

**ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE FENOL VE
4-KLOROFENOL GİDERİMİ**

DİLEK GÜMÜŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON
YÖNTEMİ İLE FENOL VE 4-KLOROFENOL GİDERİMİ**

DİLEK GÜMÜŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç.Dr. FERYAL AKBAL**

SAMSUN-2007

ÖZET

Çeşitli kimya endüstrileri, demir çelik fabrikaları, petrol rafinerileri, kağıt sanayi, petrokimya endüstrisi, otomotiv yan sanayi ve reçine üretimi yapan tesisler gibi bir çok sanayi kuruluşu atıkları fenol ve türevlerini içermektedir. Son derece toksik ve insanlar için kansorejen olan bu kirleticilerin giderimi büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanan fenol ve 4-klorofenol içeren atıksuların demir elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon metodu ile giderimi incelenmiştir. Fenol ve 4-klorofenol giderim verimi üzerine, reaksiyon süresi, akım yoğunluğu, iletkenlik, başlangıç pH değeri, hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu ve başlangıç konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda demir elektrotlar ve yüksek oksitleyici gücü bilinen hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon ile fenol ve 4-klorofenolün mineralizasyonu sağlanmıştır.

Hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu 500 mg/l, iletkenlik 1000 μ S/cm, akım yoğunluğu 1 mA/cm², başlangıç pH 3,0 olduğunda 250 mg/l başlangıç konsantrasyonu için %91.71 fenol, %96.09 4-klorofenol giderimi elde edilmiştir.

5mA/cm² akım yoğunluğunda fenol için beş dakika elektroliz süresi sonunda %98,34 ile en yüksek giderim verimi elde edilmiştir. 4-klorofenol için giderim verimi 5 mA/cm² akım yoğunluğunda %99,73'e kadar ulaşmıştır. Her iki kirletici için H_2O_2 konsantrasyonu ve akım yoğunluğu arttıkça verimin arttığı gözlenmiştir. pH 3,0'de en iyi verim elde edilmiş ve pH arttıkça verimin azaldığı belirlenmiştir. İletkenliğin artmasıyla da giderim veriminin azaldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fenol, 4-klorofenol, elektrokimyasal oksidasyon, demir elektrot

ABSTRACT

Wastewater arising from different chemical industries like resin manufacturing, petrochemical, oil-refineries, paper making, cooking and iron smelting has high concentration of phenol and their derivatives which are extremely toxic and refractory in nature. Phenol is potential or known human carcinogen and is of considerable health concern, even at low concentration. The treatment of wastewater containing phenol is great importance.

In this study, treatment of phenol and 4-chlorophenol containing wastewater by electrochemical oxidation method by using iron electrodes was investigated. The influence of treatment time, current density, conductivity, initial pH, hydrogen peroxide concentration and initial concentration on phenol and 4-chlorophenol removal was investigated.

In the experimental studies, removal of phenol and 4- chlorophenol was achieved with Fenton reaction using electrogenerated Fe^{+2} which is produced by the oxidation of iron electrode and hydrogen peroxide which is a strong oxidant.

Phenol and 4-chlorophenol removal efficiencies were 91,71% and 96,09% respectively at hydrogen peroxide concentration (H_2O_2) of 500 mg/l, conductivity of 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, current density of 1 mA/cm^2 and initial pH of 3,0.

It was obtained that maximum removal efficiency was 98,34% for phenol and 99,73% for 4-chlorophenol at five minutes when current density was $5\text{mA}/\text{cm}^2$. It was determined that the removal efficiency of both pollutants increased by increasing hydrogen peroxide concentration and current density. The best removal efficiency was obtained at pH 3,0 and the removal efficiency was decreased by increasing pH. It was also observed that the removal efficiency was decreased by the increase of current density.

Keywords: Phenol, 4-chlorophenol, electrochemical oxidation, iron electrode

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım süresince her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Feryal AKBAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Başta bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Osman N. Ergün olmak üzere tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen tüm bölüm hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana her türlü desteği veren ve hep yanımda olan sevgili aileme ve eşime en derin teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Fenolün Tanımı ve Özellikleri	2
2.1.1. Fenolün Fiziksel Özellikleri	2
2.1.2. Fenolün Kimyasal Özellikleri	4
2.2. Fenol Kaynakları ve Üretim Yöntemleri	4
2.3. Fenolün Kullanım Alanları	4
2.4. FENOLÜN TOKSİK ETKİSİ	6
2.5. Sulara Fenol ve Fenol Bileşikleri	7
2.5.1. Sular İçin Fenol Kaynakları	7
2.5.1.1. Konsantre Fenolik Atıkların Arıtılması	9
2.5.1.2. Orta Derece Konsantrasyonlu Fenolik Atıkların Arıtılması	10
2.5.1.3. Seyreltik Fenolik Atıkların Arıtılması	10
2.6. Elektrokimyasal Arıtım	10
2.6.1. Direkt Anodik Oksidasyon	11
2.6.2. İndirekt Anodik Oksidasyon	12
2.6.3. Elektrokimyasal Arıtımın Olumlu Yönleri	14
2.6.4. Elektrokimyasal arıtımın Olumsuz Yönleri	14
2.6.5. Elektrot Malzemesinin Seçimi	14
2.7. Fenton ve Elektro-Fenton Prosesleri	15
2.7.1. Fenton Prosesi	15
2.7.2. Elektro-Fenton Prosesi	16
2.8. Fenolün Elektrokimyasal Dekompozisyonu	19
3. MATERYAL ve METOT	22
3.1. Materyal	22
3.2. Kullanılan Laboratuar Ölçekli Pilot Düzenek	22
3.3. Deneysel İşlem	23
3.4. Analiz Metotları	23
3.4.1. Fenol Tayini	23
3.4.2. KOI Tayini	26
3.5. Kullanılan Eşitlikler	28

İÇİNDEKİLER (Devamı)

3.5.1. Akım Yoğunluğu	28
3.5.2. Enerji Tüketimi	28
3.5.3. Faraday/m ³	29
4. BULGULAR	30
4.1.Fenol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Oksidasyonu	30
4.1.1 Akım Yoğunluğunun Etkisi	30
4.1.2 İletkenliğin Etkisi	33
4.1.3 Başlangıç pH Değerinin Etkisi	36
4.1.4. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	39
4.1.5. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	44
4.1.6. KOI Giderimi	47
4.1.7. Fenton Prosesi ile Fenol ve KOI giderimi	48
4.1.8. Reaksiyon Kinetiği	49
4.2. 4-klorofenol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Oksidasyonu	50
4.2.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi	50
4.2.2. İletkenliğin Etkisi	54
4.2.3. Başlangıç pH Değerinin Etkisi	57
4.2.4. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	60
4.2.5. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	65
4.2.6. KOI Giderimi	68
4.2.7. Fenton Prosesi ile 4-klorofenol ve KOI Giderimi	69
4.2.8. Reaksiyon Kinetiği	70
5.TARTIŞMA	71
5.1. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine Zamanın Etkisi	71
5.2. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	71
5.3. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine İletkenliğin Etkisi	72
5.4. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine Başlangıç pH'sının Etkisi	74
5.5. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	75
5.6. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	76
5.7. Mineralizasyon Çalışmaları	77

