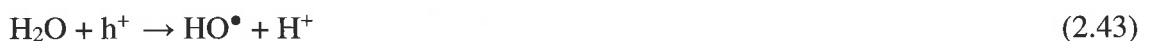
23 İvme etkisi: Ortamda bulunan parçacık büyük bir ivme ile titreşir (Büyüktanır ve Karadağ 2010).

Ultrases reaksiyonları esnasında meydana gelen reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



2.2.11. Fotokatalitik ozonlama

İleri oksidasyon yöntemlerinden biri olan fotokatalitik ozonlama uygun yarı iletkenin dağılması su içerisinde dağılmasıyla UV ışının absorpsiyonu ile gerçekleştirilmektedir. UV ışını elektron boşluk çifti oluşmasını sağlar. Oksijen varlığındaki moleküller oksijen elektronları ile su molekülleri $\bullet\text{OH}$ radikali üretmek için boşluklar ile reaksiyona girmektedir.



Oksijen genellikle oksitleme ajanı olarak bilinir. Oksijenin TiO_2 'den oksijene elektron transferinin yavaş olması gibi bir dezavantajı bulunmaktadır. Direkt ozonlama dışında TiO_2 varlığında $O_3 \cdot OH$ radikali üreterek adsorpsiyon katmanında ($O_3^{\bullet-}$) oluşturur.



Ozonür radikalleri ($O_3^{\bullet-}$) çözeltide HO_3^{\bullet} vermek için H^+ ile reaksiyona girer arkasından $\cdot OH$ radikali oluşturur.



Sadece oksijen varlığında toplamda üç elektron gerekirken bir elektronun yeterli olduğu ($O_3^{\bullet-}$) üretimi ile karşılaştırıldığında O_3 daha çok tercih edilmektedir (Altıkat,2012).

Yarı iletken TiO_2 ile gerçekleştirilen fotokataliz reaksiyonları içme sularında uygulanabilen önemli bir prosestir. TiO_2/UV fotokatalizin başlıca avantajı organik maddelerin toplam mineralizasyonuna dahi ulaşabilen selektif olmayan bir oksidasyon mekanizması seviyesinde olmasıdır.

2.3. Fotokatalizör

UV ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli oksitleyici bir ortam oluşmasını sağlayan yarı iletken malzemelere fotokatalizör denir. UV ışığana maruz bırakılan fotokatalizör ışığı emerek yüksek enerjili bir hale dönüştürür ve bu enerjiyi ise etrafındaki maddelere yayarak kimyasal tepkimenin oluşmasını sağlar.

1980'li yıllardan bu zamana laboratuvar ortamlarında yapılan çalışmalar sonucunda yarı iletkenlerin güneş ışığı ile gerçekleştirilen doğal arıtımda arıtımın hızlandığını keşfetmişlerdir (Matthews,1993). Katalizör, kimyasal reaksiyonların daha düşük ısıda daha hızlı oluşmasını sağlayan, kimyasal reaksiyona katılmayan, yok olmayan ve değişime uğramadan çıkan maddeler olarak tanımlanır. Fotokatalizör ise ortamda bulunan organik bileşikleri parçalayarak, etkinleştirme ısını düşürerek,

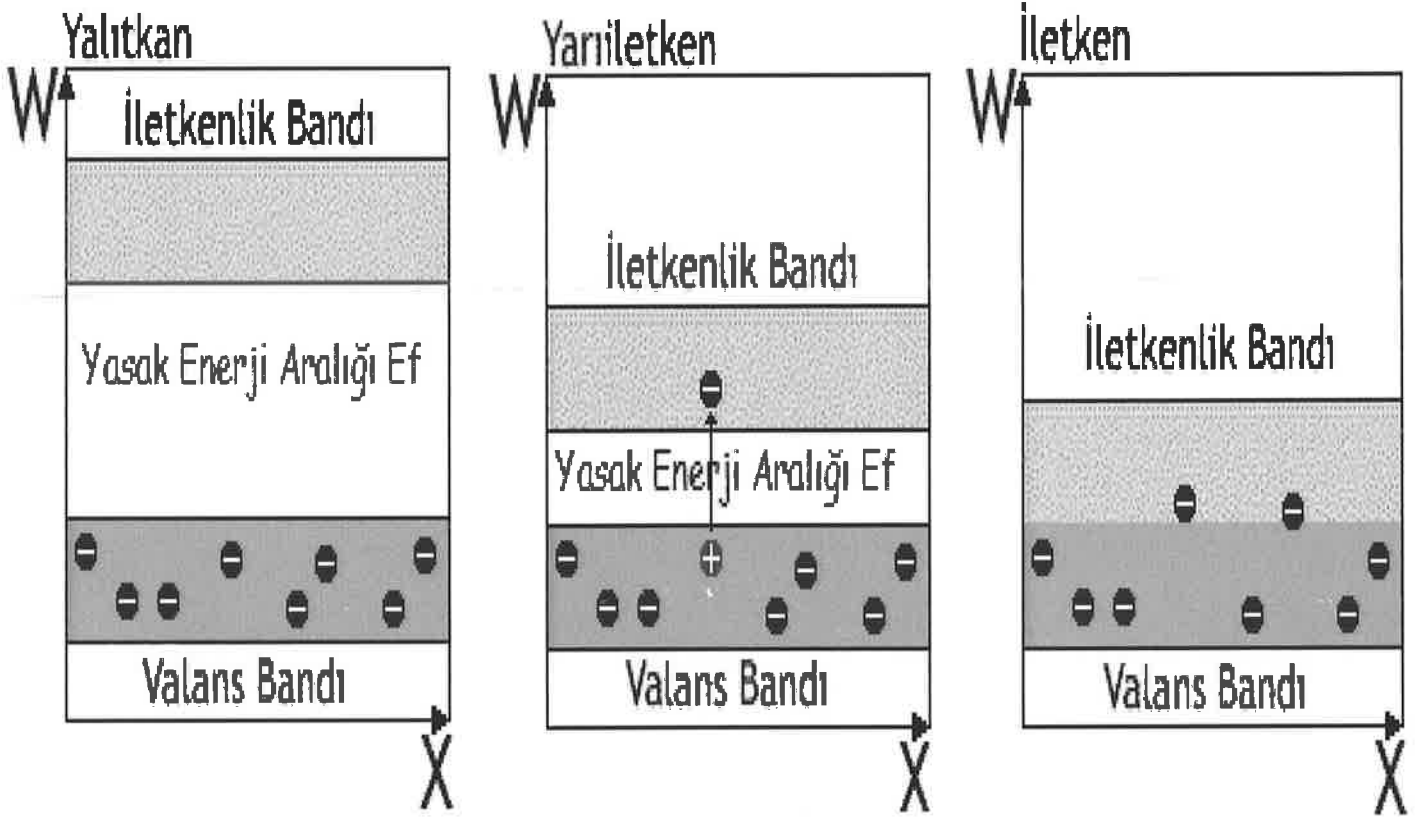
reaksiyon hızını artırır. Genelde, fotokatalizör, ışınları kullanarak kimyasal tepkimelerin hızını artıran veya etkinleştiren maddelere denilir (Tike,2007).

GaP, GaAs, CdS, SrTiO₃, ZnO, Fe₂O₃ ve WO₃ gibi yarı iletken kompleks maddeler fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ise fotokatalizör olarak en çok kullanılan madde TiO₂'dir. TiO₂'nin ekonomik olması, yüksek foto iletkenliği, geniş enerji aralığına sahip bir malzeme olması, kolay elde edilebilir olması, yüksek kırma indisi gibi özelliklerinden dolayı en fazla kullanılan fotokatalizör maddelerden biridir. TiO₂ ışık etkisi ile elektronlar ve küçük delikler meydana getirir. İçerisindeki bu küçük delikler oldukça yükseltgendi ve dioksinler dahil olmak üzere organik kirleticilerin hemen hemen hepsini su ve karbon dioksit parçalanmasını sağlarlar tepe.

İdeal bir fotokatalizörün özellikleri;

- i. Kimyasallardan ve dış etkilere etkilenmemeli,
- ii. Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli,
- iii. Ucuz olmalı,
- iv. Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilir olmalı,
- v. Toksik olmamalı,
- vi. Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- vii. Geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapıya sahip olmalıdır.

Yarı iletken maddeler, "bant teorisi" ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri "bant" adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin 1996). Yarı iletken malzemeler bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuna göre sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda bulunur Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Yalıtkanlar da iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı bulunmaktadır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Şekil 2.9'da enerji bant seviyeleri gösterilmiştir.



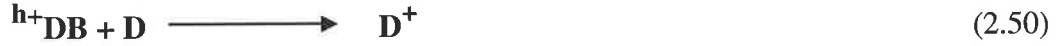
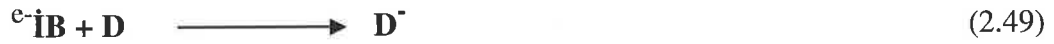
Şekil 2.9. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant enerji seviyeleri (Sayılkan, 2007)

Yasak enerji aralığı E_f , bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu seviye, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişim gösterir (Sayılkan, 2007). İlave edilen katkı maddesinin türüne göre yarı iletkenin enerji aralığı kontrol edilerek istenilen niteliklerde yarı iletkenler üretilebilmektedir.

Yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha yüksek enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucunda iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e_{IB}^-), değerlik bandında ise elektron boşluğu (h_{DB}^+) meydana gelir.



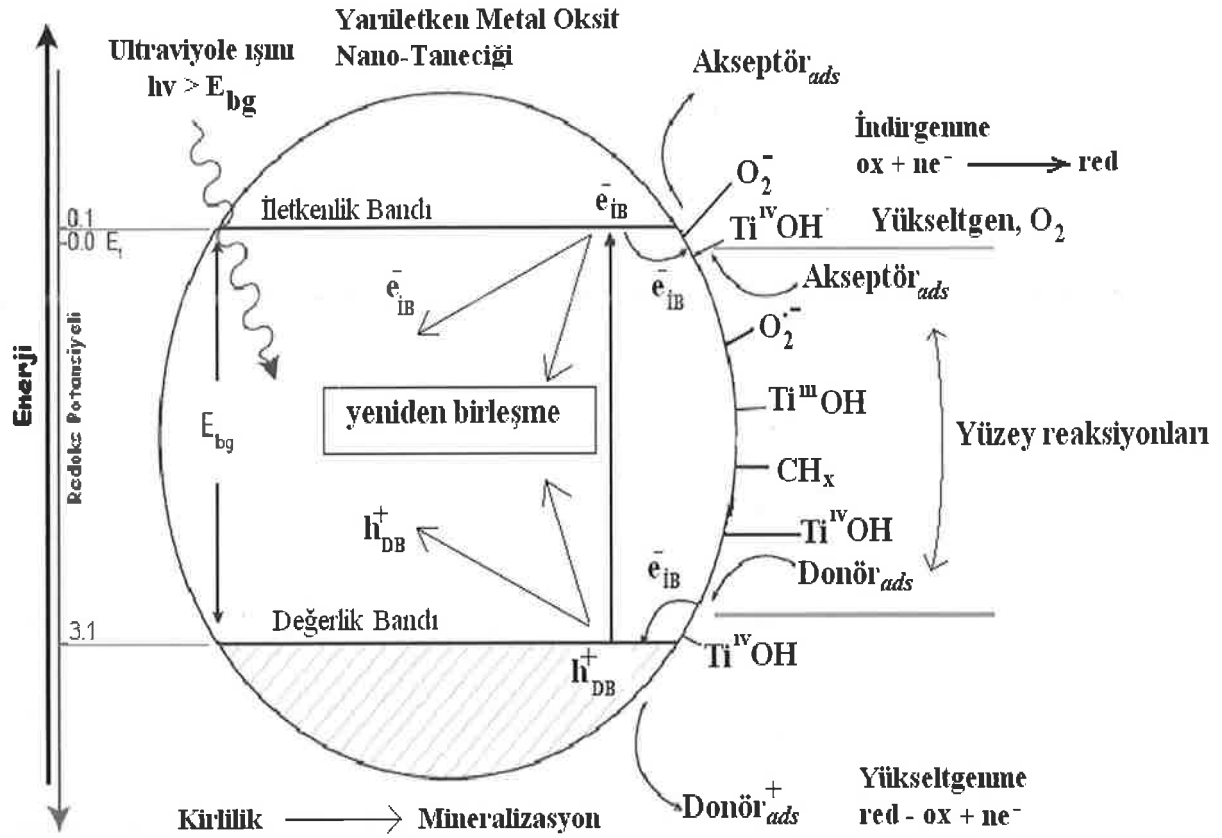
Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar, redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Fox ve Dulay,1993).



Uyarılan elektronlar indirgen olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen olarak davranırlar. Yarı iletkenin elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucunda oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden fazladır (Linsebigler vd., 1995). Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilir. Buna göre, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir (Herrman,1999);

- i. Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- ii. Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- iii. Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- iv. Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlar, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder. Yarı iletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektronun değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını yeniden doldurması gibi reaksiyonlar Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar (Sayılkan,2007)

2.3.1. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler

Fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı fotokatalitik hız olarak tanımlanır. Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikülün boyutu, kristalin boyutu ve kristalin türü, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışınlama süresi ve ışın şiddeti, ortamın sıcaklığı, çözültideki boya derişimi, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Çakıroğlu,2011).

Yüzey alanının ve partikül boyutunun etkisi; Tanecik boyutu küçük olan yarı iletkenler için iletkenlik bant enerji seviyesi normalden daha yüksek değere ulaşır ve değerlik bant seviyesi değişmeden kalır. Bu sebeple, tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak büyür ve yarı iletken üzerine düşen ışığın çok az kısmı absorplanabilir. Sonuç olarak yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece az olur. Tanecik boyutunun çok azalmasının da, fotokatalitik aktivitenin her zaman artacağı

anlamına gelmediği yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür. (Almquist ve Biswas, 2002).

Metal iyonu ilavesi; Fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletken, bir başka faz ile temas ettiği anda, yarı iletken içerisinde yeniden bir yük dağılımı meydana gelmektedir. Hareketli yük taşıyıcıları yarı iletken ile temas ettiği faz arasında transferi sırasında, yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine ve tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Sonuçta, bantlar yukarı yüzeye veya aşağı yüzeye doğru yaklaşabilmektedirler (Çakıroğlu,2011). Metal derişimi de fotokatalitik aktivitede etkilidir. Yapılan çalışmalarda, yüksek derişimde metal iyonu ilave edildiği durumda, yarı iletken yüzeyindeki aktif bölgelerin azalmasına ve fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olabileceğini belirtmişlerdir (Sayılkan, Asiltürk, Tatar vd., 2007). Uygun derişimlerde metal veya iyon ilave edilmesi avantaj sağlamaktadır. Bunlardan en önemlisi yarı iletkenin ışık absorpsiyon spektrumunu ultraviyole bölgeden, geniş aralıkta görünür bölgeye (>400 nm) yaymasını sağlamasıdır. (Sayılkan, 2007).

Işık şiddetinin etkisi; Katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınlandığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın şiddeti ile ışınlandırıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artar (Sayılkan, 2007). Işın şiddeti daha da artırıldığında, etki düşük ışın şiddeti ile nerdeyse aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Işın kaynağı olarak eğer ultraviyole ışın yerine, doğrudan güneş ışınları kullanılırsa, fotokatalitik parçalanma hızının başlangıçta arttığı belirli bir süre sonunda ise sabit kaldığı gözlemlenmiştir (Almquist ve Biswas, 2002).

Su moleküllerinin etkisi; su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşime girmesinin ardından yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile oluşan boşluklara, $\cdot\text{OH}$ radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır. Daha sonra yarı iletken yüzeyine adsorplanan kirlilik moleküllerinin parçalanma tepkimesi gerçekleşir. Su moleküllerinin olmadığı bir reaksiyon ortamında, $\cdot\text{OH}$ veya peroksit radikallerinin oluşumu gerçekleşmez. Bunun sebeple fotokataliz tepkimesi önemli ölçüde yavaşlar (Sayılkan, 2007).

Fotokatalizör miktarının etkisi; yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve fazla yarı iletken kullanımını azaltmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir.

Fakat fotokatalizörün miktarı ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan ilişkilidir (Sayılkan, Asiltürk, Tatar vd., 2007). Maksimum fotokatalizör miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, tanecik boyutuna göre, yüzey alanına göre değişiklik göstermektedir. Genellikle, katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da buna bağlı olarak artmaktadır (Sayılkan, 2007).

Başlangıç kirlilik derişiminin etkisi; Yarı iletkenin aktivitesi, ortamda bulunan kirliliğin miktarına bağlıdır. Genellikle kirlilik derişimindeki artış kirliliğin parçalanma hızını artırırken, belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir (Sayılkan, 2007).

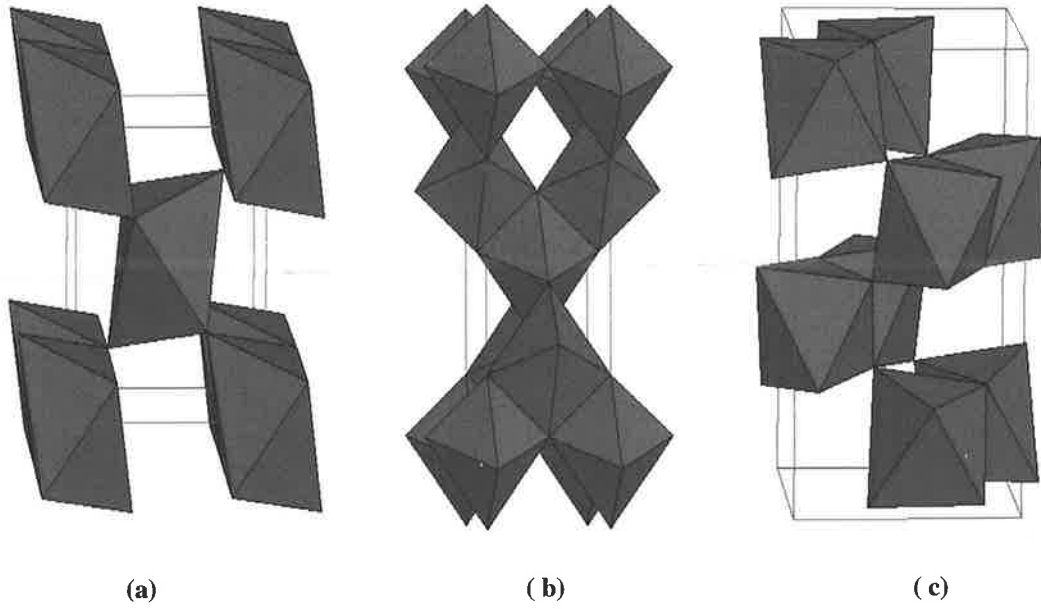
2.3.2. TiO₂ özellikleri

Titanyum yerkabuğunda en çok bulunan dokuzuncu metaldir. Beyaz renk verici madde olarak boyar madde, plastik, kâğıt, mürekkep, kauçuk, sentetik fiberler, seramikler, gıda maddeleri, kozmetik sanayinde ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Richter 2008).