5.8. Fenton ve Elektro-Fenton Prosesinin Karşılaştırılması	77
6.SONUÇ ve ÖNERİLER	79
Kaynakça	81
Ekler	85

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları	5
Şekil 2.2. Kirletici Giderim Şeması (a) Direkt Anodik Oksidasyon (b) İndirekt Oksidasyon	11
Şekil 2.3. (a) Eş zamanlı olarak oksijen oluşumu ile organik bileşiklerin anodik oksidasyon mekanizması , (b) klorür içeren ortamda inert elektrotta anodik oksidasyon mekanizması	12
Şekil 2.4. Fenolün demir ve hidrojen peroksitle reaksiyonu	16
Şekil 2.5. Elektro-Fenton reaksiyonlarının çeşitli tipleri	17
Şekil 2.5. Fenolün elektrokimyasal oksidasyon mekanizması	20
Şekil 3.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü	22
Şekil 3.2. Fenol Kalibrasyon Grafiği	25
Şekil 3.3. 4-klorofenol Kalibrasyon Grafiği	26
Şekil 3.4. KOI Kalibrasyon Grafiği	28
Şekil 4.1. Fenol için farklı akım yoğunluklarının giderim verimine etkisi	32
Şekil 4.2. Fenol için farklı akım yoğunluklarında enerji tüketimi	32
Şekil 4.3. Fenol için farklı iletkenlik değerlerinin giderim verimine etkisi	35
Şekil 4.4. Fenol için farklı iletkenlik değerlerinde enerji tüketimi	35
Şekil 4.5. Fenol için farklı başlangıç pH değerlerinin giderim verimine etkisi	38
Şekil 4.6. Fenol için farklı pH değerlerinde enerji tüketimi	39
Şekil 4.7. Fenol için farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi	43
Şekil 4.8. Fenol için farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında enerji tüketimi	43
Şekil 4.9. Fenol için farklı kirletici konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi	46
Şekil 4.10. Fenol için farklı kirletici konsantrasyonlarında enerji tüketimi	46
Şekil 4.11. Fenol ve KOI giderim verimleri	47
Şekil.4.12. Fenol ve KOI giderimleri için enerji tüketimi	48
Şekil.4.13. Fenton prosesi ile Fenol ve KOI giderimleri	48
Şekil 4.14. 4-klorofenol için farklı akım yoğunluklarının giderim verimine etkisi	53
Şekil 4.15. 4-klorofenol için farklı akım yoğunluklarında enerji tüketimi	53
Şekil 4.16. 4-klorofenol için farklı iletkenlik değerlerinin giderim verimine etkisi	56
Şekil 4.17. 4-klorofenol için farklı iletkenlik değerlerinde enerji tüketimi	56

ŞEKİLLER (Devamı)

Şekil 4.18. 4-klorofenol için farklı pH değerlerinin giderim verimine etkisi	59
Şekil 4.19. 4-klorofenol için farklı pH değerlerinde enerji tüketimi	60
Şekil 4.20. 4-klorofenol için farklı H_2O_2 konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi	64
Şekil 4.21. 4-klorofenol için farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında enerji tüketimi	64
Şekil 4.22. 4-klorofenol için farklı kirletici konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi	67
Şekil 4.23. 4-klorofenol için farklı kirletici konsantrasyonlarında enerji tüketimi	67
Şekil 4.24. 4-klorofenol ve KOI giderim verimleri	68
Şekil 4.25. 4-klorofenol ve KOI giderimleri için enerji tüketimi	68
Şekil 4.26. 4-klorofenol ve KOI giderim verimleri	69

TABLÖLAR

Tablo 2.1. Fenolün Fiziksel Özellikleri	2
Tablo 2.2. Bazı Fenollerin Fiziksel Özellikleri	3
Tablo 2.3. Bazı Fenollerin Zehirlilik Değerleri	6
Tablo 2.4. Ana Atığı Fenol Olan Endüstriler	8
Tablo 2.5. Elektro-Fenton reaksiyonlarının çeşitli tipleri	17
Tablo 2.6. Farklı anot materyallerinin performanslarının karşılaştırılması	21
Tablo 3.1. Fenol ve 4-klorofenole ait bazı fiziksel özellikler	22
Tablo 4.1. 1mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	30
Tablo 4.2. 2,5mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	31
Tablo 4.3. 5mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	31
Tablo 4.4. 1000µs/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	33
Tablo 4.5. 3000µs/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	34
Tablo 4.6. 5000µs/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	34
Tablo 4.7. pH 3 değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	36
Tablo 4.8. pH 5 değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	37
Tablo 4.9. pH 7 değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	37
Tablo 4.10. pH 9 değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	38
Tablo 4.11. H ₂ O ₂ :0 mg/l’de yapılan deney koşulları ve bulguları	40
Tablo 4.12. H ₂ O ₂ : 100 mg/l değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	40
Tablo 4.13. H ₂ O ₂ : 250 mg/l değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	41
Tablo 4.14. H ₂ O ₂ : 500 mg/l değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	42
Tablo 4.15. Co: 250 mg/l değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	44

TABLÖLAR (Devamı)

Tablo 4.16. Co: 500 mg/l değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	45
Tablo 4.17. Co: 750 mg/l değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	45
Tablo 4.18. Fenol ve KOI giderimleri	47
Tablo 4.19. Fenol için k ve R ² değerleri	50
Tablo 4.20. 1mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	51
Tablo 4.21. 2,5mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	52
Tablo 4.22. 5mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	52
Tablo 4.23. 1000µs/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	54
Tablo 4.24. 3000µs/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	55
Tablo 4.25. 5000µs/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	55
Tablo 4.26. pH 3 değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	57
Tablo 4.27. pH 5 değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	58
Tablo 4.28. pH 7 değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	58
Tablo 4.29. pH 9 değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	59
Tablo 4.30. H ₂ O ₂ 'in olmadığı ortamdaki deney koşulları ve bulguları	61
Tablo 4.31. H ₂ O ₂ 'in 100 mg/l olduğu ortamdaki deney koşulları ve bulguları	61
Tablo 4.32. H ₂ O ₂ 'in 250 mg/l olduğu ortamdaki deney koşulları ve bulguları	62
Tablo 4.33. H ₂ O ₂ 'in 500 mg/l olduğu ortamdaki deney koşulları ve bulguları	63
Tablo 4.34. Co: 250 mg/l değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	65
Tablo 4.35. Co: 500 mg/l değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	66
Tablo 4.36. Co: 750 mg/l değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları	67
Tablo 4.37. Fenol ve KOI giderimleri	68
Tablo 4.38. 4-klorofenol için k ve R ² değerleri	70

1.GİRİŞ

Son yüzyılın en ciddi çevre problemlerinden bir tanesi zehirli atıkların güvenli bir biçimde ortadan kaldırılmasıdır. Çevreye terk edilen pek çok zehirli atığın uzun vadeli etkisi hakkında henüz yeterli bilgi mevcut değildir. Bu tür bileşiklerden olan fenol ve fenol türevleri kimya ve imalat endüstrilerinde geniş kullanımı nedeniyle özellikle endişe yaratmaktadır.

Endüstriyel kaynaklı pek çok ürün doğada yaygın olarak bulunan fenol miktarının artmasına neden olmaktadır. Fenol ve fenollü bileşikler sebebiyle meydana gelen su kirliliği önemli bir problemdir (Kumar, S. ve ark., 1987). Fenol bileşikleri yüksek toksisitelerinden, yüksek oksijen ihtiyaçlarından (2,4 kgO₂/kg) ve düşük biyolojik parçalanabilirliklerinden dolayı atıksularda birincil kirletici olarak kabul edilir (Lanouette, 1977; Gattrell ve Kirk, 1990).

Yüksek konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtımında geri kazanma teknikleri yada yakma teknolojileri kullanılabilir. Düşük kirletici konsantrasyonlarında arıtma teknolojisinin seçimi daha zordur ve çeşitli arıtma prosesleri alternatif oluştururlar (A. de Lucas 2002). Ekonomik açıdan endüstriyel atıkların arıtımında biyolojik proseslerin kullanımı tavsiye edilir. Bununla beraber fenolik bileşikler yüksek oranda toksiktir ve biyolojik arıtım için elverişsizdir. Bu nedenle fenolik atıkların arıtımında ozonlama ya da kimyasal oksidasyon gibi kimyasal tekniklerin kullanımı daha başarılıdır. Bu tekniklerin arasında adsorbsiyon ve elektrokimyasal oksidasyon sık sık literatürlerde yer almaktadır (Teng ve Hsie, 1998; Diez, Mora ve ark., 1999).

Kimyasal arıtım metotları, nispeten daha az verimle çalışırlar ve bu yüzden aynı giderim verimini elde etmek için daha uzun bir reaksiyon süresine ve dolayısıyla daha büyük reaktörlere ihtiyaç duyarlar. Son zamanlarda atıksu arıtımında elektrokimyasal arıtım metotlarının, kolay kontrol edilebilmeleri, daha az yer kaplayan reaktörlerin kullanımı ile artan etkinlikleri sebebiyle kullanımları yaygınlaşmaktadır. (Yıldız, 2003).

Bu araştırmanın amacı, fenol ve 4-klorofenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin araştırılması ve sistem üzerinde etkili olabilecek parametrelerin incelenmesidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fenolün Tanımı ve Özellikleri

Fenoller, benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil gurubu bulunduran bileşiklerdir. Fenol, monohidroksibenzenin (C_6H_5OH) özel adı ve ayrıca hidroksibenzenden türemiş olan bileşik sınıfının genel adıdır (Odabaşoğlu, 2005).

Literatürde basitçe fenol olarak tarif edilmesine rağmen, fenol deyimi polifenoller , klorofenoller ve fenoksitler gibi çeşitli birbirine benzeyen kimyasal bileşikler kapsamaktadır (Yıldız ve ark., 2004).

Fenol ilk defa 1839 yılında F. Runge tarafından kömür katranından ayrılmış ve “karbolik asit” olarak adlandırılmıştır. Bu tarihten sonra fenolün benzenin sülfolanması ve sülfonun hidrolizi yoluyla ilk defa sentetik olarak elde edilmesine kadar geçen sürede kömür katranı fenol elde edilmesinde kullanılan tek kaynak olma özelliğini korumuştur (Korkut, 2003).

Günümüzde kömür katranından çok az fenol elde edilmekte, fenol üretiminin hemen tamamı sentetik yollardan gerçekleştirilmektedir (DPT, 1991).

2.1.1. Fenolün Fiziksel Özellikleri

Fenol kendine özgü kokusu olan, beyaz, kristal yapıda bir bileşiktir. Bazı fiziksel özellikleri Tablo 2,1’de yer almaktadır (Alpağut, 1995; DPT,1991).

Tablo 2.1. Fenolün Fiziksel Özellikleri

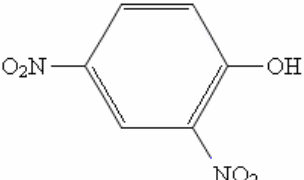
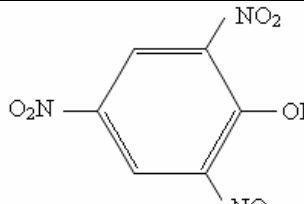
Formül	C_6H_5OH
Molekül ağırlığı	94.144 g
Erime noktası	40.90 °C
Kaynama noktası	181.75°C
Yoğunluğu	1.05760 g/cm ³
Parlama Noktası	79°C
Erime ısısı	29kal/g
Buharlaşma ısısı	103.4 kal/g
Yanma ısısı	779kal/g
Refraktif indeksi	1.5425n _o
20°C’de dissosiasyon sabiti;K	1.28x10 ⁻¹⁰

Fenoller su molekülleri ile kuvvetli hidrojen bağları yapabilirler ve bu nedenle suda çözünebilirler. Bu hidrojen bağları, fenollerin kaynama noktalarının aynı molekül kütesine sahip hidrokarbonların kaynama noktalarından daha yüksek olmasına yol açar. Örneğin fenol ve toluenin molekül kütleleri aynı olduğu halde, fenolün kaynama noktası (181.75°C) toluenin kaynama noktasından (110,6 °C) daha yüksektir (Odabaşoğlu, 2005).

Fenol; etil eter, metil alkol, etil alkol, karbon tetraklorür, asetik asit, gliserin, sıvı kükürtdioksit ve benzende çözünür. Parafinik hidrokarbonlardaki çözünürlüğü daha azdır (DPT, 1991).

Fenolün erime noktası, saf fenole su eklenmesi ile değişebilir. %6'nın üzerinde su içeren fenol oda sıcaklığında sıvı haldedir, %28 ile %92 arasında su içeren fenol ve fenol içeren su olmak üzere iki değişik sıvı fazdan oluşur (Alpağut, 1995). Tablo 2.2.'de bazı fenollerin fiziksel özellikleri verilmiştir (Odabaşoğlu, 2005).

Tablo2.2. Bazı Fenollerin Fiziksel Özellikleri

Adı	Formülü	E.N. (°C)	K.N. (°C)	Suda Çözünürlüğü g 100 mL ⁻¹
Fenol	C ₆ H ₅ OH	43	182	9.3
2-Metilfenol	o-CH ₃ C ₆ H ₄ OH	30	191	2.5
3- Metilfenol	m-CH ₃ C ₆ H ₄ OH	11	201	2.6
4-Metilfenol	p-CH ₃ C ₆ H ₄ OH	35.5	201	2.3
2-Klorofenol	o-ClC ₆ H ₄ OH	8	176	2.8
3-Klorofenol	m-ClC ₆ H ₄ OH	33	214	2.6
4-Klorofenol	p-ClC ₆ H ₄ OH	43	220	2.7
2-Nitrofenol	o-O ₂ NC ₆ H ₄ OH	45	217	0.2
3-Nitrofenol	m-O ₂ NC ₆ H ₄ OH	96		1.4
4-Nitrofenol	p-O ₂ NC ₆ H ₄ OH	114		1.7
2,4-Dinitrofenol		113		0.6
2,4,6-Trinitrofenol (pikrik asit)		122		1.4

2.1.2. Fenolün Kimyasal Özellikleri

Fenolün kimyasal özellikleri, hidroksil gurubuyla aromatik halkanın birbiri üzerindeki etkileriyle belirlenir. Elektronegatif fenil gurubu hidroksil guruba bir miktar asitlik kazandırır (DPT, 1991). Sulu çözeltide 25 °C’de pKa: 1.3×10^{-10} , dur. Bu nedenle fenol, kuvvetli bazlarla reaksiyona girerek fenoksitler, fenolatlar ve fenatları meydana getirir. Bu tuzların birçoğu, özellikle sodyum ve potasyum tuzları suda çözünür ve hepsi karbondioksit ortamında hızlı dekompoze olarak fenolü meydana getirir (Alpağut, 1995; DPT, 1991).

Fenoller yapı olarak alkollere benzemesine rağmen, onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir. Bir çok alkolün pKa değeri 18 dolaylarındadır. Bununla birlikte, fenollerin pKa değerleri 11’den daha küçüktür (Odabaşoğlu, 2005).