Yüksek foto iletkenliği, hazır olarak temin edilebilmesi, düşük fiyatı ve yüksek oksitleyebilme özelliklerinden dolayı TiO₂, foto elektrokimyasal araştırmalarda en çok kullanılan yarı iletkenidir.

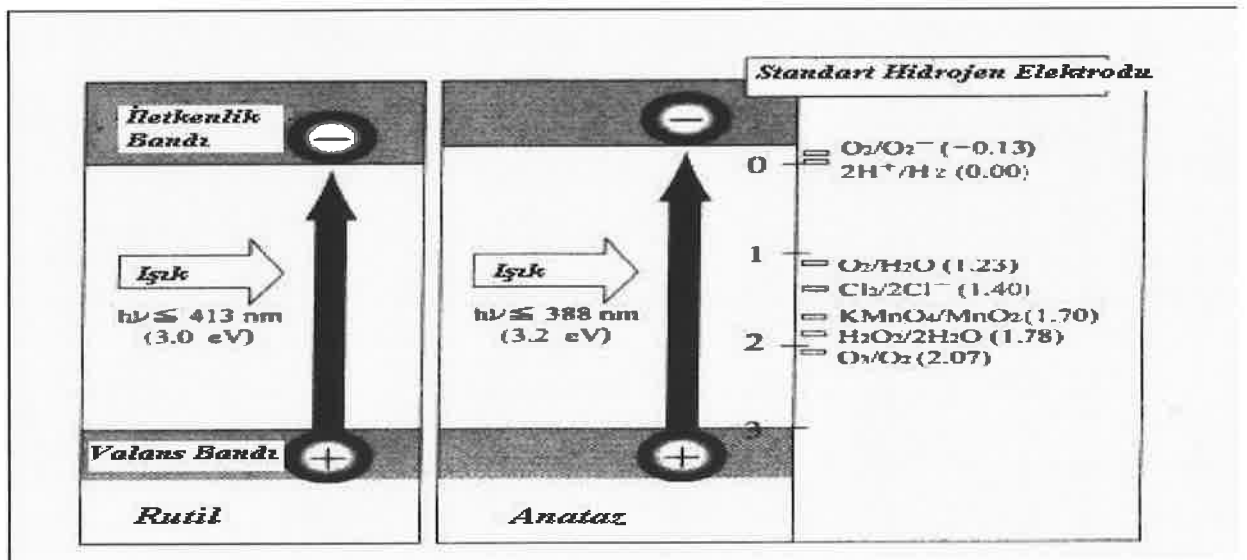
1972 yılında Fujishima ve arkadaşları TiO₂'in fotokatalitik özelliklerini keşfetmişlerdir. TiO₂'in yüzeyi ışınlandığında su hidrolizi meydana gelmektedir bu olay Honda-Fujishima etkisi olarak adlandırılmaktadır. Kontamine olmuş su ve havadaki organik bileşenleri uzaklaştırmak ve organik bileşenlerin kısmi oksidasyonunu sağlamak amacıyla birçok araştırma yapılmıştır. (Hsu ve Sheu, 2004; Watthanaarun ve diğer., 1995).

Titanyum dioksit; anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir, Şekil 2.11.'de verilmiştir. Üç yapıda aynı kimyasal formülü (TiO₂) kullanılarak tanımlanır. Sadece anataz formundaki titanyum dioksit yapısı kabul edilebilir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğundan katalizör olarak, çevre dostu fotokatalitik ince film uygulamalarında son yıllarda yapılan çalışmalarda anataz fazlı TiO₂ kullanılmaktadır.

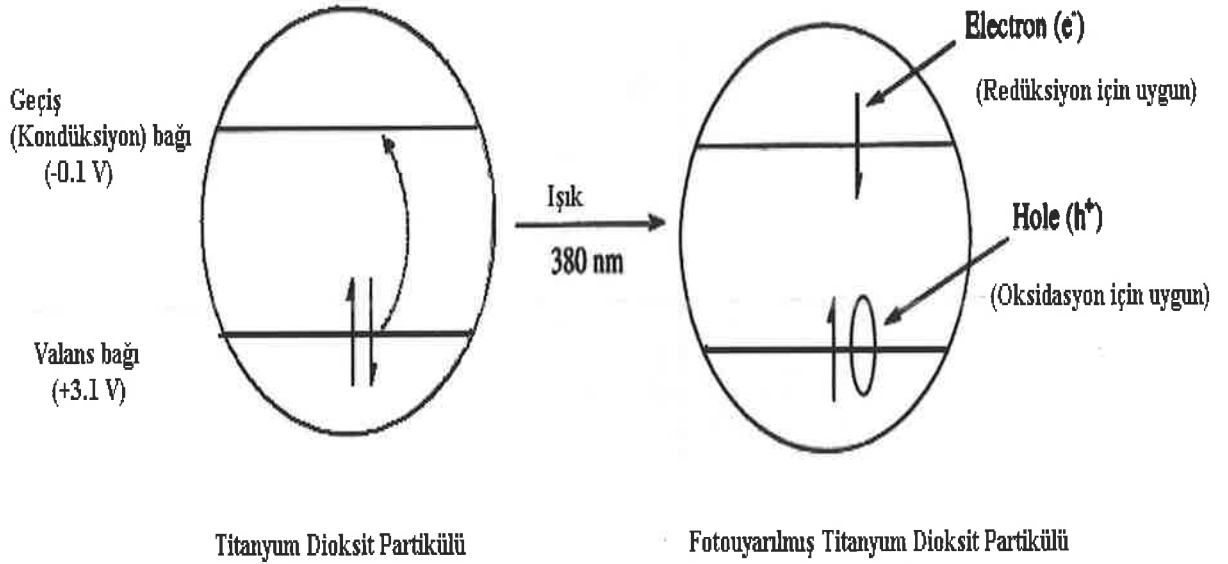


Şekil 2.11. TiO_2 kristal formları (a) rutil, (b) anataz ve (c) brookit (Özyıldız,2006)

Aktif oksidasyon gücüne sahip faz (anataz) ile inaktif faz (rutil)'in karıştırılmasıyla anataz ve rutil fazdan daha yüksek aktiviteye sahip bir katalizör meydana gelir. Bant enerji yapılarındaki farklılıklar anataz formunun rutil fazdan daha foto aktif olmasını sağlar. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi $3,2\text{eV}$ 'dur. 388nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplama yeteneğine sahiptir (Fujishima vd., 1999). Şekil 2.12'de anataz ve rutil fazın valans bant enerjileri verilmiştir.



Şekil 2.12. Anataz ve rutil fazın valans bant enerjileri (Saygı,2010)



Şekil 2.13. Titanyumdioksit'in foto uyarılması (Fujishima vd., 1999)

Titanyumdioksitin foto uyarılması için 380 nanometreden daha küçük ışık dalga boyları gerekir. Titanyumdioksit tarafından fotonun absorpsiyonunda bir elektron, elektron boşluk çifti gibi davranır ve kondüksiyon bandına yükseltgenir. Kondüksiyon bant seçimi redüksiyon için uygun olup valans bant boşluğu oksidasyon için uygundur. Titanyumdioksitin karakteristik özelliklerinden biri de boşlukların oksidasyon güçlerinin uyarılan elektronların redükleme güçlerinden fazla olmasıdır (Fujishima vd,1999). Şekil 2.13'de Titanyumdioksitin foto uyarılması şematik olarak verilmiştir. Sulu ortamda titanyumdioksit yüzeyi tamamen hidroksitlenir ve foto uyarılma ile adsorplanmış bir durumda $\cdot\text{OH}$ radikallerini üretir. $\cdot\text{OH}$ radikalleri başlangıçta serbest radikaller oluştur daha sonra organik bileşiklerle reaksiyona girerler. Ortamda moleküler oksijen olduğunda paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler. Kısa sürede içerisindeki organik bileşikleri tamamen parçalanmasını sağlarlar ve CO_2 ve H_2O 'ya çevirirler (Fujishima vd., 1999).

2.3.3. TiO_2 kullanım alanları

TiO_2 fotokatalitik kullanım amaçlı sentezlenir ve toz, polar veya apolar çözelti ortamında elde edilmiş şeffaf sol veya ince film şeklinde kullanılmaktadır. Toz halde bulunan TiO_2 fotokatalitik aktiviteyi gerçekleştirdikten sonra ortamdan süzülerek uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu işlem oldukça zordur. Çünkü fotokataliz ortamına bağlı

olarak TiO_2 partikülleri disperse olmaktadır ve tanecik boyutu çok küçük olduğundan süzme veya santrifüj ile ayırma işlemi zorlaşmaktadır. Katalizör ortamdan süzme işlemi ile ayrılrsa dahi kütleinde meydana gelen kayıplar aktivite üzerinde olumsuz etkiye neden olmaktadır.

TiO_2 sol olarak kullanıldığında, uygun bir disperse edici ajan bulunması veya uygun şekilde sentezlenmesi gerekmektedir. TiO_2 partiküllerinin tamamen ortamda şeffaf bir şekilde dağılması aktiviteyi artıracaktır. Fotokatalitik aktivite sonunda TiO_2 partiküllerini ortamdan tamamen uzaklaştırmak mümkün değildir.

Son yıllarda yapılan tüm çalışmalar "fotokatalitik ince filmler" üzerine yoğunlaşmıştır ve TiO_2 'in ince film olarak kullanılmasını için önce şeffaf solünün hazırlanması gerekmektedir. Sol oluştuktan sonra TiO_2 partiküllerinin karalı olması ve yüzeyde tutunması için değişik katkı maddeleri kullanılır. Yüzey aktivitesinin maksimum seviyede olması için TiO_2 partiküllerinin homojen bir şekilde en üst tabakada yer alması gerekmektedir. Bunun sebeple uygun ve dikkatli ısıtma veya yüzeye ışın gönderme gibi özel işlemler uygulanarak elde edilmeleri mümkün olmaktadır. Bu şekilde hazırlanan nanotüpler fotokatalitik aktivite sonunda isteğe bağlı olarak buldukları ortamdan kolayca uzaklaştırılabildikleri ve kazandırılmış olan fotokatalitik aktivite kaybolmadığı için en fazla tercih edilen kullanım şeklidir. TiO_2 'nin genel olarak kullanıldığı alanlardan bazıları;

Titanyumdioksit fotokatalizörler bakterilerin yok edilmesinde kullanılmaktadır. Bu özelliği nedeniyle bakteri ve mikroplardan kendi kendini temizleme özelliğine sahip "antibakteriyel yüzeyler" hazırlanabilmektedir. Yapılan çalışmalarda TiO_2 kaplı olmayan yüzeyin belirli bir süre ışınlanmasından sonra, bakterilerin sadece %50'si yok olmuş fakat TiO_2 kaplı yüzeyde bakterilerin tamamen yok olmuştur. TiO_2 kaplı yüzeylerde, bakterilerin yok olma hızının, büyüme hızından fazla olduğu görülmektedir. Kaplanmış yüzeyler, sağlık koşullarını iyileştirmek için okullarda, evlerde, hastanelerde, mutfak, banyo ve yer döşemelerinde kullanılabilir.

TiO_2 , boya endüstrisinde yüksek kırılma indeksine sahip olması nedeniyle mat boyaların elde edilmesini sağlar. Bu boyalar, korunması gereken birçok yüzeyin boyanmasında kullanılmaktadır. Otomobillerin dış yüzey boyalarında, plastik aksamalarında TiO_2 bulunmaktadır. Kullanılan TiO_2 nano boyutta ise, boyanın performansı daha da artar ve daha farklı özellikler kazanmaktadır. Örneğin boya

içerisindeki çözücülerin azalması sağlanarak çevre için daha az zararlı boyalar elde edilebilmektedir (Sayılkan, 2007).

TiO₂'in koku giderme etkisi bulunmaktadır. •OH radikalleri, uçucu organik bileşiklerin (VOC) moleküler bağlarını parçalamaktadır ve dolayısıyla büyük molekülü organik gazlar insanlar için zararlı olmayan tek molekülü gaz formlarına dönüşür. Bu da kirli havanın temizlenmesini sağlar. Atmosferdeki sigara kokusu, formaldehit, azot dioksit, benzin ve bulunan birçok hidrokarbon moleküllerinin bu şekilde parçalanması sağlanır.

TiO₂ içeren hava temizleyiciler duman ve kir, bakteri, virüs ve zararlı gazların oluşumunu engellemektedir. Aynı zamanda havada bulunan serbest haldeki bakterilerin yakalanmasını da sağlamaktadır. Atmosferdeki kloroflorokarbonlar, sera gazları, azot ve sülfür bileşikleri güneş ışınlarının da etkisiyle, zararsız türlere dönüşürler. Bu etkinin daha da arttırılabilmesi için tünel lambaları, evlerde, sigara içme odalarında kullanılan lambaların TiO₂ ile kaplanması çalışması başlatılmıştır.

TiO₂ fotokatalizörler, UV ışını ile yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarıyla, organik kirlilikleri karbondioksit ve su gibi zararsız ürünlere dönüştürür. Bu şekilde zararlı olan organik bileşikler, öldürücü bakteriler ve bazı virüsler atık sulardan uzaklaştırılmış olur.

2.3.4. Sol jel yöntemi

Fotokatalitik TiO₂'nin sentez yöntemlerinden biri olan sol- jel yöntemi ince film kaplama yöntemlerinden biridir. Son 30 – 40 yıldır sol-jel yöntemi üzerinde yaygın olarak çalışmalar yapılmaktadır. Organik-inorganik polimer malzemeler, başarılı ticari uygulamalarıyla 1950 yılından beri bu üretim teknolojisinin önemli bir parçası haline gelmiştir. (Mert, 2006). Sol- jel yöntemi, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerir ve bu solüsyon kullanarak jel bir yapı elde edildiği için Sol-Jel yöntemi adı verilmiştir. Bu yöntem, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklara gereksinim duymaktadır ve özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır (Türhan, 2000). Şekil 2.4.'de sol jel üretimi sırasında oluşan basamaklar şematik olarak verilmiştir.

Kaplama işleminin temeli alkollü çözelti içindeki metal bileşiklerinin hidrolizine dayanmaktadır. Kaplanacak yüzey kaplama çözeltisiyle temas ederek metal bileşikleri hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucu oksitlerine dönüşür. İyi bir jel

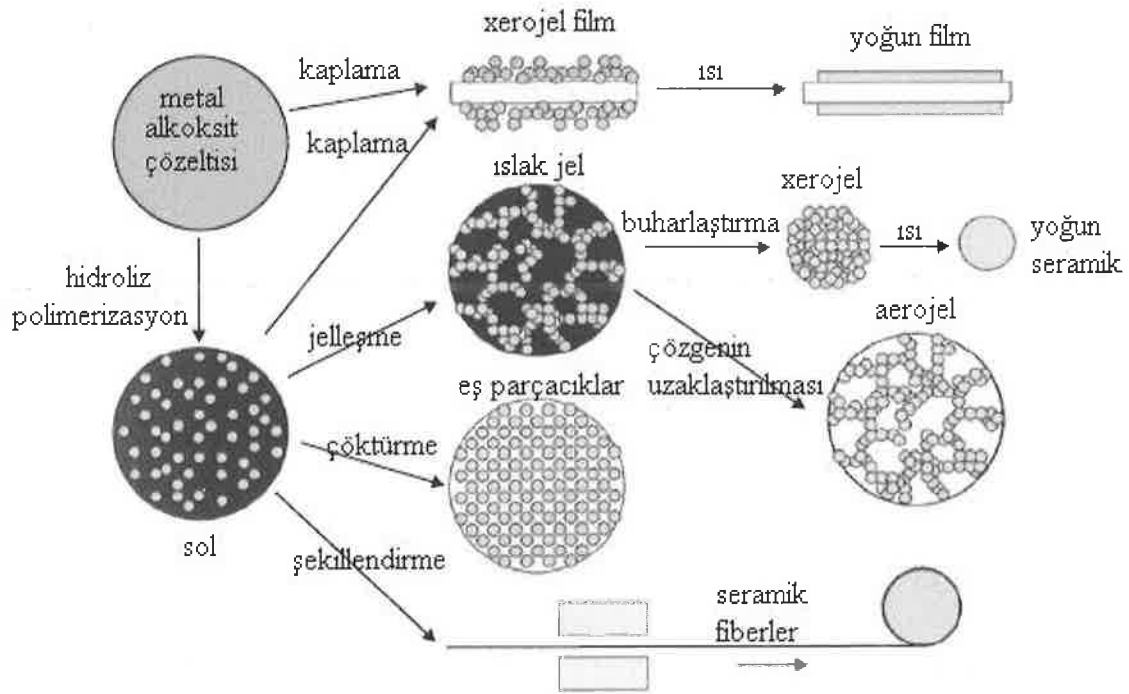
oluşması için hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonlarının hızı çözeltinin kristalleşme hızından daha yüksek olmalıdır. Bu şekilde iyi bir jel ve şeffaf bir kaplama elde edilebilir. Kaplanacak yüzeyin çözeltiyle birlikte iyi bir şekilde ıslatılması kaplama kalitesi açısından önemlidir. Bu nedenle genellikle çözücü olarak alkol ve türevleri tercih edilir. Hidroliz reaksiyonu için gerekli su istenen hidroliz hızına bağlı olarak daha önceden kaplama çözeltisine ilave edilir. Kaplama çözeltisi su ilave edilmeden önce birkaç ay aktif olarak muhafaza edilebilir (Çakıroğlu,2011).

Sol-jel yönteminin avantajları;

- Yüksek sıcaklık ve vakum gerektirmez.
- Gerekli alet ve makine çok basittir.
- Hazırlanan ortamla etkileşmede bulunmaz.
- Saf kaplama elde edilebilir.
- Kaplanan malzemenin her yerinde kaplama maddesinin kalınlığı aynıdır.
- Elde edilen film homojendir.
- Kaplanan filmin yüzey alanı, boşluklu yapının istenen boyutu istenilen şekilde ayarlanabilir.
- Süreç kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir.
- Gözenekli yapı oluşur. (%0 ile %65)
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.

Sol-jel yönteminin dezavantajları;

- Kullanılan bazı kimyasallar sağlığa zararlı olabilir.
- Malzeme maliyetleri fazladır.
- Özellikle tabakalı filmlerin hazırlanması uzun zaman alır.
- Oluşturulan filmlerde karbon çökeltisi içerir.
- İşlemler sırasında solüsyon kaybı fazladır.
- Çözeltinin ömrü kısadır.



Şekil 2.14. Sol – Jel üretimi sırasında gözlemlenen basamaklar (Bardakçı, 2007)

2.4. Fenol Giderimi İçin Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Literatürde fenol ve türevlerinin giderimi ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır.

Altıkat (2012), tarafından yapılan çalışmada 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2-nitrofenol ve 2,4-dinitrofenolün ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi incelenmiştir. Çalışmada ilk olarak kirleticilerin H_2O_2 ile oksidasyonu incelenmiş fakat prosesin sonuç vermediği ortaya çıkmıştır. 30 dakikalık reaksiyon sonucunda %4,2 KOİ giderimi, %40,4 2-KF giderimi ve %1,22 TOK giderimi elde edilmiştir. Fenton ve Fentonbenzeri ile yapılan çalışmalarda ise Fenton prosesi için %58,20-78,29 KOİ, %52,65-63,11 TOK ve %90-100 aralığında toksisite giderim verimi elde edilmiştir. Fentonbenzeri prosesi için %56,48-73,19 KOİ, %38,22-58,23 TOK ve %85-100 toksisite giderimi elde edilmiştir. UV ile yapılan oksidasyon çalışmalarında 2-KF'ün 30 dakika oksidasyon sonucunda %50,83 2-KF giderimi, %12,21 KOİ ve %4,27 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında UV ile oksidasyon çalışmalarının toksisite gideriminde etkili olmadığı görülmüştür. Aynı şekilde 2,4-DKF 2-NF ve 2,4-DNF'ün UV ile oksidasyonu sonucunda yeterli verim elde edilememiştir. TiO_2 ile yapılan fotokatalitik oksidasyon çalışmaları sonucunda 2-KF için 0,5 g/L TiO_2

varlığında 60 dakikalık reaksiyon sonucunda %80,79 giderim verimi elde edilmiştir. KOİ için %23,60, TOK için %10,87 verim elde edilmiştir. 2,4-DKF için %75,14, KOİ için %17,53, TOK için %9,49 verim elde edilmiştir. 2-NF için %85,43, KOİ için %24,16, TOK için %11,03 verim elde edilmiştir. 2,4-DNF için %79,07, KOİ için %10,06, TOK için %5,53 verim elde edilmiştir. O₃ ile yapılan oksidasyon çalışmalarında farklı pH değerlerinde çalışılmış ve 2-KF için 30 dakikalık reaksiyon sonucunda pH 11 de %100 verime ulaşılmıştır. KOİ için %43,08 ve TOK için %18,88 verim elde edilmiştir. TiO₂ katalizörü ile birlikte yapılan O₃ oksidasyonu prosesinde ise 30 dakikalık reaksiyon sonucunda 2-KF %87,51, KOİ %32,39 ve TOK için %20,22 verim elde edilmiştir.

Çatalkaya ve ark. (2004), tarafından yapılan çalışmada fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile fenolün parçalanması ve mineralizasyonu incelenmiştir. Direkt UV ile gerçekleştirilen proste 100 mg/L fenolün 300 dakikalık reaksiyon sonucunda %22 oranında giderildiği görülmüştür. UV/H₂O₂ prosesi 100 mg/L fenol konsantrasyonunda farklı pH aralıklarında gerçekleştirilmiştir. pH 3 için %30, pH 7 için %22, pH 11 için %5 olduğu görülmüştür. Farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarının fenolün giderimine etkisi incelenmiş konsantrasyonun artması belli bir noktaya kadar verimi arttırdığı daha sonra daha sonra ise düşmeye başladığı görülmüştür. 100 mg/L fenolün 300 dakikalık reaksiyon sonucunda giderim veriminin %97,1 olduğu görülmüştür. Uygulanan foto-fenton prosesinde 100 mg/L fenolün 300 dakikalık reaksiyonu sonucunda %10 giderim olduğu görülmüştür. UV/H₂O₂/Fe⁺² prosesinde 100 mg/L fenol, 500 mg/L H₂O₂, ve 7,5 mg/L Fe⁺² varlığında 150 saniye sonucunda %99 fenol giderimi gerçekleşmiştir. UV/H₂O₂/Fe⁺³ prosesinde 100 mg/L fenol, 500 mg/L H₂O₂, ve 7,5 mg/L Fe⁺³ varlığında %86,5 fenol giderimi gerçekleştirilmiştir. Fenol mineralizasyonu çalışmalarında ise yalnız UV ile oksidasyon çalışması sonucunda %2 TOC, UV/H₂O₂ prosesi ile 300 dakika sonucunda %10 TOC giderimi elde edilmiştir. 1,25 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda %52 TOC, 7,5 mg/L Fe⁺² konsantrasyonunda %97 TOC giderim verimi elde edilmiştir.

Çatalkaya ve ark. (2007), tarafından yapılan çalışmada fenol giderimi için UV/TiO₂ prosesi uygulanmış 60 dakikalık reaksiyon sonucunda pH 3 için %31,6 TOC ve %55 toksisite giderimi, pH 7 için %30,1 TOC ve %78,3 toksisite giderimi, pH 11 için %39,6 TOC %68,9 toksisite giderim verimi elde edilmiştir. UV'nin tek başına 60 dakikalık oksidasyonu sonucunda %31,6 TOC ve %63,7 toksisite verimi elde edilmiştir.

Demirel (2010), tarafından yapılan çalışmada 2-klorofenol, 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,6-triklorofenolün ileri oksidasyon yöntemleri ile parçalanması incelenmiştir. Çalışma kapsamında uygulanan ıslak hava oksidasyonu prosesinde 2-klorofenol için farklı sıcaklıklarda oksidasyon verimi ve TOC giderimlerine bakılmış en iyi verim 200 °C sıcaklıkta 60 dakika sonunda gerçekleşmiştir. 2- klorofenol için %50 oksidasyon verimi, %30 TOC giderimi sağlanmıştır.4-klorofenol için oksidasyon ve TOC verimleri sırasıyla %40 ve %37 olduğu görülmüştür. 2,4-diklorofenol için oksidasyon verimi %60, TOC giderimi %30 olduğu görülmüştür. Proses daha sonra 20 bar Oksijen basıncı altında devam edilmiş 2-klorofenol için %80 oksidasyon verimi, %50 TOC giderimi sağlanmıştır. 4-klorofenol için oksidasyon ve TOC verimleri sırasıyla %80 ve %50, 2,4-diklorofenol için %84 ve %55, 2,4,6 triklorofenol için %90 ve %75 olduğu görülmüştür. Hidrojen peroksit varlığında yapılan çalışmalarda 2-klorofenol için oksidasyon verimi %98, TOC giderimi %85, 4-klorofenol için 150 °C ve 200 °C'de %100 oksidasyon verimi ve TOC giderimi sağlanmıştır. 2,4-diklorofenol için %100 oksidasyon verimi %93 TOC giderimi sağlanmıştır. 2,4,6-triklorofenol için 150 °C ve 200 °C'de %100 oksidasyon verimi ve TOC giderimi sağlanmıştır. Elektro-fenton yöntemi uygulanan proseste 2-klorofenol, 4-klorofenol, 2,4-klorofenol, 2,4,6-triklorofenol 100mA ve 200 mA olarak iki farklı akımda gerçekleştirilmiştir. İki akımda da %100 oksidasyon verimi sağlanmıştır. Çalışmalar sonucu tamamen parçalandıkları görülmüştür. Klorofenollerin tümü için en yüksek oksidasyon verimine en kısa sürede ulaşan prosesin elektro-fenton prosesi olduğu tespit edilmiştir.

Tepe ve ark. (2012), fenol içeren sentetik atık suların ileri oksidasyon yöntemlerinden fenton prosesi ile arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Belli derişimlerde fenol içeren çözeltilerin pH'ları 1N H₂SO₄ ve NaOH ile istenilen değere ayarlanmış sonra FeSO₄·7H₂O ile H₂O₂ ilave edilmiştir. Deneyler esnasında FeSO₄ konsantrasyonu 50 mg/L ve H₂O₂ konsantrasyonu 1 mL olacak şekilde sabit tutulmuştur. 90 dk reaksiyon sonunda maksimum fenol giderimi pH 3' de %94 olarak elde edilmiştir. FeSO₄ dozajının fenol ve KOİ giderim verimine olan etkisi incelenmiş optimum FeSO₄ konsantrasyonun pH 3'te ve 1 mL H₂O₂dozajında 50 mg/L FeSO₄ olarak tespit edilmiştir. Optimum H₂O₂ konsantrasyonu 1ml/100 ml olarak belirlenmiştir. Optimum şartların sağlanmasıyla %94 oranında fenol giderim verimi elde edilmiştir.

Bektaş ve ark., tarafından yapılan çalışmada katalizör varlığında sulu fenol çözeltisinin O₂ ile reaksiyonu için gereken optimum koşullar belirlenmiştir. Katalizör olarak bakır kromit kullanılmıştır. Sulu çözeltideki fenolün değişimi ıslak hava oksidasyonu damlamalı reaktörde farklı reaksiyon şartları altında incelenmiştir. Fenol dönüşümünün 110 °C'de %23, diğer sıcaklıklarda %40 civarında olduğu görülmektedir. Sabit basınçta dönüşümün sıcaklık ile arttığı görülmüştür. Daha sonra yapılan deneylerde sabit basınç ve sıcaklıkta oksijenin debisi değiştirilmiştir. Sonuçlara göre oksijen debisi arttıkça dönüşümün arttığı görülmüştür. Yüksek dönüşüm için yüksek oksijen debisinin olması gerektiğini göstermektedir. Boşluk hızı değişiminin fenolün dönüşümüne olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında boşluk hızının 83857.4 g kat. s/mol (sıvı debisi 1.5 ml/dk.) olduğu durumda dönüşümün düşük, diğer değerlerde ise birbirine yakın olduğu görülmektedir. Deney sisteminde sabit katalizör yüklemesinde sıvı debisi 0.5-1 ml/dak. arasında olması gerektiği görülmüştür. Sonraki aşamada diğer parametreler sabit tutularak fenolün başlangıç konsantrasyonu değiştirilmiştir. En yüksek dönüşüm en düşük başlangıç konsantrasyonunda elde edilmiştir. Değiştirilen diğer bir parametre ise basınç olmuştur. 4 ve 5 bar basınçta yapılan deneylerde 5 bar basınçtaki dönüşümün 4 bar basınçtakine göre az bir farkla yüksek olduğu görülmüştür.

Harmankaya ve ark. (1995), sulu çözeltide fenolün katalitik oksidasyonunu araştırmışlardır. Taşıyıcılı bir çinko oksit, bakır oksit katalizörü üzerinde fenolün oksidasyonu incelenmiştir ve her iki katalizör fenol derişimine göre birinci mertebeden davranış gösteren bir başlangıç periyodu ile bir kararlı hal aktivite rejimi içerdiği gözlenmiştir. Katalizör derişimi arttıkça hızın azaldığı görülmüştür. Böylece reaksiyonun heterojen-homojen bir serbest radikal mekanizması içerdiğini destekler nitelikte olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç hızı ve kararlı hal aktivite rejimleri için hız sabitleri k_1 ve k_2 hesaplanmış ve R, kJ/mol K cinsinden olmak üzere sırası ile $k_1=1.3*10^{10} e^{-93/RT}$ ve $k_2=2.0*10^{-4} e^{-47/RT}$ olarak bulunmuştur.

Alapi ve Dombi (2007), tarafından yapılan çalışmada oksijen veya azot ile doyurulmuş çözeltilerdeki fenol ve benzeri ürünlerin UV ve UV/VUV (254/185nm) ile fotolizi incelenmiştir. Fenolün başlangıçtaki parçalanma oranı UV/VUV ışınlamasında UV'ye kıyasla daha fazla olmuş, fakat fenolün başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla büyük oranda azalmıştır. Sonuçlara bakıldığında, oksijen ile doyurulmuş UV ve UV/VUV ışınlama çözeltisinin her ikisi için de fenolün parçalanma verimi yaklaşık

%30 oranında olduğu görülmüştür. Fenollü çözeltiliye metanolün eklenmesi ile fenolün parçalanma verimi %60-70 oranında azaldığı görülmüştür. Ara ürün olarak oluşan 1,2 ve 1,4 dihidroksibenzenin giderimi her iki ışınlamada da %30 olarak elde edilmiştir.

Chaliha and Bhattacharyya (2008) tarafından yapılan çalışmada fenol türevlerinin katalitik ıslak oksidasyonla gideriminin incelenmiştir. Yapılan çalışmada hidrojen peroksit varlığında ve hidrojen peroksit olmaksızın MCM41 ile birleştirilmiş ve Mn(II) katalizörü kullanılmıştır. Katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için XRD ve FT-IR ölçümleri yapılmıştır ve bunun yanı sıra MCM41 içine nüfuz eden Mn(II) miktarının belirlenmesi amacıyla atomik adsorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Materyaller kullanılmadan önce 500 °C' de 5 saat boyunca yakılmıştır. Yüksek basınçlı tam karışimli reaktörde oksidasyon işlemi 80 °C' de ve farklı reaksiyon şartları altında gerçekleştirilmiştir. Mn (II)-MCM41 direkt sentezinden elde edilen oksidasyon verimleri 5 saatlik reaksiyon sonucunda H₂O₂ molar oranı; 1:1 iken 2-klorofenol için %90,3, 2,4-diklorofenol için %55,1, 2,4,6-triklorofenol için %50,8 oksidasyon verimi elde edilmiştir. H₂O₂ olmaksızın ise aynı reaksiyon şartlarında 2-klorofenol için %85,6, 2,4-diklorofenol için %60,6 ve 2,4,6-triklorofenol için %60,2 oksidasyon verimi elde edilmiştir. Aynı reaksiyon şartlarında doyurulmuş Mn(II)-MCM41 için H₂O₂ varlığında 2-klorofenol için oksidasyon verimi %90,3, 2,4-diklorofenol için %78 ve 2,4,6-triklorofenol için %75 olduğu görülmüştür. H₂O₂ olmaksızın oksidasyon verimlerinin sırasıyla %91,1, %85 ve %79,7 olarak değiştiği görülmüştür. Oksidasyon reaksiyonu birinci derece kinetiğe uymaktadır.

Agboola vd. (2005), tarafından yapılan çalışmada monomerik ve agregat kobalt tetra sülfo ftalosiyenin (CoTSPc) katalizör kullanılarak 2-klorofenol ve 2,4,5-triklorofenolün hidrojen peroksit oksidasyonu incelenmiştir. Çalışmada CoTSPc katalizör kullanılarak gerçekleşen oksidasyon sırasında çözücü şartlarındaki değişimlere bağlı olarak klorofenollerin farklı oksidasyon ürünleri oluşturdukları ortaya çıkmıştır. Su/metanol şartlarında oksidasyon ürünleri fenol ve hidrokinondur, fosfat tampon çözeltilerinde ise oksidasyon ürünü benzokinondur. CoTSPc'nin aksine diğer çalışılan MTSPc (tetra sülfo metalo ftalosiyenin) kompleksleri (AlTSPc, CuTSPc ve NiTSPc) mevcut şartlar altında klorofenollerin oksidasyonu üzerinde bir katalitik etki göstermemişlerdir. Böylelikle klorofenolün katalizör verimi üzerine merkezi metal iyonunun etkisi ispatlanmıştır.

Özbelge vd., (2002), tarafından yapılan çalışmada kauçuk ve tekstil endüstrisi atıksularından fenol bileşiklerinin arıtımı araştırılmıştır. Çalışmada fiziko-kimyasal yöntemler ile fenolün koagülasyonu için farklı tipte koagülantlar kullanılmış ve en yüksek verimi 765 mg/L fenolik bileşik içeren besleme atıksuyundan %95 oranında elde etmişlerdir.

Yener ve Aksu (1999), tarafından yapılan çalışmada aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur üzerine fenol ve fenol türevlerinin adsorpsiyonunda, 500 mg/L fenol konsantrasyonunda aktif karbon ile %25 ve aktif çamur ile %21 verim elde edilebilmiştir. 25 mg/L fenol için dahi en yüksek verimi %76 olarak tespit etmişlerdir.

Benoit ve ark. (1998), tarafından yapılan çalışmada 4-monoklorofenol ve 2,4-diklorofenolün Fungal mycelium üzerine biyosorpsiyonu araştırılmıştır ve biyodegradasyon ile fizikokimyasal etkileşimler arasındaki fark belirlenmiştir. 7 günlük çalışma sonucunda elde edilen biyolojik birikim ve biyolojik parçalanmadan dolayı %60, fizikokimyasal sorpsiyon ile %40 oranında 4- MCP'nin alındığı görülmüştür. Fungus *Emericella nidulans* ile 2,4-DCP'nin biyolojik alımı 4-MCP'ye göre daha düşüktür. Bu durumun 2,4-DCP'nin yüksek toksisitesinden dolayı oluşabileceği belirtilmiştir.

Swapna ve ark. (2002), tarafından yapılan çalışmada fenolün ve diğer fenolik bileşenlerin anoksik ortamda denitrifikasyon yapan bakteri kültürleri ile giderimini incelemişlerdir. *Alcaligenes faecalis* ve *Enterobacter species* karışık kültürler ile çalışmışlardır. Fenolün (>600mg/l) yüksek konsantrasyonlarının dahi gideriminde etkili olduğu belirtilmiştir. Fenol giderimi boyunca p-Hydroxybenzoic acid, ara ürün olarak belirlenmiştir. Tanımlanan kültür 3 yıldan daha fazla fenol giderme yeteneğine sahiptir. Bu nedenle fenol içeren endüstriyel atık suların anoksik arıtım uygulamaları için uygun olduğunu ortaya koymuşlardır.

Ghaly vd. (2001), tarafından yapılan bir çalışmada 4-klorofenolün farklı ileri oksidasyon prosesleriyle parçalanması incelenmiştir. Yürütülen çalışmada UV/H₂O₂ prosesinin direk fotolizle kıyaslaması yapılmış, oldukça yüksek verimler elde edildiği gözlenmiştir. 4-klorofenolün parçalanmasından sorumlu olan türün H₂O₂'in direkt fotolizi sonucu oluşan [•]OH radikalleri olduğu sonucuna varılmıştır.

Benitez vd. (2000), tarafından yapılan bir çalışmada 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,6-triklorofenol ve 2,3,4,6-tetraklorofenol'ün farklı ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak parçalanması incelenmiştir. H₂O₂/UV prosesinin kullanıldığı 30

dakikalık reaksiyon sonunda %74 oranında 2,4-diklorofenol giderimi elde edilmiştir. UV ışımaya H₂O₂ eklendiğinde prosesin veriminin oldukça yükseldiği ve yarılanma ömürlerinin kısaldığı ortaya çıkmıştır. Klorofenoller için Foto-Fenton prosesinin UV'nin, UV/H₂O₂ veya Fenton'un tek başına kullanıldığı proseslerden daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Jou ve Huang. (2003), tarafından yapılan çalışmada sabit bir biyofilm reaktörde yağ rafinerisi atıksuyundaki fenol giderimi incelenmiştir. 8 saatlik bekleme süresi sonunda fenolün %100 oranında arıtıldığı tespit edilmiştir. Atıksuyun 510 mg/L KOİ, 30 mg/L fenol konsantrasyonuna sahip olduğu bildirilmiştir. Çalışmada yüksek parazitli poliüretan köpük ile oluşturulan dolgu malzemesinin ani yüklemelere karşı dayanıklı olduğu anlaşılmıştır.