2.2. Fenol Kaynakları ve Üretim Yöntemleri

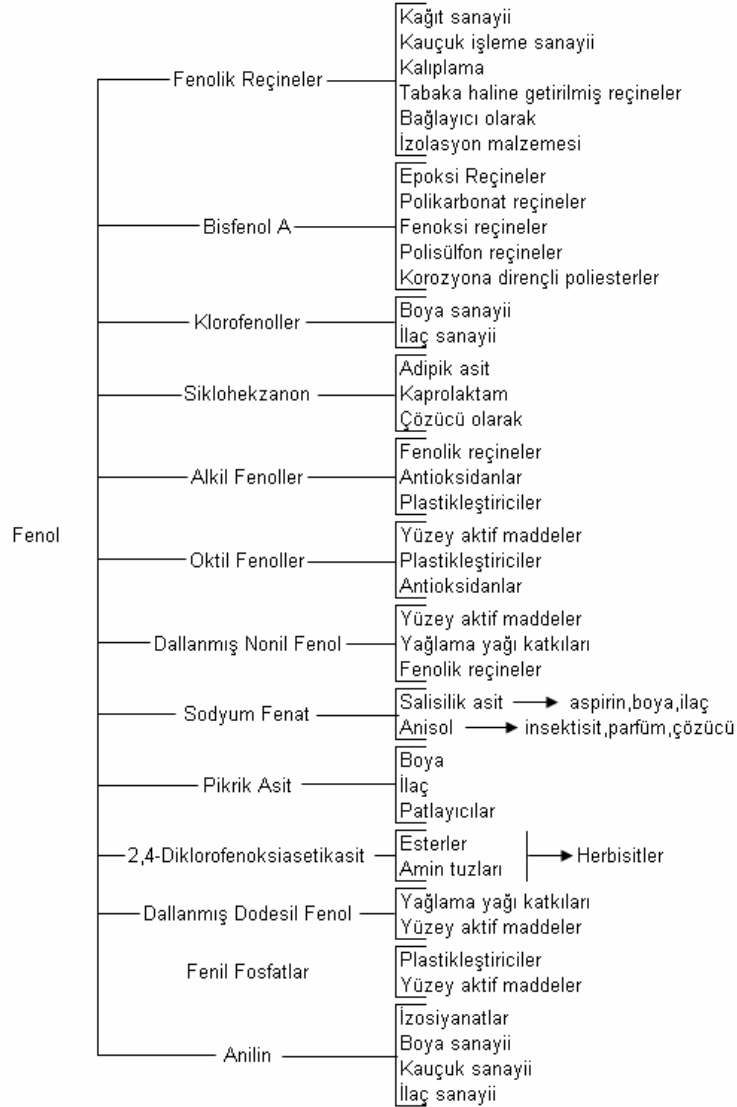
Fenol doğada az miktarda da olsa serbest halde veya ester şeklinde bağlı olarak bulunur. Odun, odunkömürü ve taşkömürünün termik bozunması ve petrolün krakingi sonucu büyük miktarlarda elde edilir. Fenol ayrıca bunların katranlarından da elde edilir (Alpağut, 1995). Kömür katranındaki fenol oranı %0.57 civarındadır. Ancak bu doğal hammaddeden fenol üretimi, sentetik fenol üretimine göre oldukça önemsizdir (DPT, 1991).

2.3. Fenolün Kullanım Alanları

Fenolden üretilen en önemli üç ürün fenolik reçineler, bisfenol A ve kaprolaktamdır (Alpağut, 1995). Günümüzde kimya ve ilaç endüstrisinde de fenolden yararlanılmaktadır. Aspirin ve boyar madde üretiminin hammaddesi olan salisilatlar fenolden elde edilir. Klorofenol ve türevleri, mantarlar, bakteriler ve zararlı otları yok etmek için kullanılır. Alkilfenoller deterjanların önemli bir gurubunu oluşturur. Üretilen fenolün büyük bölümü naylon üretiminde kullanılan sikloheksanol ve epoksi reçinelerinin hammaddesi olan bisfenol-A ‘ya dönüştürülür (Alpağut, 1995).

Fenolün en çok kullanıldığı alan, fenolik reçine üretimidir. Fenolik reçineler ise inşaat, otomotiv ve ev aletleri endüstrilerinde kullanılmaktadır (DPT, 1990). Patlayıcı maddelerin, farmasötik ürünlerin, boyar maddelerin, sentetik tabaklama maddelerinin, emülgatörlerin, yumuşatıcıların, yağlama yağlarının, bitki koruma ilaçlarının, plastik

maddelerin ve diğer birçok kimyasal ürünlerin üretiminde fenolün ara ürün olarak önemli bir yeri vardır (Alpağut, 1995). Fenol ve türevleri sentetik reçinelerin, kauçuk işleme ve yalıtım malzemelerinin, yüksek sürtünmeye dayanıklı maddelerin üretiminde, biyosid, dezenfektan, boya, antioksidan, orlon üretimi, azot işleme, tekstil sanayi, fiberglas üretimi, dökümhaneler, patlayıcı maddeler ve fotoğrafçılıkta kullanılan bazı kimyasalların üretiminde ayrıca katı ve sıvı yakıtların işlenmesi sırasında yan ürün olarak kullanılmaktadırlar (Yıldız, 2004). Fenolün formaldehit ile kondensasyonu yapılarak fenoplastlar elde edilmektedir (Alpağut, 1995). Fenol ve türevlerinin kullanım alanları Şekil 2.1.'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları (Öztürk , 1994)

2.4. Fenolün Toksik Etkisi

Fenoller yüksek toksisitelerinden, yüksek oksijen ihtiyaçlarından ve düşük biyolojik parçalanabilirliklerinden dolayı atıksularda birincil kirletici olarak değerlendirilir (Körbahti ve Tanyolaç, 2003). Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0.001 mg/l ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0.002 mg/l olarak belirlenmiştir. Türk standartlarında da izin verilebilecek maksimum fenol konsantrasyonu 0,002 mg/l olarak belirlenmiştir. 2 mg/l fenol konsantrasyonu balıklar için toksiktir ve 10-100 mg/l arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sucul yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır (Körbahti ve Tanyolaç, 2003). Fenolik bileşikler, WHO tarafından belirlenen 126 öncelikli kirletici arasında 11. sırada yer almaktadır. Bazı fenollerin zehirlilik değerleri ve insan sağlığına olan etkileri Tablo 2.3’de görülmektedir (Alpağut, 1995).

Tablo 2.3. Bazı Fenollerin Zehirlilik Değerleri (Alpağut, 1995)

Bileşik	İzin verilebilir konsantrasyon değeri ve insan sağlığına etkisi
4-Kloro-m-krezol	Sularda belirlenmiş bir sınır yoktur. LD50 =50-500 mg/kg
2,4-dimetil fenol	400µg/l; kanserojendir
2,4-dinitrofenol	İnsanlar tarafından tüketilen ve balıkların yaşadığı sularda 70µg/l; deri tarafından absorblandığında zehirler.
4-nitrofenol	Sularda 70µg/l; p-izomeri çok zehirlidir, deri tarafından absorblanır.
pentaklorofenol	Sularda 1.0 µg/l ;fetotoksin ve teratojendir
2,4,6-triklorofenol	Sularda 0µg/l ; 12 µg/l seviyesinde 1/100.000 kanser riskini artırır.

Fenol iyi bilinen bir zehirdir, Derinin tahrişi, solunum organlarının tahrişi, sindirim bozukluğu, böbrek rahatsızlığı, kanda bozulma, sinir sistemi rahatsızlıkları, fenolün neden olduğu rahatsızlıklardan bazılarıdır (Arslan ve ark, 1998).

Fenoller ağız, solunum, deri ve diğer tüm yollardan vücuda kolaylıkla alınabilmektedir, plazma proteinlerine yüksek oranda bağlanır ve bu aşamada tiroit hormonlarının plazma proteinlerine bağlanmasını yarışmalı olarak engeller. Kısmen karaciğer ve böbreklerde birikim gösterebilir. Şiddetli fenol zehirlenmeleri, solunum

bozukluğu, hızla artan vücut ısısı ve bunlarla beraber koyu renkli kan ve ölümle sonuçlanır (Arslan ve ark, 1998).