Esplugas vd. (2002), tarafından yapılan bir çalışmada fenolün farklı ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi incelenmiştir. O₃ ve O₃/UV prosesinde değişkeni olarak yalnızca pH uygulanmış, alkali şartlarda giderim verimlerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. O₃/UV prosesinde ilk dakikalarda büyük değişimler gözlenmemiştir. O₃/H₂O₂ prosesinde ise nötr pH ve düşük H₂O₂ konsantrasyonunda prosesin ozonlama verimini arttırdığı, fakat H₂O₂ dozu artışıyla inhibisyon etkisi gözlendiği bildirilmiştir. Benzer etki O₃/UV/H₂O₂ prosesinde de gözlenmiştir. Çalışmada doğal pH'da (5,2-3,2) 80 dakikalık reaksiyon sonucunda fenol giderimi %80,9 iken pH 6,9'a ve 9,4'e tamponlandığında giderim verimi sırasıyla %92,6 ve %91,9'a yükselmiştir. Prosesin O₃/H₂O₂ prosesinden daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Al Kandarı vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada fenolün oksidasyonunda grafenin etkinliğini incelemişlerdir. Bunun için ticari P25 TiO₂ nanopartikülleriyle yüklü, grafen oksiti, Hummers yöntemi kullanılarak hazırlanmışlardır. Hazırladıkları nanokompozitleri, UV ışını kullanarak H₂O₂ varlığında ve yokluğunda fenolün foto-bozunumu için incelemişlerdir. En iyi fenol bozunmasını H₂O₂ varlığında RGO-Ti nanokompozit durumunda tespit etmişlerdir. Buna ek olarak, daha iyi fotokatalizör etkisi için, Xe lambası kullanılarak H₂O₂/O₃ varlığında ve yokluğunda fenol giderimini test etmişlerdir. Fenolün fotodegradasyonun H₂O₂/O₃ ilavesi ile yükseldiğini bununla birlikte hem H₂O₂ hem de O₃ eklendiğinde, 30 dakika içinde fenolün %83,7 oranında giderildiğini deneysel koşullar altında gözlemlemişlerdir.

Alim vd. (2016), tarafından yapılan çalışmada fenolün giderimi için TiO₂'in verimliliğini arttırmak amacıyla farklı yüklenme miktarlarında; 0,5, 1, 3 ve 5 ağırlık

yüzdelerine sahip grafen oksit kullanmışlardır. TiO_2 ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) kompozit serilerini UV ışınli fotokatalitik indirgeme yöntemi ile hazırlamışlardır. TiO_2 -rGO kompozit fotokatalizörlerinin fotokatalitik performanslarını, oda sıcaklığında 3 saat boyunca UV ışığı altında fenolün giderimi için araştırmışlardır. Fotokatalizsiz 3 saatlik UV ışınlamasından sonra fenol konsantrasyonunun değişmediğini görmüşlerdir. Bu sonuç, fenolün UV ışığı altında kararlı olduğunu ve fotokatalizör olmadan fenolün UV ile parçalanamayacağını düşündürmüştür. Öte yandan, karanlık koşullarda gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmasında, fotokatalizör varlığında fenol çözeltisinin 30 dakika sonra adsorpsiyon dengesine ulaştığını gözlemlemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Fenol

Sigma-Aldrich marka Fenol standardı temin edilmiştir.

3.1.2. TiO₂

Kullanılan titanyum (IV) oksit Acros' dan temin edilmiştir.

3.1.3. Demir (II) Klorür tetrahidrat

FeCl₂.4H₂O Merck'ten temin edilmiştir.

3.1.4. Demir (III) klorür hekzahidrat

FeCl₃.6H₂O Merck'ten temin edilmiştir.

3.1.5. Amonyak çözeltisi

Amonyak çözeltisi %25 Merck'ten temin edilmiştir.

3.1.6. NH₄OH çözeltisi

Fenol analizlerinde kullanılmak üzere Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. 0,5N NH₄OH 35 ml 1000 ml saf suda çözülmüştür.

3.1.7. 4- Aminoantipirin çözeltisi

Fenol analizlerinde kullanılmak üzere Merck'ten temin edilmiştir. 2 g 4-Aminoantipirin 100 ml saf suda çözülmüştür. Bu çözelti günlük olarak hazırlanmıştır.

3.1.8. Potasyum ferrasiyanid çözeltisi

Fenol analizlerinde kullanılmak üzere Merck'ten temin edilmiştir. 8 g K₃Fe(CN)₆ 100 ml saf suda çözümlenerek hazırlanmıştır.

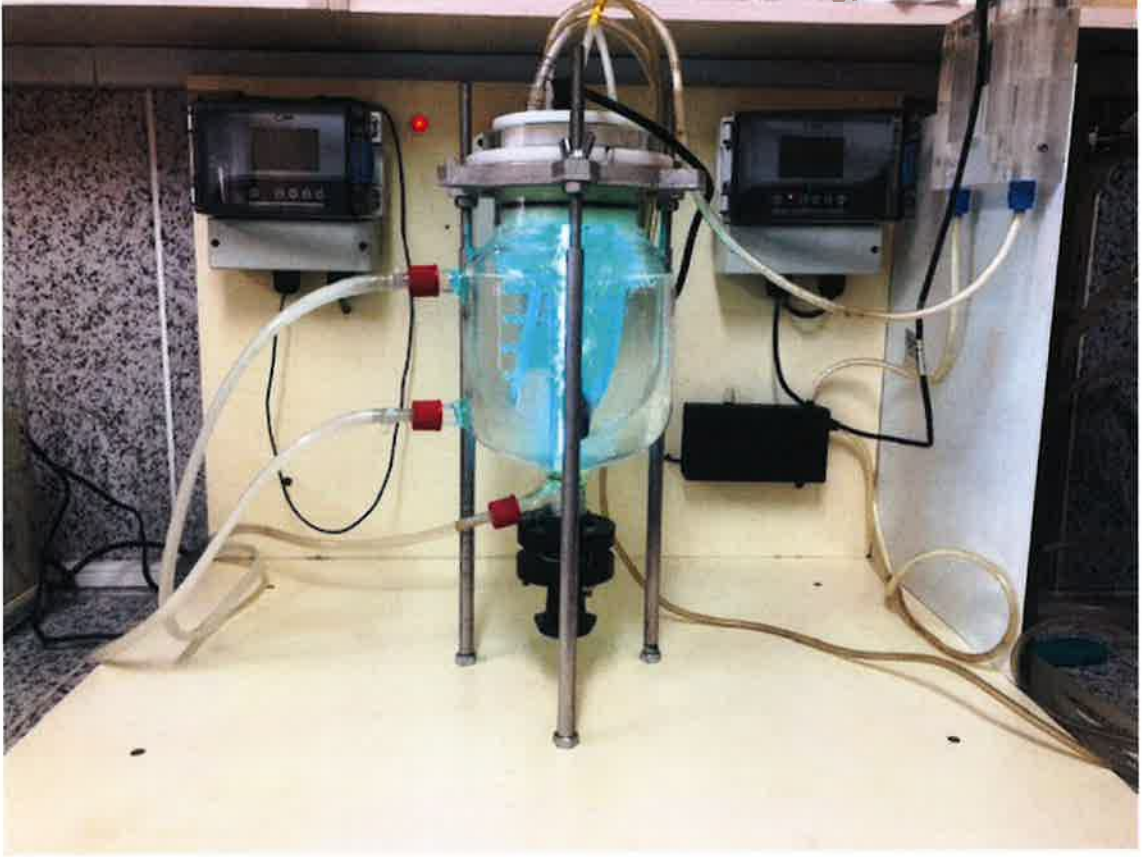
3.1.9. Fosfat tampon çözeltisi

Fenol analizlerinde kullanılmak üzere K_2HPO_4 ve KH_2PO_4 Merck'ten temin edilmiştir. 104,5 dipotasyum hidrojen sülfat (K_2HPO_4) ve 72,3 g potasyum hidrojen sülfat (KH_2PO_4) 1000 ml saf suda çözülmüştür. Bu çözeltinin pH'ı 6,8 olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.1.10. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktör

Tüm fotokimyasal oksidasyon çalışmaları 1L'lik camdan yapılmış reaktörde gerçekleştirilmiştir. UV lambası reaktörde cam bir tüpün içinde dikey şekilde yerleştirilmiştir. Reaktörün çevresinde ısınmayı engellemek için soğutma ceketini kullanılmıştır. Reaktörün altına sabit hızda karışımı sağlayabilmek için manyetik karıştırıcı yerleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında reaktör alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Reaktörün üst kısmında numune koyma, alt kısmında numune alma yeri, soğutma suyu giriş ve çıkışları bulunmaktadır. Şekil 3.1'de çalışmalarda kullanılan deney düzeneği verilmiştir.

Reaktör içerisinde fenol çözeltisi 60 dakika boyunca UV ışımına maruz bırakılmıştır. Süre boyunca 10. 20. 30. 45. ve 60. dakikalarda numune alınmıştır. Oksidasyon sonucunda çözeltide kalan fenol konsantrasyonlarını tespit etmek için 25 ml'lik numunelere reaktifler eklenmiştir. Çalışmada UV, UV-TiO₂/Fe₃O₄, Ozon, Ozon/UV, Ozon-UV-TiO₂/Fe₃O₄ prosesleri ile fenol giderimi laboratuvar ölçekli oksidasyon sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Araştırmada katalizör olarak kullanılan TiO₂/Fe₃O₄ sol jel yöntemi ile sentezlenmiş, magnetik özelliğe sahip olan nanoparçacıklardır. Proses optimizasyonunun sağlanması amacıyla optimum pH, katalizör sentezinde kullanılan TiO₂ miktarı ve katalizör dozu belirlenmiştir. Proses verimi fenol ve Toplam Organik Karbon (TOC) konsantrasyonlarının ölçümü yapılarak değerlendirilmiştir. Fenol konsantrasyonu spektrometrik olarak ölçülmüş, TOC analizleri Shimadzu Marka TOC analizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan reaktör düzeneği

3.2. Metot

3.2.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sentezi

4,73 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,98 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve istenilen miktarda TiO_2 200 ml saf su içerisinde süspansiyon edilmiştir. Optimum $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanopartiküllerinin belirlenmesi için 0,5, 0,75 ve 1 g TiO_2 kullanılmıştır. Çözelti $80\text{ }^\circ\text{C}$ N_2 gazı altında manyetik olarak karıştırılmıştır. 1 saat kuvvetli manyetik karıştırmadan sonra, çözeltiliye damla damla 25 ml NH_4OH ilave edilmiştir ve N_2 gazı altında 1 saat daha karıştırılmıştır daha sonra oda sıcaklığında soğutulmuştur. Oda sıcaklığına gelince çöken parçacıklar mıknatısla ayrılıp 5 kez deiyonize sıcak suyla yıkanarak 24 saat boyunca $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutulmuştur. Şekil 3.2'de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sentezi için kullanılan deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.2. Fe₃O₄/TiO₂ sentezi için kullanılan deney düzeneği

3.2.2. Fenol stok çözeltilerinin hazırlanması

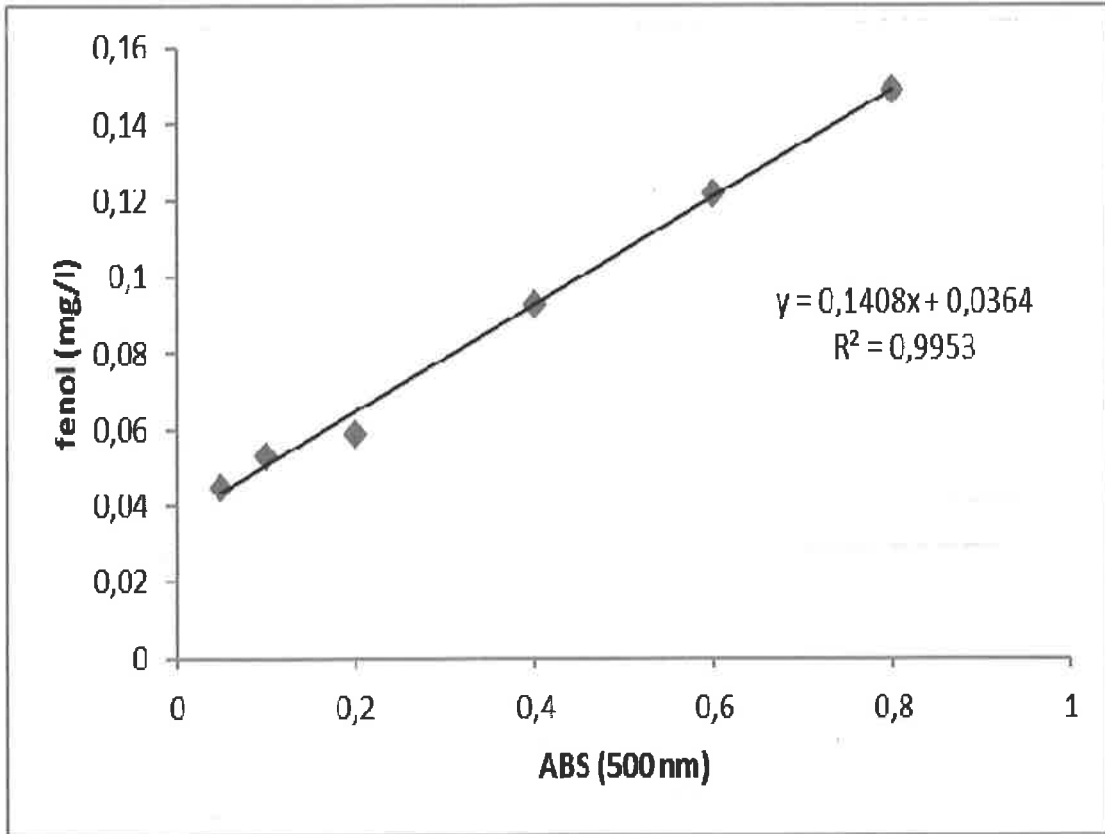
Stok fenol çözeltilisinin hazırlamak için 0,1 gram katı formda bulunan fenol saf su ile 100ml'ye tamamlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda fenol çözeltileri hazırlamak için stok çözeltilisi seyreltilmiştir.

3.2.3. Fenol analiz yöntemi

Fenol tayini için standart metot SM 5530 D (Direkt Fotometrik Metod) kullanılmıştır. Bu metot 4-aminoantipirin ve ferrasiyanür eklenerek renklendirilen numunelerin 500 nm dalga boyunda spektrofotometrede okunması esasına dayanır.

3.2.4. Fenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Model kirleticilerin analizi Standart Metotlarda belirtilen yöntemle 4-aminoantipirin metoduna (Direkt Fotometrik Metod) göre yapılmıştır. Kullanılan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Fenol analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

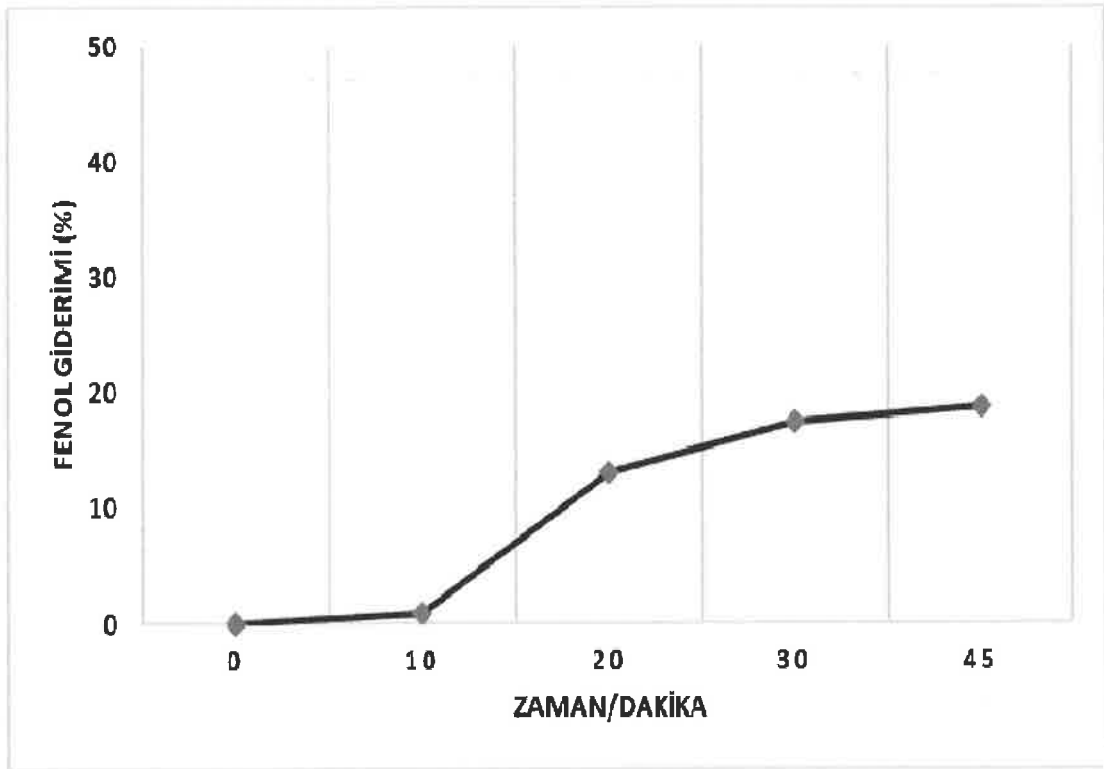
3.2.5. Kullanılan ozon konsantrasyon tespiti

Proseste, ozon jeneratörü oksijen ile 10 g/saat kapasitede ozon üretebilmektedir. Ozon jeneratörünün havadan ozon üretme özelliği bulunmaktadır. Ozon jeneratörünün ozon üretiminde sabit değere 30 dakikadan daha fazla sürede erişmektedir. Bu sebeple ozon üretimi oksijen besleme ile gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Direkt UV Oksidasyonu

Direkt UV ışığının fenolün arıtımına olan etkisi incelenmiştir. Fotokimyasal oksidasyon çalışmasında başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan fenol çözeltisi 45 dakika boyunca UV ışınına maruz bırakılmıştır. Süre boyunca 10, 20, 30, 45 dakikalarda numune alınmıştır. Alınan numunelere fenol analizi yapılmıştır. Ölçülen değerler sonucunda başlangıç konsantrasyonuna göre 45 dakika sonucunda sadece %19 fenol giderimi olduğu izlenmiştir ve daha sonraki dakikalarda bu verimin giderek azaldığı tespit edilmiştir. Bu giderim verimi yetersiz olup bir sonraki basamakta verimi arttırmak amacıyla prosese katalizör eklenmiştir. Şekil 4.1' de prosesin zamana bağlı değişimi verilmiştir.



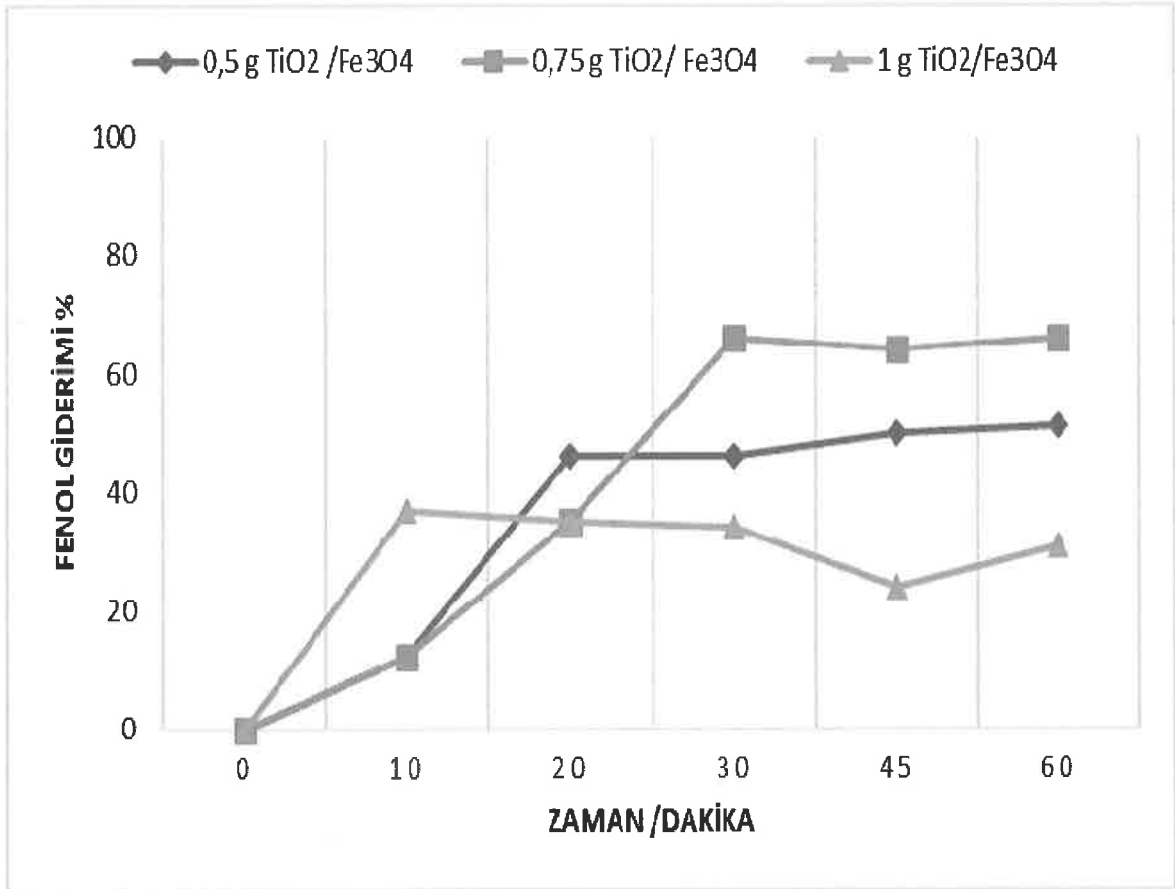
Şekil 4.1. UV oksidasyon prosesinin zamana bağlı değişimi

Çatalkaya vd. (2004), tarafından değişik fenol konsantrasyonları içeren atıksuların arıtımında UV ile gerçekleştirilen oksidasyon denemeleri sonucunda 300 dakikalık reaksiyon süresince sadece 500 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki fenolde %14 giderim olduğu görülmüştür. Alim vd. (2016), tarafından yapılan çalışmada fenol

giderimi fotokatalizörsüz 3 saatlik UV ışımından sonra fenol konsantrasyonunun değişmediğini görmüşlerdir. Bu sonuç, fenolün UV ışığı altında kararlı olduğunu ve fotokatalizör olmadan fenolün UV ile parçalanamayacağını düşündürmüştür.

4.2. Farklı TiO₂ Dozajının Fenol Giderimine Etkisi

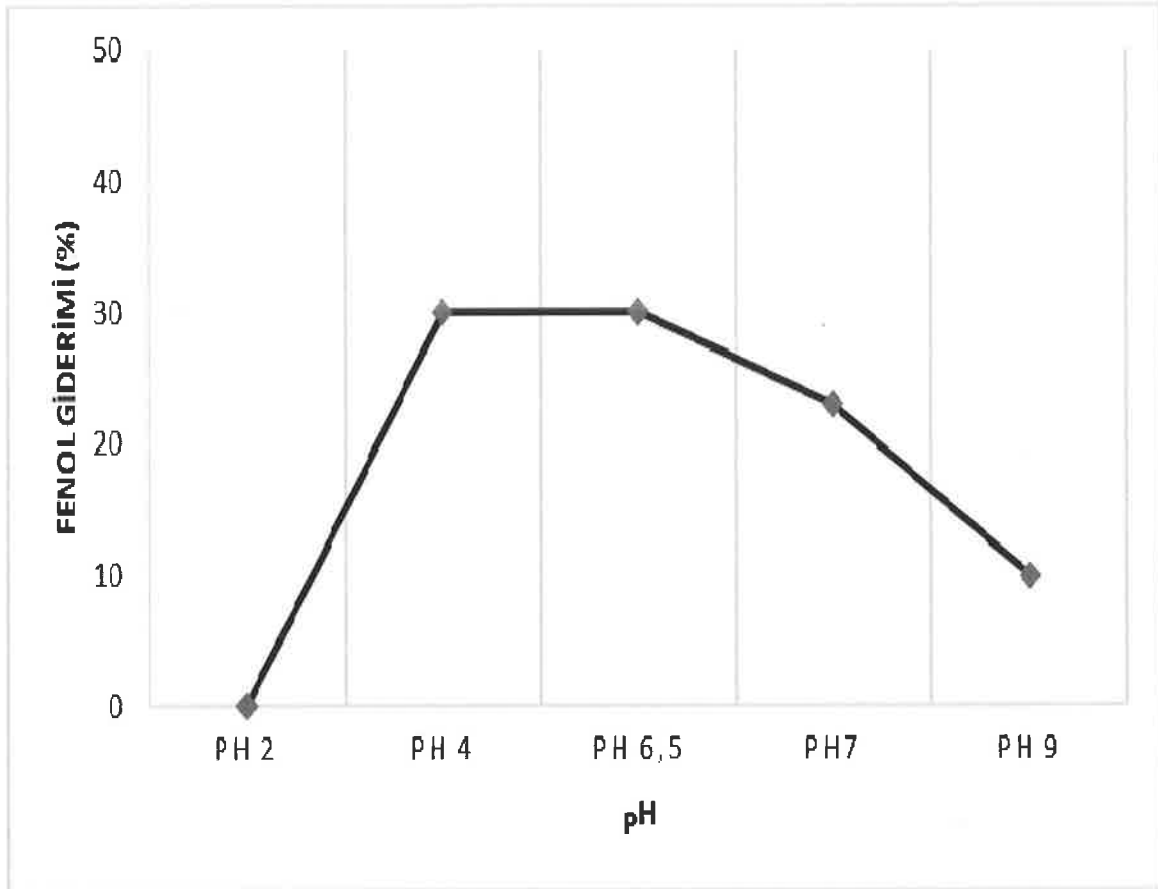
Yapılan çalışmada fenolün farklı (0,5 g, 0,75 g, 1 g) TiO₂ miktarlarında TiO₂/Fe₃O₄ sentezlenerek bu nanopartiküllerin fenol giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. 60 dakika boyunca 10 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki fenol UV ışığına maruz bırakılmıştır. Süre boyunca 10. 20. 30. 45. ve 60. dakikalarda numune alınmıştır. Alınan numunelere fenol analizi yapılmıştır. Şekil 4.2’de farklı TiO₂ dozajı ile sentezlenen TiO₂/Fe₃O₄ katalizörlerinin fenol giderimine etkisi verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 30 dakika sonunda 0,5g TiO₂ kullanılarak sentezlenen katalizör için fenol giderim verimi %46, 0,75g TiO₂ kullanılarak sentezlenen katalizör için fenol giderimi %66, 1g TiO₂/Fe₃O₄ için fenol giderim verimi %34 olarak tespit edilmiştir. 60 dakika sonunda 0,5 g TiO₂ kullanılarak sentezlenen katalizör için fenol giderim verimi %51, 0,75g TiO₂ kullanılarak sentezlenen katalizör için fenol giderimi %63, 1g TiO₂ kullanılarak sentezlenen katalizör için fenol giderim verimi %31 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara göre en yüksek verim 0,75g TiO₂ kullanılarak sentezlenen katalizörden elde edilmiştir. Giderim verimlerine bakıldığında oksidasyon için optimum zaman aralığının 30 dakika olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı TiO₂ dozajı ile sentezlenen TiO₂/Fe₃O₄ katalizörlerinin fenol giderimine etkisi (C₀=10mg/L, pH=6,5, karıştırma hızı=6rpm, katalizör dozu=0,5g)

4.3. Farklı Çözelti pH'sının Fenol Giderimine Etkisi

Yapılan çalışmada farklı pH değerlerinde fenolün giderim verimi incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan fenol 0,75TiO₂/Fe₃O₄ katalizör varlığında 60 dakika süresince UV ışığına maruz bırakılmıştır. Süre boyunca 10. 20. 30. 45. ve 60. dakikalarda numune alınmıştır. Alınan numunelere fenol analizi yapılmıştır. Şekil 4.3.'de farklı çözelti pH'sının fenol giderimine etkisi gösterilmiştir. Çok düşük pH'larda oksidasyon işleminin olumsuz etkilendiği görülmektedir. pH 2'de hiç giderim olmadığı görülmüştür. pH 4'de %30, pH 7'de %23, pH 9'da %10 fenol giderimi olduğu tespit edilmiştir. Fenol çözeltisinin kendi pH'ı 6,5'de ise %30 giderim sağlanmıştır. Bu nedenle optimum pH 6,5 belirlenmiş diğer proseslerde de bu şekilde uygulanmıştır.



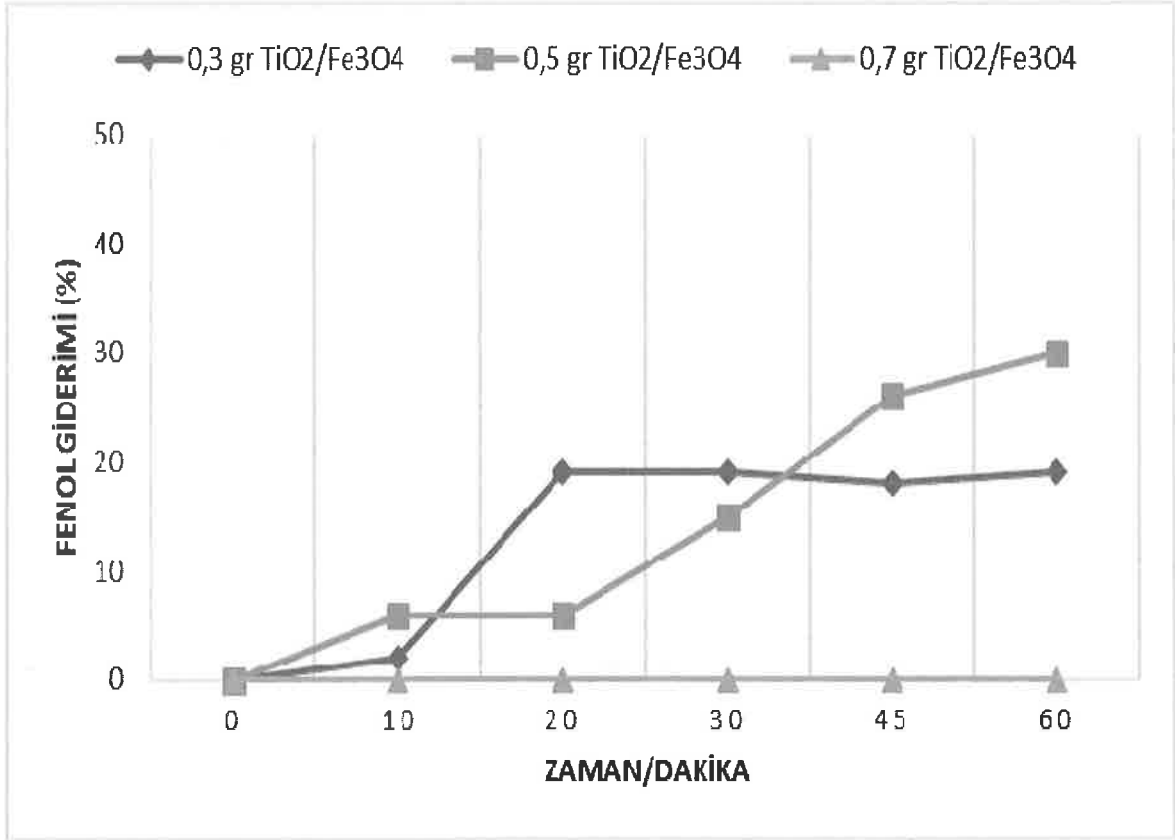
Şekil 4.3. Farklı çözelti pH'sının fenol giderimine etkisi ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,5$, karıştırma hızı= 6rpm , katalizör dozu= $0,5\text{g}$)

Çatalkaya vd. (2004), fenolün UV prosesinde farklı pH değerlerinde etkinliğini incelemişlerdir. 100 mg/L fenol konsantrasyonunda pH 3 için %30, pH 7 için %22, pH 11 için %5 verim sağlanmıştır. UV oksidasyonu için pH değeri arttıkça verimin azaldığını bildirmişlerdir.

4.4.Farklı Katalizör Dozlarının Fenol Giderimine Etkisi

Yapılan çalışmada farklı dozlardaki $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ' in fenol giderimine etkisi incelenmiştir. 10mg/L başlangıç konsantrasyonundaki fenol çözeltisi $0,3\text{ g}$, $0,5\text{ g}$, $0,7\text{ g}$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ olacak şekilde farklı dozajlarda 60 dakika süresince UV ışığına maruz bırakılmıştır. Süre boyunca 10. 20. 30. 45. ve 60. dakikalarda numune alınmıştır. Alınan numunelere fenol analizi yapılmıştır. Şekil 4.4'de farklı katalizör dozlarının fenol giderimine etkisi verilmiştir. 60 dakikalık UV oksidasyonu sonucunda $0,3\text{ gr}$ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörü kullanılarak uygulanan proste fenol giderimi %19, $0,5\text{ g}$

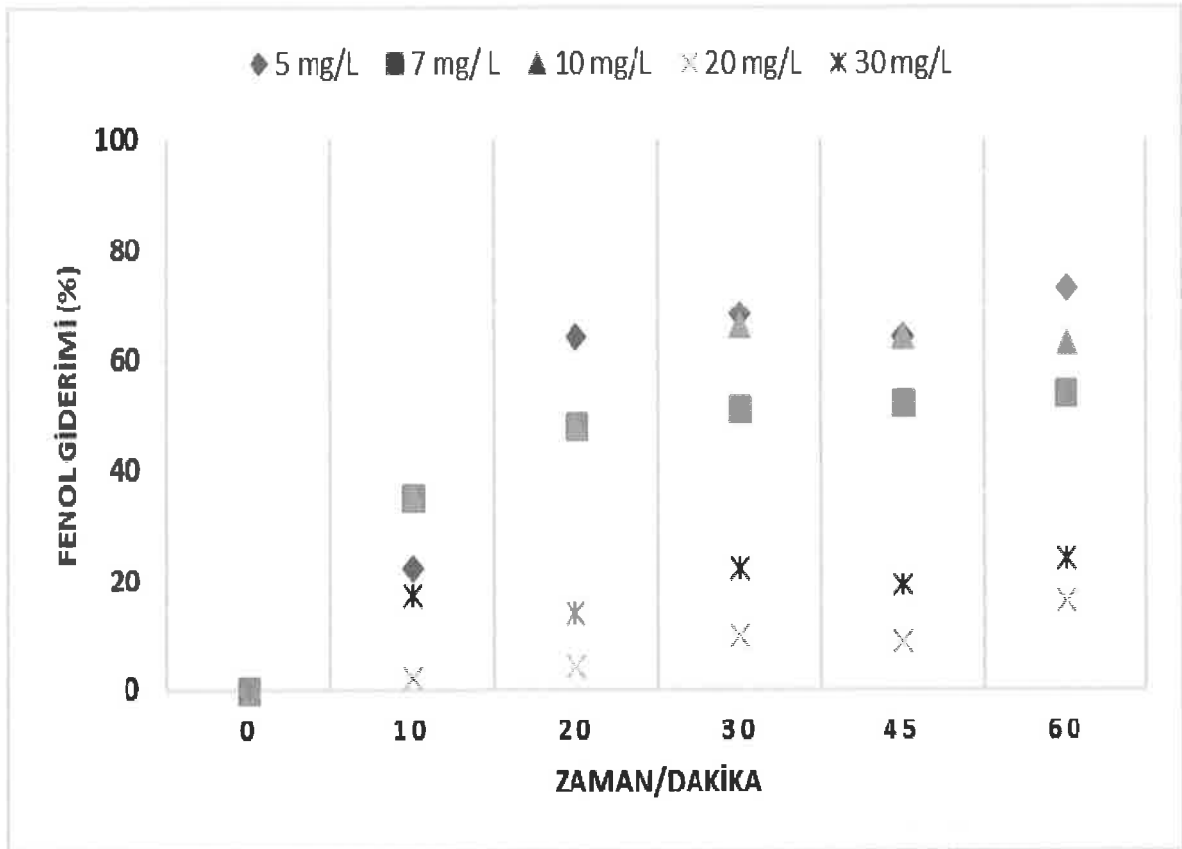
TiO₂/Fe₃O₄ için fenol giderimi %30 olarak elde edilmiştir. 0,7 g TiO₂/Fe₃O₄ için ise hiçbir giderim sağlanamamıştır.