Fenol deri yoluyla absorbe edildiğinde toksik bir maddedir. Fenolle temas eden deri yüzeyi küçük bir yüzey dahi olsa ölümle sonuçlanabilir. Deriyle teması tehlikeli ve açık yaralara sebep olur (DPT, 1991).

Fenol buharı solunduğunda solunum yollarına ciddi şekilde zarar verir. Kapalı çalışma alanlarında izin verilen maksimum fenol konsantrasyonu 5 ppm'dir. Ancak solunum yolları zehirlenmesi oldukça seyrek (Alpağut, 1995).

Fenol buharları, gözler, burun ve deriyi rahatsız eder. ABD'deki Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü'ne (NIOSH) göre, işçiler 20 mg/m³'den daha fazla oranlardaki fenol konsantrasyonlarına maruz kalmamalıdır. Bu oran 10 saatlik iş günü ve 40 saatlik iş haftası esas alınarak bulunmuş zaman ağırlıklı ortalama konsantrasyonu göstermektedir (DPT, 1991).

2.5. Sularda Fenol ve Fenol Bileşikleri

2.5.1. Sular İçin Fenol Kaynakları

Fenol kullanım alanları aynı zamanda da birer endüstriyel fenolik kirletici kaynağıdır. Endüstriyel atıksularda fenol ve fenol türevlerine sıkça rastlanmaktadır. Fenol içeren atıksuların dezenfekte amacıyla klorlanması ise klorofenollerin oluşumuna neden olmaktadır (Yener ve Aksu, 1997). Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi izomere bağlı olarak değişim gösterir (Yener ve Aksu, 1997). Klorofenoller sularda koku ve tat probleminin yanı sıra kansorejendirler ve aşırı derecede çevre kirliliği meydana getirirler (Uğurlu, 2003).

Klorlu fenoller ve türevlerinin yıllık üretimi binlerce tonla ifade edilen miktarlara ulaşmaktadır. Örneğin pentaklorofenolün yıllık üretimi 5000 tondur. Bu maddeler tarımda kullanıldıkları için doğaya girip birikebilmektedirler. Ayrıca kazara meydana gelen dökülmeler, depolama tanklarının uygun bir şekilde temizlenmemesi, pestisit depolama alanlarından sızıntılar ve üretim yerlerindeki atıkların deşarj edilmesi de kirlenme nedenleri arasındadır (Ünal, 2002).

Petrol rafinerileri ve kok kömürü fabrikaları önemli miktarda fenolik atıksular üreten endüstrilerdir. Kimya endüstrileri, patlayıcı üretimi ve fenolik reçine imalatı da fenolik atıkların kaynaklarındandır (Körbahti, Tanyolaç, 2003). Demir çelik fabrikaları, kok ve hava gazı üretim tesisleri karbonizasyon prosesi ile işletilmektedir ve karbonizasyon prosesi sırasında suya önemli miktarda fenol karışmaktadır (Erhan, 2000). Kömür dönüştürme atıklarında, organik bileşiklerin % 60–80 ‘i fenolik bileşiklere aittir ve kömür gazlaştırma işlemlerinin sonucunda oluşan atıklar 1,7–6,6 g/L fenol içermektedir (Körbahti, Tanyolaç, 2003). Tablo 2.4.’de ana atığı fenol olan endüstriler görülmektedir.

Tablo 2.4. Ana Atığı Fenol Olan Endüstriler (Alpağut,1995).

Endüstri	Atığın Kaynağı	Kirlilik
Kömür Gazlaştırma	1:Gazlaştırma Jeneratörü 2:Jeneratör	Fenoller, NH_4^+ , CN^- , SCN^- , Asitler, Katran NH_4^+ , CN^- , SCN^- , HCOOH
Boya Üretimi	Üretim	Dinitrotoluen (D.N.T.), Dinitrobenzen (D.N.B.), Klorlanmış Çözücüler, Nitrofenol ,Nitroanilin
Fiber Glas Üretimi	Fiber üretimi, Yağlama	Yüksek Askıda katılar, BOİ ve KOİ , Jelâtin, Silikanlar, Çeşitli Asetatlar, Fenolik Reçineler
Yapışkan Üretimi	Yapışkan Karışımlarının Hazırlanması	Fenol-Formaldehit ve Üreformaldehit Reçineleri, Jelâtinler, Nişasta, Epoksi Reçineler ve Çözücüler, Yüksek KOİ , Ortalama BOİ ve Askıda katılar
Uçak ve Havaalanı Yıkama	Boyalı Yüzeylerin Temizlenmesi	Yüksek KOİ , Deterjanlar, Silikatlar, Fosfatlar, Kromik Asit, Yağlar, Kerosen ve Fenoller

Fenolik atıksuların arıtımı atık konsantrasyonuna göre 3 grupta incelenebilir.

- Konsantre fenolik atıkların arıtılması
- Orta derece konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması
- Seyreltik fenolik atıkların arıtılması

2.5.1.1. Konsantre Fenolik Atıkların Arıtılması

500 mg/l konsantrasyonun üzerindeki fenolik atıklar konsantre atık grubuna girmektedir. Atıksulardaki yüksek konsantrasyonlardaki fenollerin geri kazanılması ekonomik olarak çok caziptir (Alpağut, 1995). Yüksek konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtımı kompleks bir sorun değildir ve ekonomik bir yaklaşım olduğunda geri kazanma teknikleri uygulanabilmektedir (Canizares ve ark., 2004). Aktif karbon adsorbsiyonu ve çözücü ekstraksiyon yöntemleri yaygın olarak fenol geri kazanımında kullanılmaktadır (Körbahti, 2003).

Fenoller sulardan 2000–4000 mg/l ‘nin üzerindeki konsantrasyonlarda ekonomik olarak geri kazanılabilirler (Körbahti ve Tanyolaç, 2001). Yüksek konsantrasyonlarda fenol içeriği olan endüstrilerde fenolün geri kazanımı söz konusu olabilir.

Fenol ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler içinde en yaygın olarak benzol kullanılmaktadır. Bunun sebebi benzolün karbonizasyon proseslerinin bir yan ürünü olmasıdır. Fenol ekstraksiyonunda kullanılan diğer maddeler hafif katran yağı, naftalin içermeyen yıkama yağı ve antrasen yağıdır. Ayrıca hidrojenlendirilmiş katran yağları, gaz yağı, nafta ve karbol yağı, trikresil fosfat ve fenosolvan ekstraksiyon maddesi olarak kullanılabilir. Benzenle fenol ekstraksiyonu iki ayrı yöntem yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Birinci yöntemde, fenol bir çözücü (benzol) tarafından absorblanır ve sonra çözücü fenolden termal bir yöntem vasıtasıyla (buhar sıyırma gibi) ayrılıp yeniden kullanılabilir. İkinci yöntemde ise, fenol bir çözücü tarafından absorplanır ve bunu takiben çözücü fenolden sodyum hidroksit yıkanması ile ayrılır. Oluşan fenolat özel hücrelerde CO₂ ile muamele edilip sonra serbest fenol ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) elde edilir. Sodyum karbonat (Na₂CO₃) , kireç (Ca(OH)₂) ile muamele edilerek sodyum hidroksit yeniden oluşturulur ve sisteme geri gönderilir. Pott-Hilgenstock yöntemi olarak bilinen bu yöntem Almanya ve Polonya’da oldukça yaygındır ve bu yöntemle geri kazanılan fenol oldukça fazladır (Şengül, 1991). Yağ ekstraksiyonu ile 1500–2000 mg/l ‘lerdeki fenol konsantrasyonunun 10–30 mg/l ‘ye düştüğü belirtilmiştir. Ancak, atıksuda çözücü ekstraksiyonundan sonra ve gaz ayırma işlemlerinde yüksek konsantrasyonlarda fenol atık olarak kalmaktadır (Körbahti ve Tanyolaç, 2003).