Şekil 4.4. Farklı katalizör dozlarının fenol giderimine etkisi (C₀=10mg/L, pH=6,5, karıştırma hızı=6rpm)

4.5. Fenol Konsantrasyonunun Fenol Giderimine Etkisi

Yapılan çalışmada farklı fenol konsantrasyonlarının fenol giderimine etkisi incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonları 5mg/L, 7mg/L, 10 mg/L, 20mg/L, 30mg/L olan fenol çözeltileri 60 dakika boyunca 0,5g 0,75 TiO₂Fe₃O₄ katalizörü varlığında UV oksidasyonuna maruz bırakılmıştır. Süre boyunca 10. 20. 30. 45. ve 60. dakikalarda numune alınmıştır. Alınan numunelere fenol analizi yapılmıştır. Şekil 4.5’da fenol konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi verilmiştir. 5 mg/L, 7 mg/L, 10 mg/L, 20mg/L, 30mg/L fenol için sırasıyla %68, %51, %66, %10, %22 verim elde edilmiştir. 60 dakika reaksiyon sonunda 5 mg/L, 7mg/L, 10 mg/L, 20mg/L, 30mg/L fenol için sırasıyla %73, %54, %63, %16, %24 verim elde edilmiştir.

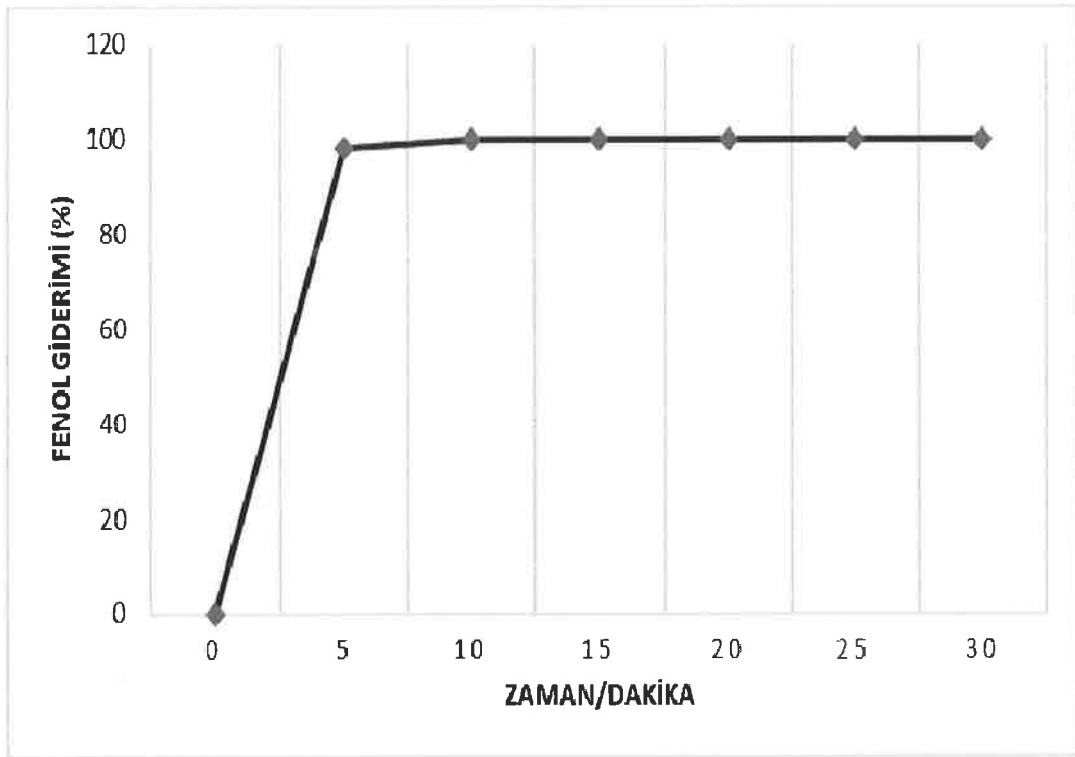


Şekil 4.5. Fenol konsantrasyonunun fenol giderimine etkisi ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,5$, karıştırma hızı=6rpm, katalizör dozu=0,5g)

Çatalkaya vd. (2004), tarafından yapılan çalışmada UV prosesinde fenol konsantrasyonlarının fenol giderimine etkisi incelenmiş, 10 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki fenol arıtımı 300 dakika sonunda %72 olarak tespit edilmiştir. Fenol konsantrasyonunun 100 mg/L üstündeki konsantrasyonlarda reaksiyon hızının oldukça yavaşladığını belirtmişleridir.

4.6. Ozonlama Prosesi

Yapılan çalışmada yalnız ozon etkinliğinde fenolün giderimi incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 50mg/L olan fenol çözeltisine 30 dakika süresince ozon verilmiştir. Süre boyunca 5. 10. 15. 20. 25. ve 30. dakikalarda numune alınmış ve fenol analizi yapılmıştır. Şekil 4.6.'de ozon oksidasyonunun fenol giderimine etkisi verilmiştir. Fenol gideriminin zamana bağlı değişimi verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında ilk 5.dakikadan itibaren fenolün tamamen parçalandığı görülmektedir.

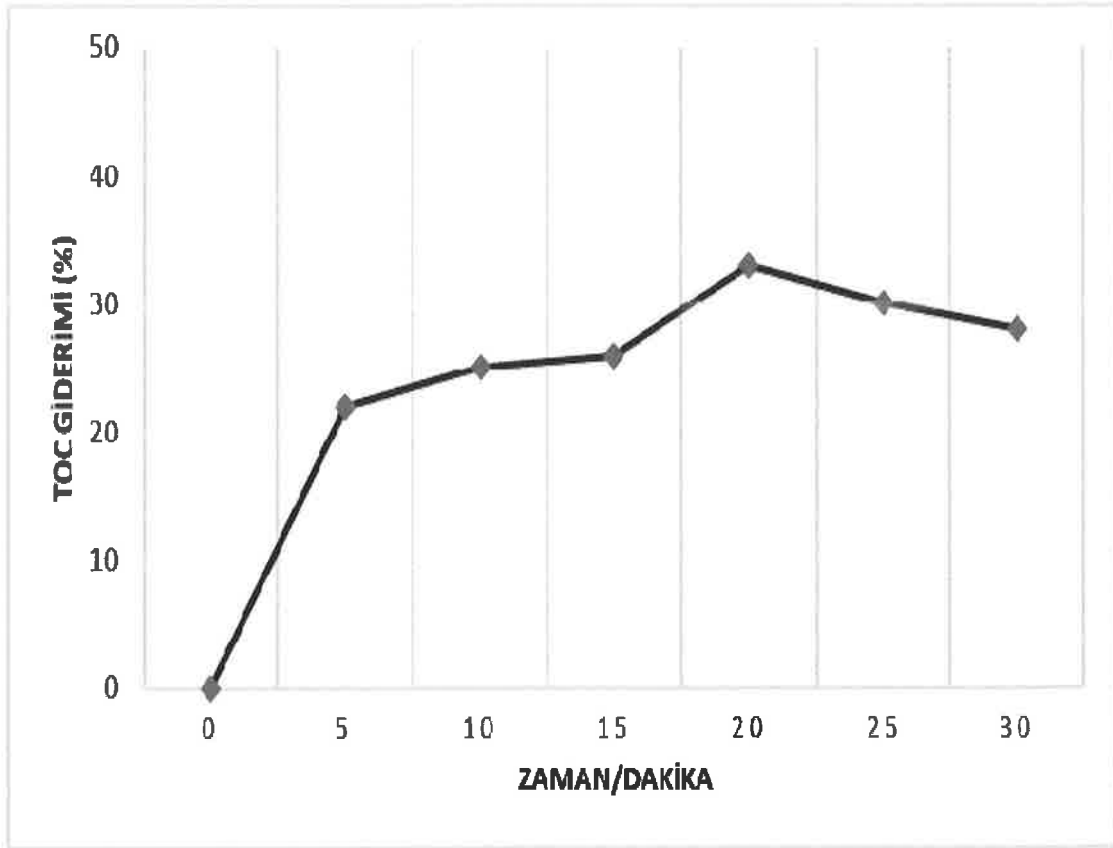


Şekil 4.6. Ozon oksidasyonun fenol giderimine etkisi ($C_0=50\text{mg/L}$, $C_{O_3}=2\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,5$, karıştırma hızı=6rpm,)

Altıkat. (2012), tarafından yapılan çalışmada farklı fenol türlerinin ozonlama reaksiyonlarında 2-KF için yapılan 30 dakikalık denemesonucunda 2-KF gideriminde doğal pH ve pH 11 için sırasıyla %82,69, ve %100 verim elde edilmiştir. 30 dakikalık denemede 2,4-DKF için doğal pH, ve pH 11 için sırasıyla %75,15, %100 verim elde edilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonu 50mg/L olan fenol çözeltilisine 30 dakika süresince ozon verilmiştir. Süre boyunca 5. 10. 15. 20. 25. ve 30. dakikalarda numune alınmış ve TOC analizi yapılmıştır. TOC'nin zamana bağlı değişimi Şekil 4.7.'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 5. dk, 10.dk, 15.dk, 20.dk, 25.dk, 30.dk için sırasıyla %22, %25, %26, %33, %30, %28 TOC giderimi tespit edilmiştir.

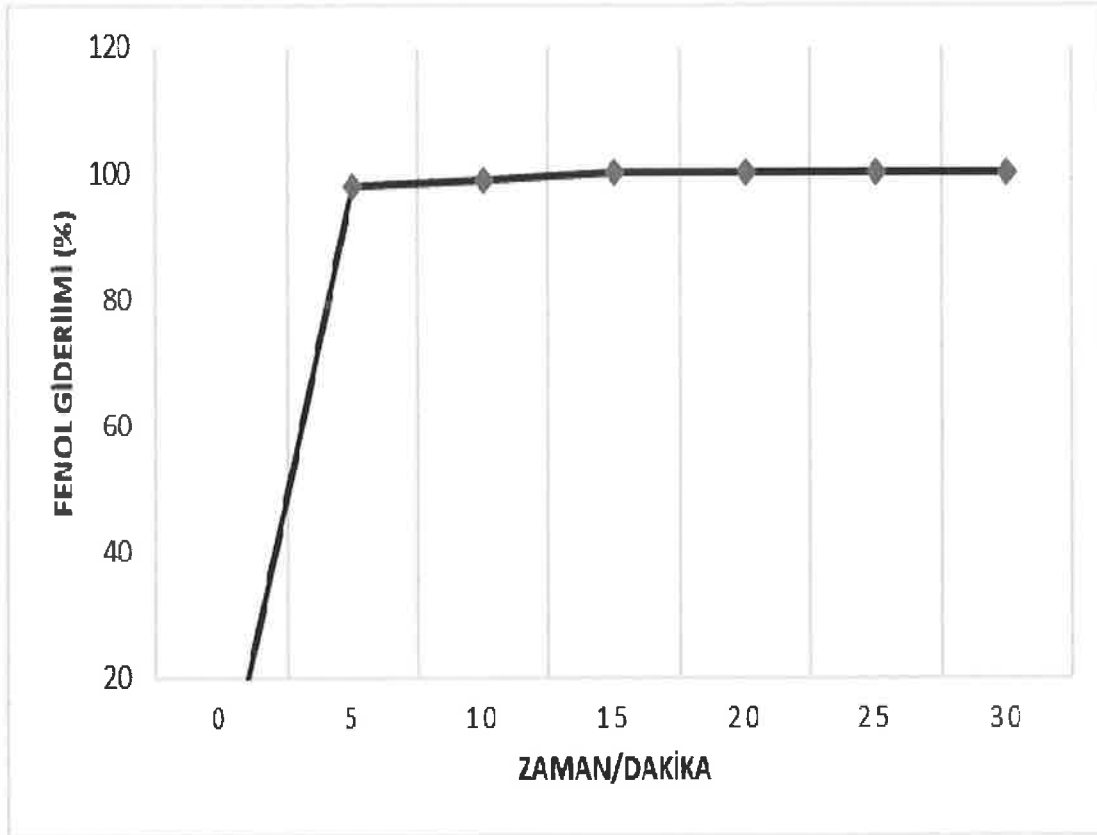
TOC gideriminin fenol giderimi ile kıyaslandığında oldukça düşük olması ozonlama esnasında fenolün CO_2 ve H_2O dışında ara ürünlere dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.7. Ozon oksidasyonun TOC giderimine etkisi ($C_0=50\text{mg/L}$, $C_{O_3}=2\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,5$)

4.7. Ozon/UV Prosesi

Yapılan çalışmada 30 dakika boyunca başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L fenol olan çözeltilerin UV ışınması altında ozonlanması sonucu meydana gelen fenol giderimi incelenmiştir. Süre boyunca 5. 10. 15. 20. 25. ve 30. dakikalarda numune alınmış ve fenol analizi yapılmıştır. Şekil 4.8’de fenol gideriminin zamana bağlı değişimi verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında fenolün ilk 5. Dakikadan itibaren tamamen giderildiği görülmektedir.

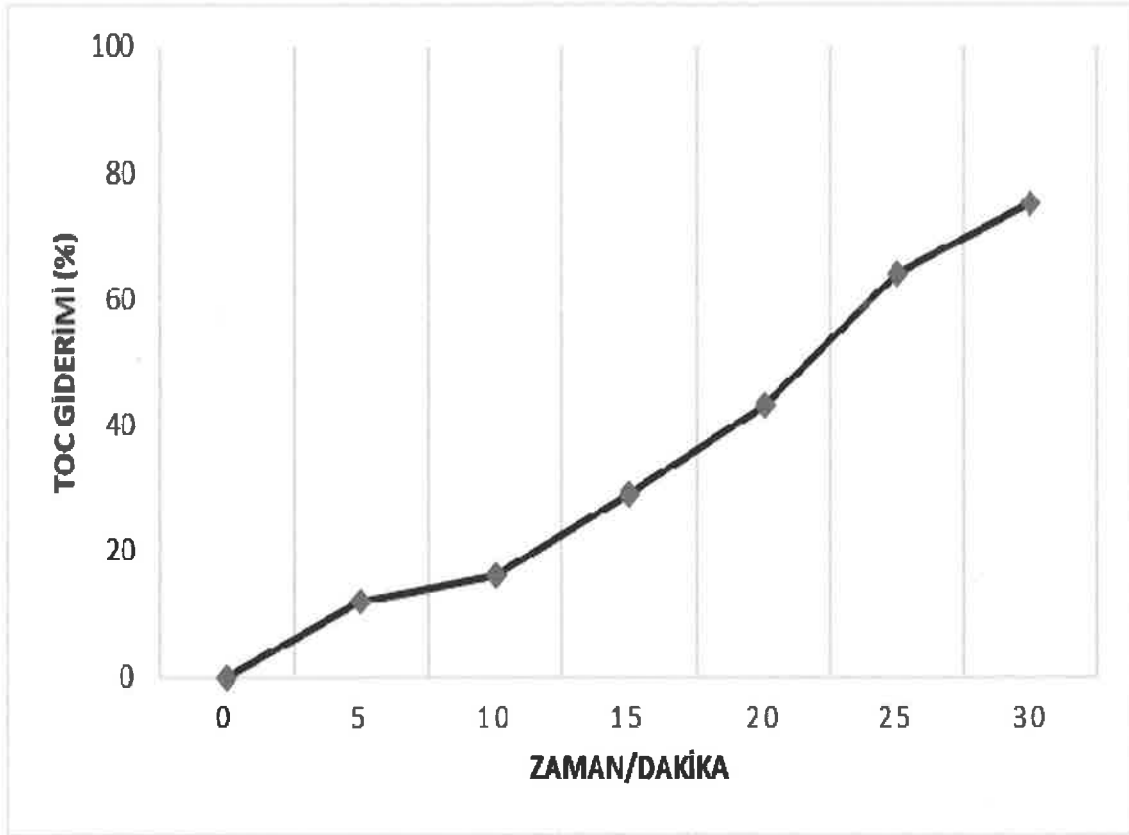


Şekil 4.8. Ozon/UV prosesinin fenol giderimine etkisi ($C_0=50\text{mg/L}$, $C_{O_3}=2\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,5$ karıştırma hızı=6 rpm)

Altıkat. (2012), yaptığı çalışmada 2-KF ve 2-NF için ozonlama prosesine ilave UV kullanımının proses verimini çok fazla etkilemediğini belirtmiştir. Fenol giderimi 30 dakikalık reaksiyon sonunda sırasıyla %75 ve %72 olarak elde edilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan fenol çözeltisine 30 dakika boyunca UV ışınması altında ozon verilmiştir. Süre boyunca 5. 10. 15. 20. 25. ve 30. dakikalarda numune alınmış ve TOC analizi yapılmıştır. TOC'nin zamana bağlı değişimi Şekil 4.9'da verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 5. dk, 10.dk, 15.dk, 20.dk, 25.dk, 30.dk için sırasıyla %12, %16, %29, %43, %64, %75 TOC giderimi tespit edilmiştir.

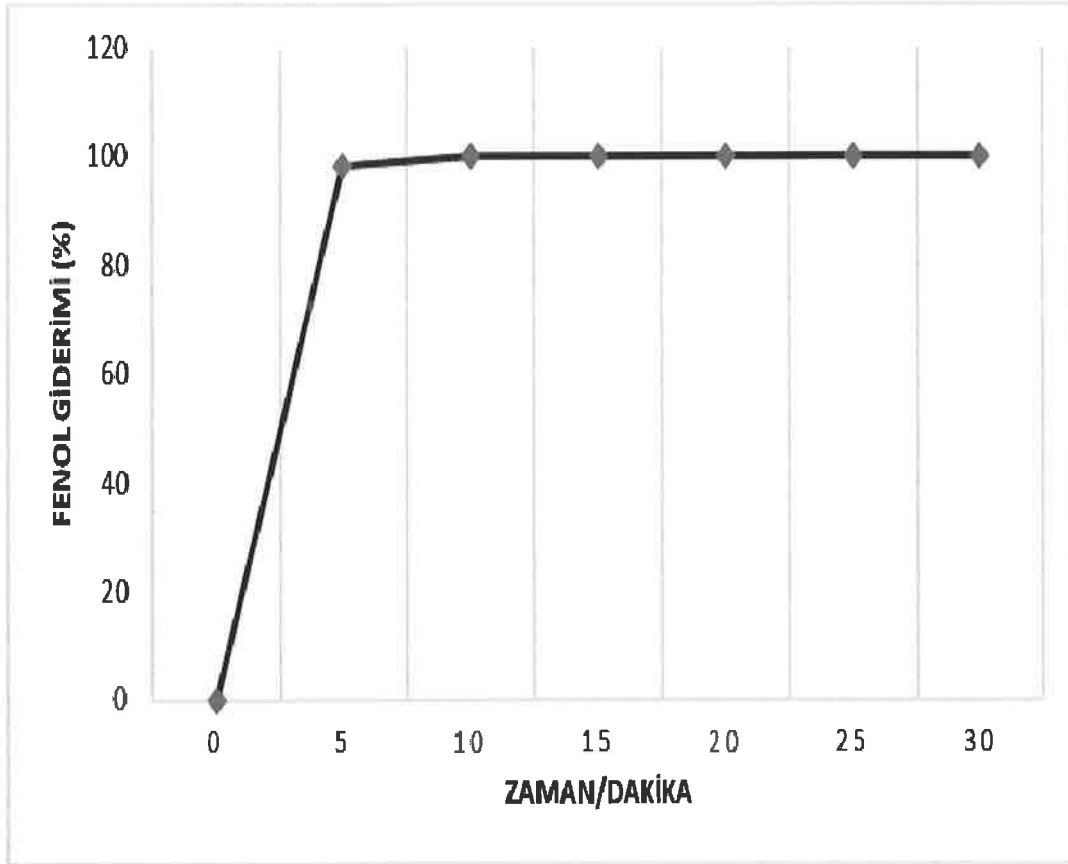
TOC gideriminin fenol giderimi ile kıyaslandığında oldukça düşük olması ozonlama esnasında fenolün CO_2 ve H_2O dışında ara ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Ozon prosesine UV eklenmesi TOC giderimi için verimi artırmış fakat tamamen giderim sağlanamamıştır.



Şekil 4.9. Ozon/UV prosesinin TOC giderimine etkisi ($C_0=50\text{mg/L}$, $C_{O_3}=2\text{mg/L}$, $\text{pH}=6,5$)

4.8. Ozon-UV-TiO₂/Fe₃O₄

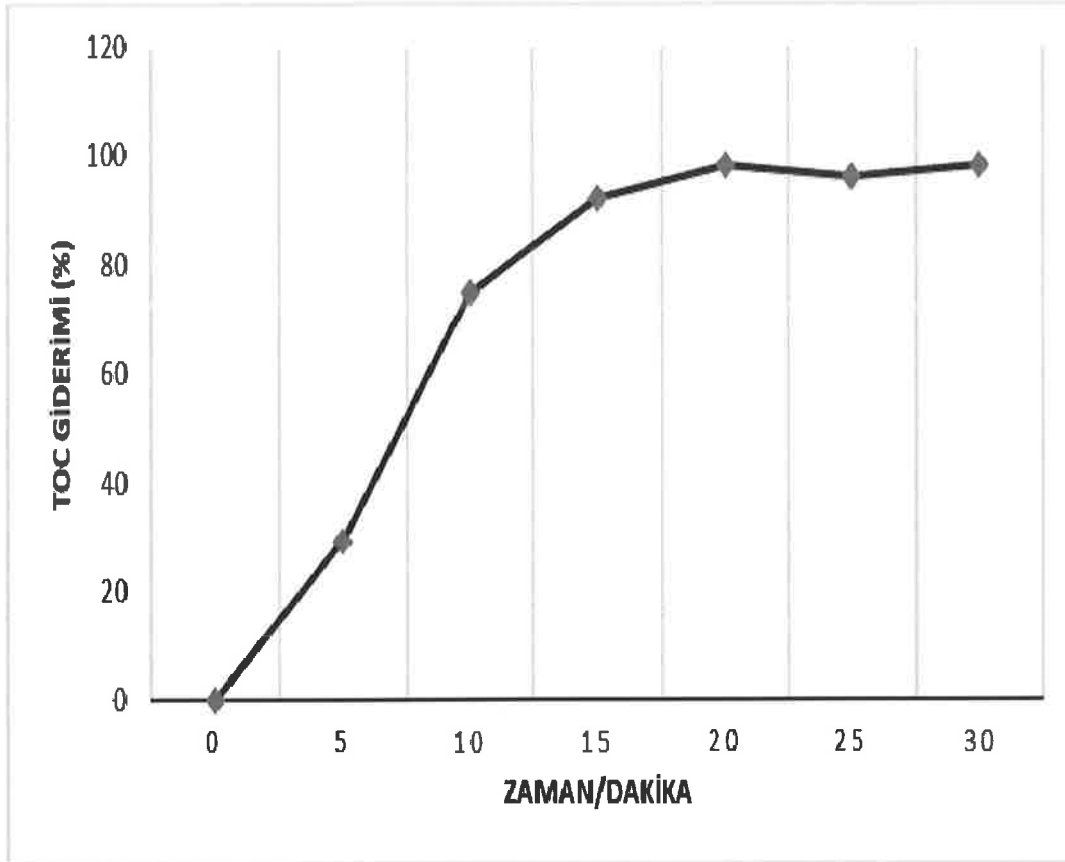
Yapılan çalışmada 30 dakika boyunca TiO₂/Fe₃O₄ katalizörü etkinliğinde ozon/UV prosesinde başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L fenol çözeltisinin giderimi incelenmiştir. Süre boyunca 5. 10. 15. 20. 25. ve 30. dakikalarda numune alınmış ve fenol analizi yapılmıştır. Fenol gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.10'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında fenolün ilk 5. Dakikadan itibaren tamamen giderildiği görülmektedir.



Şekil 4.10. Ozon-UV-TiO₂/Fe₃O₄ prosesinin fenol giderimine etkisi (C₀=50mg/L, C_{O₃}=2mg/L, pH=6,5 karıştırma hızı=6 rpm, katalizör dozu=0,5g)

Çalışmada 30 dakika boyunca 0,5 g TiO₂/Fe₃O₄ katalizörü etkinliğinde ozon/UV prosesinde başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L fenol çözeltisinin TOC giderimi incelenmiştir. Süre boyunca 5. 10. 15. 20. 25. ve 30. dakikalarda numune alınmış ve TOC analizi yapılmıştır. TOC gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 5. dk, 10.dk, 15.dk, 20.dk, 25.dk, 30.dk için sırasıyla %29, %75, %92, %98, %96, %98 oranlarında giderim olduğu görülmektedir.

Ozon/UV prosesine ek olarak kullanılan katalizör TOC giderim verimini büyük oranda artırdığı görülmüştür. Ozon ve Ozon/UV proseslerinde oluşan yan ürünler katalizör kullanılarak büyük oranda giderilmiştir.

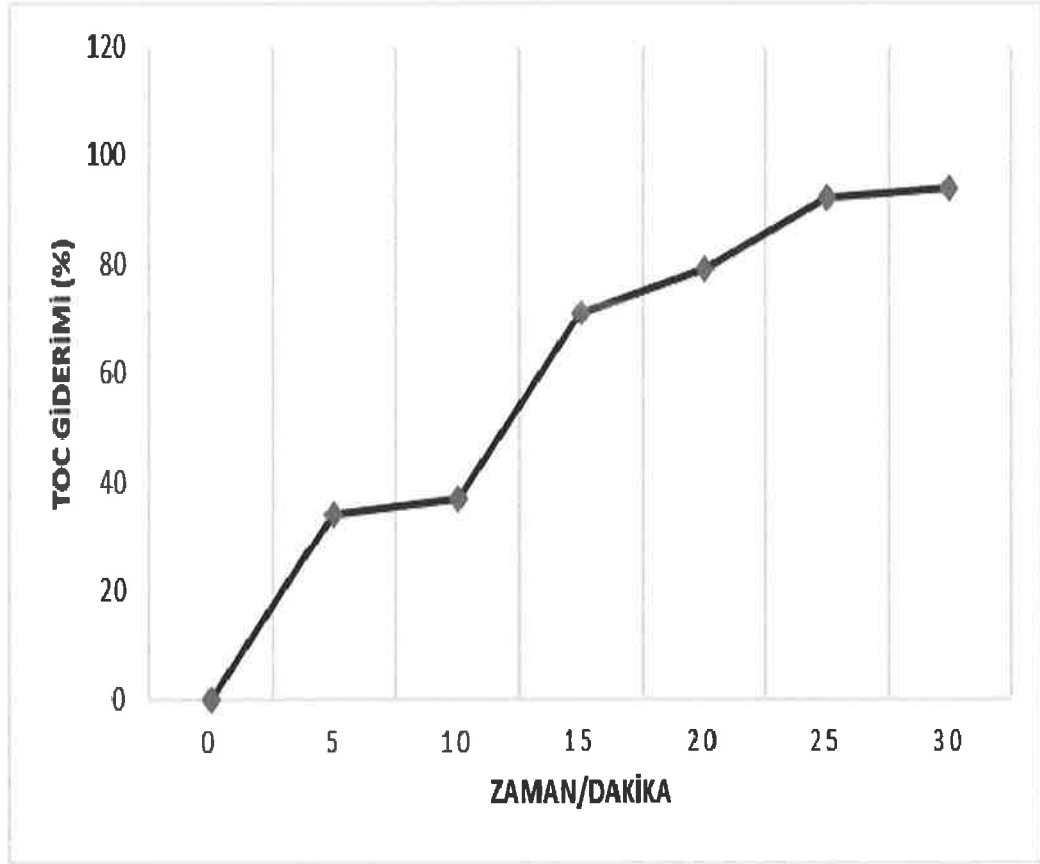


Şekil 4.11. Ozon-UV-TiO₂/Fe₃O₄ prosesinin TOC giderimine etkisi (C₀=50mg/L, C₀₃=2mg/L pH=6,5, katalizör dozu= 0,5g)

4.9. Ozon/UV/TiO₂

Yapılan çalışmada 30 dakika boyunca 0,5g TiO₂ katalizörü etkinliğinde ozon/UV prosesinde başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L fenol çözeltisinin TOC giderimi incelenmiştir. Süre boyunca 5. 10. 15. 20. 25. ve 30. dakikalarda numune alınmış ve TOC analizi yapılmıştır. Şekil 4.12’de TOC gideriminin zamana bağlı değişimi gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 5. dk, 10.dk, 15.dk, 20.dk, 25.dk, 30.dk için sırasıyla %34, %37, %71, %79, %92, %94 oranında giderim olduğu görülmüştür.

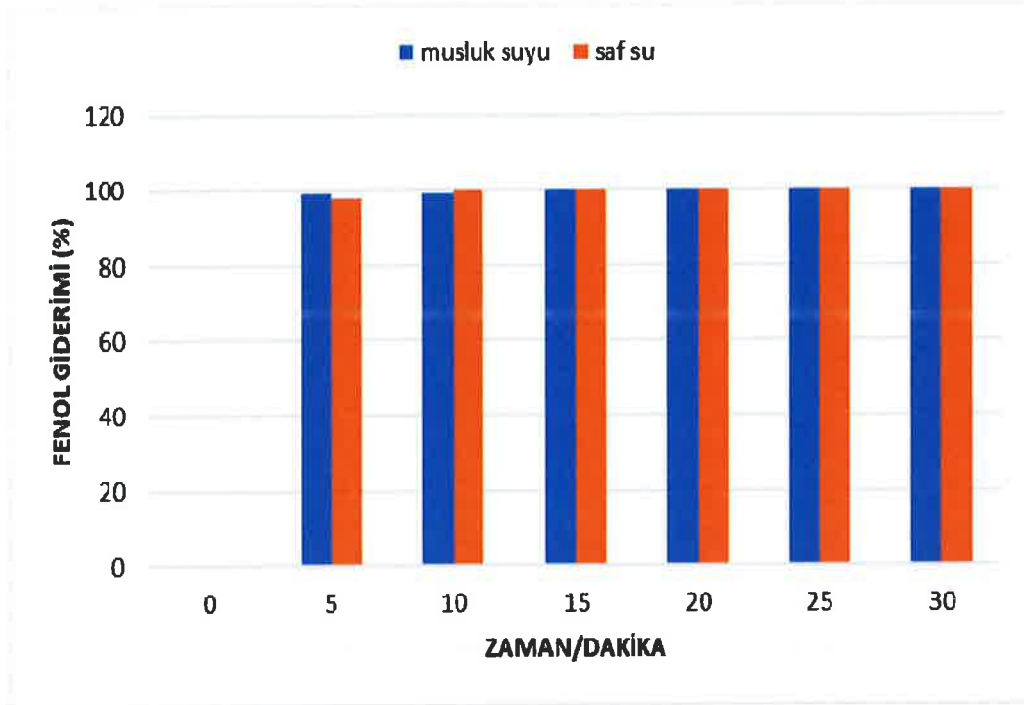
İleri oksidasyon sistemlerinde TiO₂ katalizörü birçok çalışmada başarılı bir şekilde kullanılmasına karşın sudan ayrılabilmesi dezavantaj sağlamaktadır.



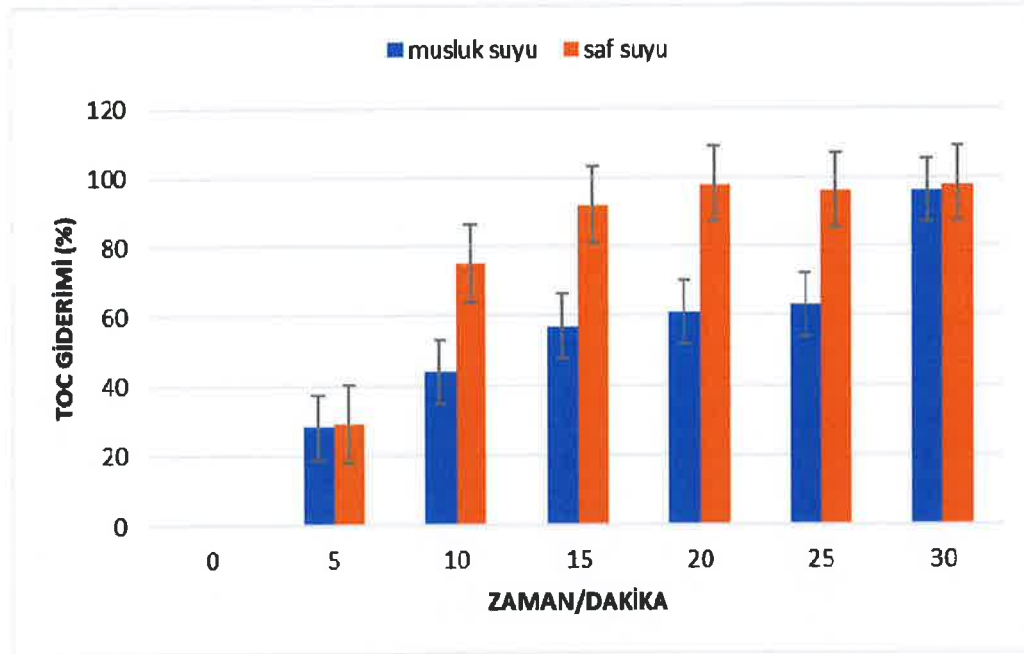
Şekil 4.12. Ozon/UV/TiO₂ prosesinin TOC giderimine etkisi (C₀=50mg/L, C_{O₃}=2mg/L pH=6,5, katalizör dozu=0,5g)

4.10. Matriks Etkisi

Matriks içerisinde bulunan maddelerin metot üzerine etkisini değerlendirmek için deneylerin gerçekleştirildiği saf su dışında çeşme suyu kullanılmıştır. 30 dakikalık reaksiyon süresince Ozon/UV/ TiO₂/Fe₃O₄ prosesi kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda Fenol ve TOC giderimi için çeşme suyu kullanılması durumunda elde edilen sonuçlar saf su örneklerinden önemli bir farklılık göstermemiştir. Şekil 4.13'de matriks etkisi verilmiştir.



Şekil 4.13. Ozon-UV-TiO₂/Fe₃O₄ prosesinin fenol giderimine etkisi (C₀=50mg/L, C_{O₃}=2mg/L pH=6,5 karıştırma hızı= 6 rpm katalizör dozu=0,5 g)

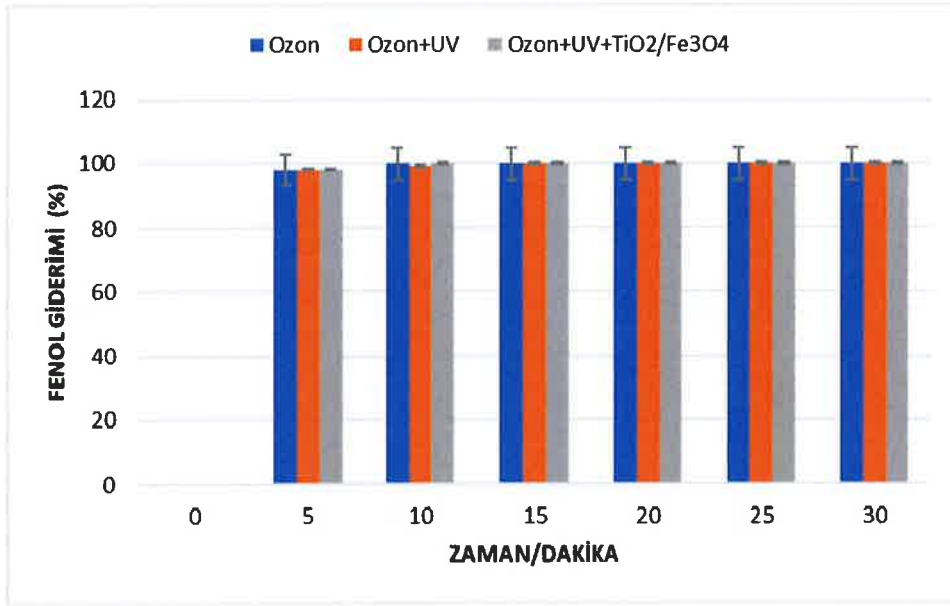


Şekil 4.14. Ozon-UV-TiO₂/Fe₃O₄ prosesinin TOC giderimine etkisi (C₀=50mg/L, C_{O₃}=2mg/L pH=6,5, katalizör dozu=0,5 g)

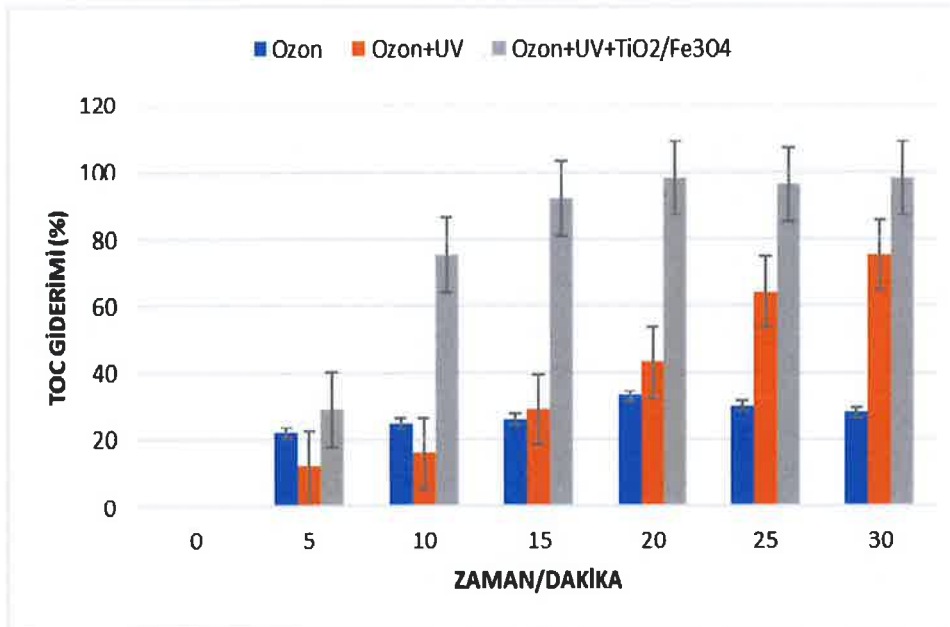
4.11. Proseslerin Kıyaslanması

Yapılan çalışmalarda değerlendirilen Ozon, Ozon/UV, Ozon/UV/TiO₂Fe₃O₄ proseslerinin tamamı fenol gideriminde etkili olmuştur. 30 dakika boyunca süren

oksidasyon süresi etkili verim sağlanması için yeterli olmuştur. TOC giderimlerine bakıldığında tek başına ozonlamanın TOC gideriminde etkili olmadığı prosese UV eklenmesiyle giderimde verimin %24'den %75'e kadar çıktığı görülmüştür. Ozon/UV/TiO₂/Fe₃O₄ prosesinde ise TOC giderimi %98 oranında sağlanmıştır. Şekil 4.15 ve şekil 4.16'de proseslerin kıyaslanması gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Uygulanan proseslerin fenol giderimi açısından kıyaslanması



Şekil 4.16. Uygulanan proseslerin TOC giderimi açısından kıyaslanması

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada fenolün İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile parçalanabilirliği incelenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında kirleticinin UV oksidasyonu ile giderimi incelenmiş ve 60 dakika sonunda 10mg/L fenol için %19 giderim sağlanmıştır. Daha sonra prosese katalizör ilave edilerek farklı katalizör dozlarının etkinliği incelenmiştir. 30 dakika sonunda 10 mg/L fenol 0,5g oranında TiO_2 'nin Fe_3O_4 ' e bağlanmasıyla %46, 0,75g oranında TiO_2 'nin Fe_3O_4 ' e bağlanmasıyla %66, 1 g TiO_2 'nin Fe_3O_4 ' e bağlanmasıyla %31 giderim elde edilmiştir. 60 dakika sonunda 10 mg/L fenol 0,5g oranında TiO_2 'nin Fe_3O_4 ' e bağlanmasıyla %51, 0,75g oranında TiO_2 'nin Fe_3O_4 ' e bağlanmasıyla %63, 1 g TiO_2 'nin Fe_3O_4 ' e bağlanmasıyla %31 giderim elde edilmiştir.