2.5.1.2. Orta Derece Konsantrasyonlu Fenolik Atıkların Arıtılması

5–500 mg/l fenol konsantrasyonu içeren atıksular bu gruba girmektedir. Halkaya bağlı grupların pozisyonu, bağlı grupların sayısı, türü, grupların boyutu ve karmaşıklığı ve bileşenlerin sayısı, bunların uzaklaştırılmasına etki eden faktörler arasındadır (Yener ve Aksu, 1997). Orta derecede fenol konsantrasyonuna sahip atıkların arıtımında fiziksel, biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtım teknikleri uygulanmaktadır. Fenol konsantrasyonu daha düşük olduğunda arıtma teknolojisinin seçimi daha zordur ve çeşitli arıtma prosesleri alternatif oluştururlar (Canizares ve ark., 2004). Ekonomik açıdan genellikle biyolojik proseslerin kullanımı tavsiye edilir, bununla beraber fenolik bileşikler yüksek oranda toksiktir ve bazı koşullarda biyolojik arıtım için elverişsizdir (Canizares ve ark., 2004).

Orta derece konsantrasyonda fenol içeren atıkların arıtımında biyolojik arıtımın yanı sıra adsorpsiyon yöntemi de sıkça kullanılmakta ve biyolojik arıtmaya rakip olarak görülmektedir.

2.5.1.3. Seyreltik Fenolik Atıkların Arıtılması

5 mg/l ‘nin altındaki atıklar seyreltik atıklar grubuna girmektedir. Çok yüksek konsantrasyonlar dışında, biyolojik arıtma genellikle fenolü 0,5–1 mg/l ‘ye kadar düşürebilmektedir. Seyreltik fenolik atıkların arıtılmasında kimyasal ya da fizikokimyasal yöntemler biyolojik yöntemlerin yerini tutmaktadır. Aynı zamanda adsorpsiyon yöntemi de seyreltik atıksuların arıtılmasında etkili bir yöntemdir (Alpağut, 1995).

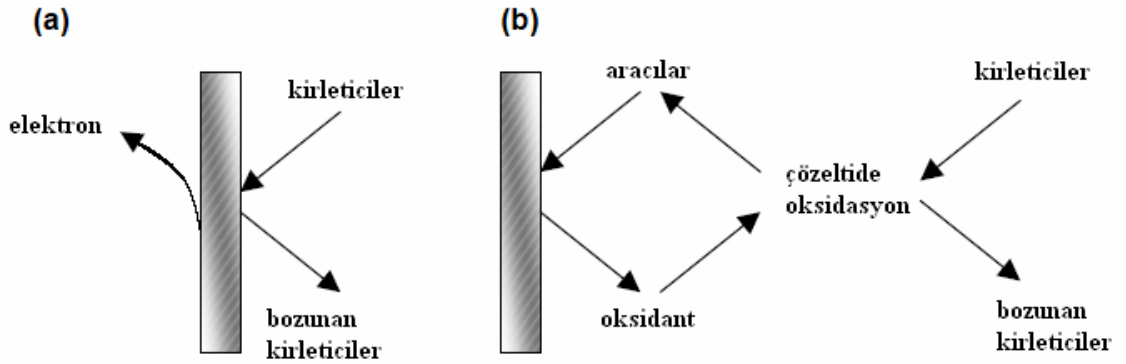
2.6. Elektrokimyasal Arıtım

Elektrokimya endüstriyel atıksu arıtımına yeni ve ilginç yaklaşımlar sunmaktadır, özellikle elektrokimyasal dönüşüm kirletici konsantrasyonu düşük ve çok toksik atıklar için cazip bir arıtma yöntemi olarak ortaya çıkmaktadır. Elektrokimyasal arıtımda kullanılan ana reaktif elektrondur ve ayrıca bir kimyasal madde ilavesi gerektirmeden reaksiyon elektrotlar vasıtasıyla yürütülmektedir (Rajkumar ve Palanivelu, 2004).

Elektrokimyasal arıtım tekniği çoğunlukla kullanılan anodun tipine, atıksuyun özelliklerine ve işlem şartlarına bağlıdır ve son yıllarda pilot ölçekli tesislerde denenmektedir (Canizares,2002). Prosese etki eden ana faktörlerden biri anottur ve

anot olarak çok çeşitli materyaller kullanılmaktadır. Bunlar arasında ; Ti/PbO₂, Ti/SnO₂, Ti/IrO₂ nikel, grafit, demir, aliminyum, cam karbon elektrotlar yada son zamanlarda dikkat çeken sentetik elmasla kaplanmış silikondan üretilen ve iletkenlik kazanması için boronla kaplanmış BDD (Boron-doped diamond) elektrot sayılabilir (Polcaro ve ark., 2003).

Elektrokimyasal proses, anot yüzeyinde gerçekleşen direkt oksidasyon yada anotta oluşan uygun yükseltgeyiciler ile çözeltide gerçekleşen indirekt oksidasyon olmak üzere toplam iki şekilde ilerlemektedir (Hege, 2002).



Şekil 2.2. Kirlenici Giderim Şeması (a) Direkt Anodik Oksidasyon (b) İndirekt Oksidasyon (Hege, 2002)

2.6.1. Direkt Anodik Oksidasyon

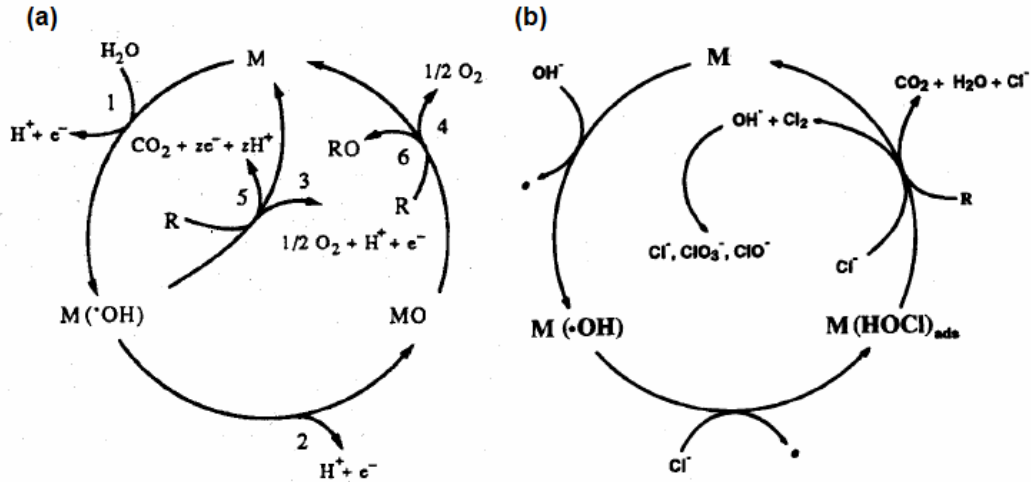
Direkt anodik oksidasyon prosesinde kirleniciler ilk olarak anot yüzeyinde adsorplanır sonra anodik elektron transferiyle giderilir (Rajkumar ve Palanivelu, 2004). Şekil 2.3’de aktif ve aktif olmayan elektrotların anodik oksidasyonu ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır. Organik maddelerin elektrokimyasal yükseltgenmesi, suyun oksijen üretmek üzere parçalandığı potansiyel bölgesinde oluşur. Oksijenin oluşumunda başlangıç adım (reaksiyon 1) su moleküllerinin anodik olarak parçalanarak organik kirlenicilerin parçalanmasında büyük rol oynayan adsorbe olmuş hidroksil radikallerinin oluşmasıdır. Oksijen dönüşümü, (reaksiyon 3, aktif olmayan yolla) fiziksel olarak adsorbe olan hidroksil radikallerinin elektrokimyasal oksidasyonu ile ya da (aktif yüzey, reaksiyon 2,4) kimyasal adsorblanan oksijen molekülünün serbest bırakılması ile yüzeydeki elektrokimyasal oksidasyonla olmaktadır. Aktif yüzey (M=RuO₂, Pt, IrO₂)

M/MO redoks çiftinin olduğu düşük potansiyelde kullanışlı olurken, inert yüzey, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ redoks çiftinin potansiyelini gerektirmektedir. Elmas ve metal oksitler (PbO_2 , SbO_2) sadece inert yüzey sergilemektedirler (Hege,2002).