Farklı pH değerlerinin fenol giderimine etkisi incelenmiş 10 mg/L fenol katalizör varlığında 30 dakika oksidasyon sonucunda pH 2 için hiçbir giderim olmadığı görülmüştür. pH 4, Ph 6,5 (doğal pH), pH 7, pH 9 için sırasıyla %36, %16, %10, %23 verim elde edilmiştir. 60 dakika reaksiyon sonucunda pH 2 için hiçbir giderim olmamıştır. pH 4, Ph 6,5 (doğal pH), pH 7, pH 9 için sırasıyla %31, %30, %29, %10 verim elde edilmiştir. Düşük pH şartlarında oksidasyonun verimli olmadığı tespit edilmiştir.

Farklı TiO_2/Fe_3O_4 konsantrasyonunun UV ile reaksiyonu sonucunda fenol giderimine etkisi incelenmiş 10 mg/L fenolün 30 dakika reaksiyon sonunda 0,3 g TiO_2/Fe_3O_4 için %19, 0,5g TiO_2/Fe_3O_4 için %15, 0,7g TiO_2/Fe_3O_4 için ise bir giderim olmadığı görülmüştür. 60 dakika reaksiyon sonunda 0,3g, 0,5g için sırasıyla %19 ve %30 olduğu ve 0,7 g TiO_2/Fe_3O_4 için hiçbir giderim olmadığı görülmüştür. Sonuçlar katalizör dozu arttıkça oksidasyonun etkinliğinin azaldığını ve fenol gideriminin düştüğünü göstermektedir.

Farklı fenol konsantrasyonlarının fenol giderimine etkisi incelenmiş 30 dakika reaksiyon sonunda başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L, 7mg/L, 10 mg/L, 20mg/L, 30mg/L fenol için sırasıyla %68, %51, %66, %10, %22 verim elde edilmiştir. 60 dakika reaksiyon sonunda 5 mg/L, 7mg/L, 10 mg/L, 20mg/L, 30mg/L fenol için sırasıyla %73, %54, %63, %16, %24 verim elde edilmiştir. Fenol konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin düştüğü görülmektedir.

Ozon oksidasyonunun fenol ve TOC giderimine etkisi incelenmiş 30 dakika reaksiyon sonunda %100 fenol giderimi, %28 TOC giderimi sağlanmıştır. Fenol giderimi ve TOC gideriminde oluşan fark fenolün parçalanırken CO₂ ve H₂O haricinde ara ürünlere dönüştüğünü göstermektedir.

Ozon/UV oksidasyonunun fenol ve TOC giderimine etkisi incelenmiş 30 dakika reaksiyon sonucunda %100 fenol giderimi, %75 TOC giderimi sağlanmıştır. Proses UV ilave edilmesiyle TOC giderim veriminin arttığı görülmüştür.

Ozon-UV- TiO₂/Fe₃O₄ prosesinin fenol ve TOC giderimine etkisi incelenmiş 0,5 g katalizör eklenerek 30 dakika reaksiyon sonunda %100 fenol giderimi, %98 TOC giderimi sağlanmıştır. Proses katalizör ilavesi ile TOC'nin neredeyse tamamının gittiği görülmektedir.

Çalışmanın son aşamasında proses kıyaslaması yapmak amacıyla Ozon/UV/ TiO₂ prosesinin TOC giderimine etkisi incelenmiş 0,5 g TiO₂ katalizörü eklenerek 30 dakika reaksiyon sonunda %94 TOC giderimi sağlanmıştır. TiO₂ TOC giderimini sağlamaktadır fakat sudan ayrılabilmesi bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Matriks içerisinde bulunan maddelerin metot üzerine etkisini değerlendirmek için deneylerin gerçekleştirildiği saf su dışında çeşme suyu kullanılmıştır. 30 dakikalık reaksiyon süresince Ozon/UV/ TiO₂/Fe₃O₄ prosesi kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda Fenol ve TOC giderimi için çeşme suyu kullanılması durumunda elde edilen sonuçlar saf su örneklerinden önemli bir farklılık göstermemiştir.

5.2 Öneriler

Yapılan çalışma sonucunda fenolün O₃TiO₂/Fe₃O₄ katalizörünün oldukça etkili olduğu söylenebilir. Diğer oksidasyon prosesleri ile kıyaslandığında yüksek fenol ve TOC giderii sağlayan bu proses katalizörün su ortamından magnetik olarak etkin şekilde ayrılabilmesi avantajı sağlamaktadır. Bu proses diğer fenol bileşikleri ve su kirleticilerinin oksidasyon ile arıtımı için ümit verici bir prosestir.

KAYNAKLAR

- Alapi T. and Dombi, A. 2007, Comparative Study of the UV and UV/VUV-Induced Photolysis of Phenol in Aqueous Solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 409-418.
- Alim, N.S., Lintang, H.O., Yuliati, L., 2016, Photocatalytic removal of phenol over titanium dioxide-reduced graphene oxide photocatalyst, *Materials Science and Engineering*, 107, DOI:10.1088/1757
- Al-Kandari, H., Abdullah, A.M., Mohamed, A.M., Al-Kandari, S., 2016, Photocatalytic Oxidation Of Wastewater Contaminated with Phenol Using Graphene/TiO₂ Nanocomposite, *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*, ISSN: 2321-9009
- Almquist, C. B., & Biswas, P. 2002, Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity. *Journal of Catalysis*, 212 (2), 145-156.
- Altıkat, A., 2012, Fenollerin ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi ve toksite üzerine etkisinin incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Anonim, 1998, Advanced Photochemical Oxidation Process. Handbook, US. EPA, Washington, DC.
- Arpaç, E., Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., & Sayılkan, H. 2007, Photocatalytic performance of Sn-doped and undoped TiO₂ nanostructured thin films under UV and vis-lights. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1-2), 69-74.
- Arslan, I., Balcioglu, I.A. ve Bahnemann, D.W., 2000, Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A Processes, *Dyes and Pigments*, 47, 207-218.
- Arslan, O. S., Ozan, K., Uzunören, N., 1998, Deneysel olarak deri yoluyla PCP (Pentaklorofenol) uygulanan ratların doku ve idrarlarında kalıntı düzeylerinin gaz kromatografi yöntemiyle araştırılması. *Turgut Özal Tıp Merkezi Dergisi* 5 (2,3).
- ATSDR., 2008, Toxicological Profile for Phenol, ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).
- Bahadır, E.B., 2012, Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kirlenmelerin Ozon Teknolojisi İle Gideriminin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Balcı, M., 2010, Fenol Tayini için Elektrokimyasal Yöntem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

- Bardakçı, S. 2007, Sol-Jel yöntemi ile hazırlanan TiO₂ ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi. Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Bektaş, T., Atalay, F., Uraz, C., Fenolün sulu çözeltisinin damlalı yataklı reaktörde katalitik ıslak hava oksidasyonu, Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L. and Javier, R.F., 2000, Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 41, 1271-1277.
- Benoit, P., Barriuso, E., Calvet, R., 1998, Biosorption characterization of herbicides, 2,4-D and atrazine, and two chlorophenols on fungal mycelium. *Chemosphere*, 37 (7),1271-82.
- Bolton, J.R., 2001, *Ultraviolet Applications Handbook*. Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada. p.40.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W. and Tolman, C.A., 2001, Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation technologies for Both Electric and Solar Driven Systems. *Pure Appl. Chem.*, 73(4), 627-637.
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini C., Arrighi L., 2008, Technologies for The Removal of Phenol from Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 265-288.
- Büyüktanır A., Karadağ M., 2010, Ultrasound bitirme tezi, Gazi Üniversitesi Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ankara.
- Carey, F.A., 2001, *Organic Chemistry*. McGraw-Hill Companies, 1106, New York, USA.
- Chaliha, S. and Bhattacharyya, K.G., 2008, Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41. *Chemical Engineering Journal*, 139, 575-588.
- Çakıroğlu, E., 2011, Titanyum Dioksit Esaslı TiO₂ fotokatalizör kullanılarak toksik madde içerikli atıksuların detoksifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Çatalkaya E.Ç., Bali U., Şengül, F., 2004, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi. SKKD,31-41 EPA, 2002. Manual Report for List of Chemical Priority, USA.
- Çatalkaya, E.Ç., Kargı, F., 2007, Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals Department of Environmental Engineering, Dokuz Eylül University, Buca, Izmir, Turkey

- Demirel, M., 2010, Klorlu fenol bileşiklerinin oksidasyon yöntemleri ile oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. and Rodriguez, M., 2002, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36, 1034–1042.
- Fox, M. A., and Dulay, M. T., Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 1993, 341-357.
- Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T., 1999, *TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc Publishers, Japan.
- Ghaly, M.Y., Hartel, G., Mayer, R. and Haseneder, R., 2001, Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process: A comparative study. *Waste Management*, 21(1), 41-47.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B., 2004, A review of imperative Technologies for wastewater treatment I: oxidation Technologies at ambient conditions *Advances in Environmental Research* 8, 501-551.
- Gogal, M., Przyjazny, A., Boczkaj, G., 2018, Wastewater Treatment by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Cavitation – A Review, *Chemical Engineering Journal*, 338, 599-627.
- Güler, İ., 2008, Atıksulardan Fenol ve Türevlerinin Biyolojik Yöntemlerle Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Gümü D. , 2007, Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile fenol ve 4 klorofenol giderimi. Yüksek Lisans Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Günay, N., 2010, Döner biyodisk reaktörde fenol giderimi. Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh., Anabilim Dalı, Erzurum
- Hamdaoui, O., ve Naffrechoux, E., 2007, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal Hazardous Materials*, 147 381-394
- Herrmann, J. M., 1999, Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, *Catalysis Today*, 53:1, 115-129.
- Hörchsh, F., 2000, Oxidation Eines Industriellen Mischabwassers mit Ozon und UV/H₂O₂. *Vom Wasser*, 95, 119-130.

- Hsu, C. L., & Sheu, D. C., 2004, Disinfection ability of TiO₂-containing coating. Thesis for Master of Science Department of Bioengineering, Tatung University, Taipei, Taiwan.
- Huang, C.R., Dong, C. and Tang, Z., 1993, Advanced chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13, 36-337.
- İmren, C., 2011, Endokrin Bozucu Dimetil Fitalatın Sülfat Radikali Bazlı Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N., Stentiford, E., 2000, Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75, 157-161.
- Jordan, W., Barneveld, H.V., Gerlich, O., Kleine-Boymann, M., Ullrich, J., 2000, Phenol, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 26.
- Jou, C.J.G. and Huang, G.C., 2003, A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed film bioreactor. *Advances in Environmental Research*. 7, 463-469.
- Kanat, A., 2009, Ultraviyole ışınları ile suların dezenfeksiyonu. IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi. 6-9 Mayıs, İzmir Kemer M. ve Kara Ş., 1998. Pamuklu Sentetik Tekstil Endüstrisi Atık sularının Arıtılması, U.Ü., Bursa, 225 s.
- Kuleyin, A., 2007, Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 144 (1-2), 307-315.
- Kuo W.G., 1992, Decolorizing Dye Wastewater with Fenton Reagent. *Water Research*, 26(7): 881-886.
- Korkut, Ş., 2003, Kimyasal oksidasyon ile atıksulardan fenol giderimi. Türkiye'de çevre kirlenmesi öncelikleri senpozyumu 4, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze-Kocaeli.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Barun, A.M., 1993, Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93(2), 671-696.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T., 1995, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews*, 95,735-758.
- Lubkin, G. B., 1996, Power Applications of High Temperature Superconductors, *Physics Today*, 49 ,48.
- Matthews, R. V. 1993, Photocatalysis in water purification. problem and prospects in photocatalytic purification and treatment of water and air. Elsevier Science Publishers, 121-138.

- Mert, A. 2006, Akriyat esaslı UV ışınlarıyla sertleşebilen reçinelerin Sol-Jel tekniğiyle modifiye edilerek dış dolgu malzemesi olarak kullanılması. Marmara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Molva, M., 2004, Removal of Phenol from Industrial Wastewaters Using Lignitic Coals, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Teknoloji Enstitüsü, İzmir, 79 s.
- Mustafaoğlu, D., 2011, Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2004, Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Technology. *Dyes and Pigments*, 63: 315- 321.
- Odabasoğlu, M., 2005, Organik Kimya Aromatik Bilesikler. No:119 Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 271.
- Özbelge, T.A., Özbelge, Ö.H. and Baskaya, S.Z., 2002, Removal of phenolic compounds from rubber-textile wastewaters by physico-chemical methods *Chemical Engineering and Processing* 41, 719-730.
- Özen, A., 2005, Fenolün ozonla giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Öztürk, F., 1994, Fotodegradasyon ile lineer alkil benzen sülfonat (LAB) ve fenol giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Özyıldız, F., 2006, TiO₂ ince filmleri ile kaplanmış yüzeylerin *Escherichia coli*'ye karşı fotokatalitik bakterisidal etkilerinin incelenmesi. Ege Üniversitesi Doktora Tezi, İzmir.
- Parra S., Sarria V., Malata S., Peringer P., Pulgarin C., 2000, Photochemical Versus Coupled Photochemical-Biological Flow System for the Treatment of Two Biorecalcitrant Herbicides: Metobromuron and Isoproturon. *Applied Catalysis B: Env.*, 27, 153-168.
- Parsons, S., Williams, M. 2004, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, Chapter 1, 5.
- Ray, M.B., Chen, P., Wang, L.K. ve Pehkonen, S.O., 2006, Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Processes, Wang, L.K., Hung, Y.T. ve Shammas, N.K. (Editor), *Handbook of Environmental Engineering*, The Humana Press Inc., Totowa, NJ.
- Richter, C.P., 2008, Titania Nanotubes for Solar Energy and Catalysis, Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, Northeastern University.

- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R. and Cater, S.R., 1997, Ferrioxalate mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, 31, 787-798.
- Sayıkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, E. ve Sayıkan, H. 2007, Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of Malachite Green dye under UV and VIS-irradiation. *Journal of Hazardous Material*, 148 (3), 735-744.
- Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B., 2002, *Organik Kimya. 7. Basımdan Çeviri* (Editörler: Güral Okay, Yılmaz Yıldırım). Literatür Yayınları: 84, İstanbul. 125s.
- Swapna, T., Sami, S., Mishra, L.C. and Leela, I., 2002, Degradation of phenol and phenolic compounds by a defined denitrifying bacterial culture. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 18 (1), 57-63.
- Tepe, Ö., Dursun, A., Dursun, G., 2012, Sulu çözeltilerdeki fenolün fenton yöntemiyle gideriminde proses parametrelerinin optimizasyonu, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul.
- Tike, B. 2007, Titanyum dioksit süspansiyon ve ince filmleri ile bakteriyel giderim. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Bitirme Tezi, Sivas.
- Türhan,2000., TiO₂ ve katkılı TiO₂ ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniv. U.S. Environmental Protection Agency, Toxicological Review Phenol. (CAS No. 108-95-2). In Support of Summary Information on Integrated Risk Information System (IRIS), 96 s.
- Venkatadri, R. and Peters, R.W., 1993, Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 10, 107-149.
- WHO., 1994, International Program on Chemical Safety (IPCS). Health and Safety Guide for Phenol (No. 88), (WHO) World Health Organization, GENEVA.
- Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H., Gu, J.D., 2004, Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, 57, 595-600.
- Yener, J. ve Aksu, Z., 1999, Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu. *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* 23, 93-104.
- Zayas, P.T., Geissler, G. ve Hernandez, F., 2007, Chemical Oxygen Demand Reduction in Coffee Wastewater Through Chemical Flocculation and Advanced Oxidation Processes, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 300-305.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Buket BAYRAKTAR BULUT
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : ANKARA 15.07.1993
Telefon :
Faks :
e-mail : buketbyrktr@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	
Üniversite	: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniverisitesi	2011
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi	2019
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

UZMANLIK ALANI

Çevre Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Aydın, M. E., Bedük, F., Aydın, S., Bulut, B., Sularda Fenol Kirliliği Ve Fenol Arıtımında İleri Oksidasyon Yöntemlerinin Performansı, III. Uluslararası Avrasya Multidisipliner Çalışmalar Kongresi,108-113 Nisan 2019,Gaziantep.