Karbon elektrotlar ve RuO_2 , IrO_2 , SnO_2 gibi aktif oksitlerle kaplanmış titanyum plakalar fenol ve klorofenollerin bulunduğu sentetik atıksuların arıtılmasında ve tabakhane deponi alanı sızıntı suları gibi doğal atıksuların arıtılmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Yıldız, Y. Ş., 2003).

Organik türlerin oksidasyonu 2 alternatif yolla olabilir.

- İnert elektrotlarda (aktif olmayan), fiziksel olarak adsorblanan $\text{OH}^\cdot$ radikalleriyle oksidasyon gerçekleşir ve sonuçta CO_2 ve H_2O oluşur. Atıksu arıtımında bu tür elektrotlar çok etkin olabilmektedirler.
- Aktif elektrotlar M/MO redoks çiftinin oluşumundan dolayı düşük potansiyele sahiptirler. Böylece $\text{OH}^\cdot$ radikallerinin oluşumu sınırlanır bu nedenle de organik maddelerin parçalanması engellenebilir. Aktif elektrot yüzeyi de elektrokimyasal arıtımı sağlamak için tercih edilebilir (Hege, 2002).



Şekil 2.3. (a) Eş zamanlı olarak oksijen oluşumu ile organik bileşiklerin anodik oksidasyon mekanizması, **(b)** klorür içeren ortamda inert elektrotta anodik oksidasyon mekanizması (Hege,2002).

2.6.2. İndirekt Anodik Oksidasyon

İndirekt anodik oksidasyonda ozon, hidrojen peroksit, hipoklorit, klor gibi güçlü oksidanlar elektrokimyasal olarak üretilirler ve kirleticiler üretilen oksidanlarla giderilirler (Rajkumar ve Palanivelu, 2004).

Hipoklorit ve klor oluşum reaksiyonları şu şekildedir;



Hipoklorik asit fenolü okside etmeye yardımcı olabilecek güçlü bir oksidandır. Tuzlu endüstriyel atıksuların elektrokimyasal olarak arıtılması durumunda fenol giderimi direkt ve indirekt oksidasyonla sağlanmaktadır. Direkt oksidasyonla fenol gideriminin hakim olduğu bir proseste yüksek bir tuzlulukta fenol giderimi hipoklorik asitle indirekt oksidasyondan kaynaklanabilmektedir (Lin ve ark., 1997).

Asidik atıksularda ise hidrojen peroksit (H_2O_2) sürekli olarak katot yüzeyinde iki elektron ile oksijenin redüksiyonu sonucu üretilebilir (Panizza ve ark., 2001).



Karbon, hidrojen peroksit üretmek için yaygın olarak kullanılan bir katot materyalidir, çünkü oksijenin redüksiyonuna karşı bir dizi elektrokimyasal aktivite sergilemektedir.



Hidrojen peroksit yalnız başına güçlü bir oksijen transfer ajanı değildir. Fakat organik maddelerin oksidasyonu demir (II) iyonlarının varlığında gerçekleştirilirse reaksiyon Fenton mekanizmasına göre yüksek oksitleyici hidroksil ($\text{OH}^\cdot$) radikallerinin oluşumuna neden olmakta ve güçlü oksitlenme reaksiyonları oluşturmaktadır (Panizza ve ark., 2001).



Bununla beraber hidrojen peroksitin sistemde üretildiği prosesler sürekli bir oksijen kaynağı gerektirir. Bu sorun, bölünmemiş hücrede Pt anotta suyun oksidasyonu O_2 ' in yerinde üretilmesi yoluyla çözülebilmektedir (Guivarch ve ark., 2003).

Fenton reaksiyonunun oluşumu katot yüzeyinde Fe^{+2} 'nin elektrokimyasal rejenerasyonu (yeniden oluşumu) ile de artırılabilir (Panizza ve ark., 2001).

2.6.3. Elektrokimyasal Arıtımın Olumlu Yönleri

- Kimyasal bir reaksiyon oluşturmak için herhangi bir kimyasal madde eklemeye gerek kalmaz. Sadece elektronlar kullanılarak istenilen kimyasal maddeler elde edilebilmektedir. Böylece kimyasal maddeleri depolama ve taşıma problemi ortadan kalkmaktadır.
- Basit ekipmanlar gerektirirler, genellikle düşük sıcaklık ve basınçta çalıştırılırlar ve özellikle elektriğin ucuz olduğu yerlerde oldukça düşük maliyetlidir.
- Kolay uygulanabilmektedir ve reaksiyon istenildiği gibi kontrol edilebilmektedir ve oldukça etkin sonuçlar vermektedir.
- Geleneksel metotlarla arıtılamayan toksik kirletici içeren atıksuların arıtılması sağlanabilmektedir (Hege, 2002).

2.6.4. Elektrokimyasal Arıtımın Olumsuz Yönleri

- Elektroliti sağlamak gerekmektedir.
- Elektrot kirliliğinin önlenmesi gerekmektedir (Elektrotların yüzeyinde geçirimsiz tabakalar oluşabilmektedir).
- Ucuz ve uzun ömürlü elektrota ihtiyaç duyulmaktadır.
- Arıtılacak suyun belli bir iletkenliğe sahip olması gerekmektedir.
- Konsantrasyon düştüğü için (kütle taşınımının sınırlı olmasından dolayı) akım verimliliği azalabilir (Hege, 2002).

2.6.5. Elektrot Malzemesinin Seçimi

Elektrokimyasal arıtımın uygulama alanını ve teknolojik olarak yaygınlaşmasını etkileyen en önemli faktörlerden biri, elektrot malzemesinin doğru seçimidir. Malzemeyi seçerken mümkün olduğunca aşağıdaki özellikleri taşımasına dikkat edilmelidir (Yıldız Y. Ş., 2003).

1. Mekanik olarak kolaylıkla işlenebilmelidir.
2. Ucuz ve dayanıklı olmalıdır.
3. Yeterli iletkenliğe sahip olmalıdır.

2.7. Fenton ve Elektro-Fenton Prosesleri

2.7.1. Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe^{+2} 'nin $\text{OH}^\cdot$ radikalleri meydana getirmek üzere H_2O_2 ile oksidasyonudur.

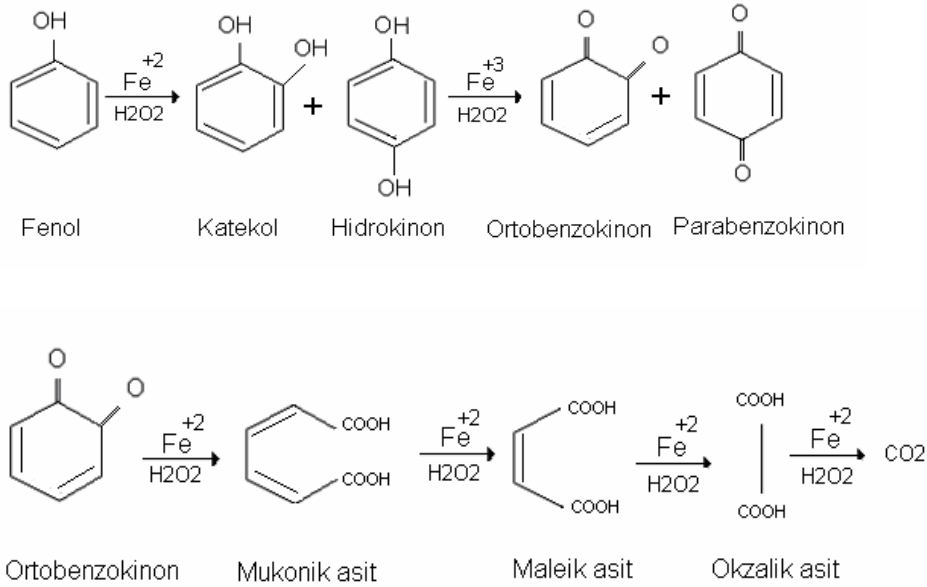


Hidroksil radikallerinin ($\text{OH}^\cdot$) reaksiyonlarda seçici özelliğinin olmaması, bu radikallerin bireysel oksidanlar tarafından zor parçalanan klorlu alifatik hidrokarbonlar ve aktive olmamış aromatik bileşikleri de etkili şekilde okside etmesine sebep olmaktadır. Fenton reaksiyonunu etkileyen faktörler arasında; kirlilik yüküne bağlı olarak $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ oranı, sıcaklık, pH, reaksiyon süresi, oksijen, UV ışınları vb. sayılabilir. Hidrojen peroksit demir tuzlarıyla birlikte kullanıldığında, organik bileşiklerin gideriminin pH 2–5 aralığında, H_2O_2 ve Fe^{+2} molar oranı yaklaşık 1/1 olduğunda yüksek olduğu gözlenmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonu 15 mg/l den az ise yeterli katalitik etkiyi yapamamaktadır. $\bullet\text{OH}$ kaynağı olarak H_2O_2 konsantrasyonu da ortam kirlilik yüküne paralel olarak oksidasyonu gerçekleştirecek seviyede olmalıdır. Sıcaklık ve pH' nın yüksek olması H_2O_2 ' nin bozunmasını hızlandırdığı gibi yüksek pH değeri Fe(OH)_3 oluşmasına neden olarak katalitik etkiyi ortadan kaldırır. Oksidasyon süresi ise kirlilik yükü ve organik yapıların direncine bağlı olarak dakikalar periyodundan günlerle ifade edilen edilen periyotlara uzayabilmektedir (Gönüllü, 2001).

Arıtımın etkili olması için pH ayarlama zorunluluğu kısıtlayıcı bir unsur olarak ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında reaksiyonlar sırasında oluşabilecek kolloidal formdaki demir oksit partiküllerinin uzaklaştırılması için koagülasyon/çökeltme işlemlerinin uygulanabileceği ek bir proses gerekmektedir (Oppelt, 1998).

Fenton reaksiyonu tehlikeli organik bileşiklerin arıtımında yaygın olarak araştırılmıştır. Sedlack ve Andren (1991) klorofenoller, klorobenzenler ve diklorobifenillerin arıtımında Fenton reaktiflerinin oldukça etkili olduğunu belirtmiştir. Hayek ve Dore (1990) fenolik bileşiklerin oksidasyonunu (Huang ve ark., 2001).

Şekil 2.4. 'de fenolün demir ve hidrojen peroksitle reaksiyonu görülmektedir.



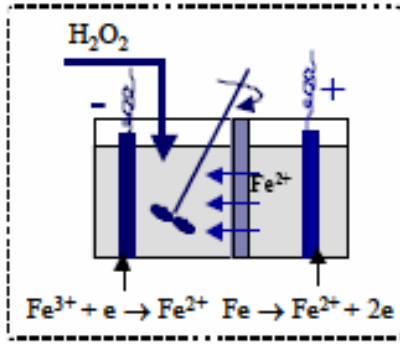
Şekil 2.4. Fenolün demir ve hidrojen peroksitle reaksiyonu

2.7.2. Elektro-Fenton Prosesi

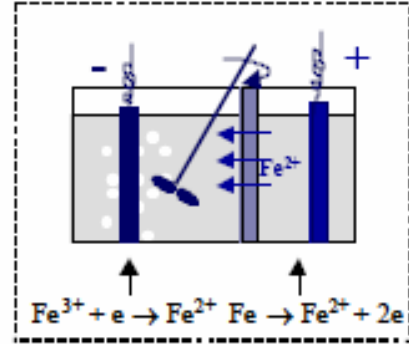
Electro-Fenton metodu Fenton reaksiyonları için gerekli olan reaktiflerin her ikisinin ya da birinin yerinde üretilmesi için kullanılan elektrokimyasal reaksiyonları içermekte ve son yıllarda cazip bir arıtma yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Reaktifler elektronların yapısına, çözelti şartlarına ve hücre potansiyeline bağlı olarak üretilir. Elektro-Fenton reaksiyonlarının çeşitli tipleri Tablo 2.5 'de verilmiştir.

Tablo 2.5. Elektro-Fenton reaksiyonlarının çeşitli tipleri (Pignatello ve ark.,2006).

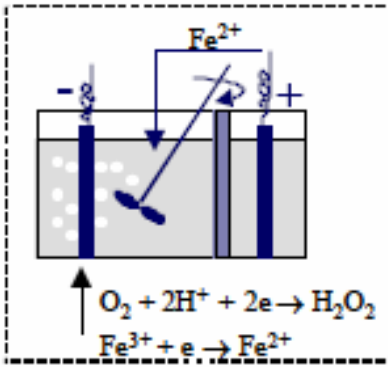
Tipi	Anot reaksiyonu	Katot reaksiyonu	İlave edilen reaktif
1	$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	H_2O_2
2	$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	-----
3	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	Fe^{+2}
4	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	H_2O_2

**EF-FeOx**

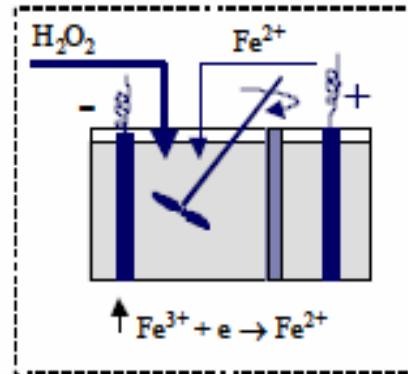
(1)

**EF-H₂O₂-FeOx**

(2)

**EF-H₂O₂-FeRe**

(3)

**EF-FeRe**

(4)

Şekil 2.5. Elektro-Fenton reaksiyonlarının çeşitli tipleri (Huang ve ark., 2001)

1 numaralı proste (EF-FeOx prosesi), hidrojen peroksit dışardan ilave edilir fakat Fe^{+2} kaynağı olarak bir demir anot kullanılır. Ayrıca Fe^{+2} katotta sürekli olarak yeniden üretilebilir. Pratap ve Lemley (1994) tarafından bu prosesin herbisit içeren atıksuların arıtımında başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca petrokimya atıksularının biyolojik arıtmadan önce toksisitesinin giderilmesinde kullanılabilmektedir (Huang ve ark., 2001). Yapılan bir araştırmada, demir anotta üretilen Fe^{+2} ve sonradan eklenen hidrojen peroksit ile fenol giderimi çalışılmış ve %85'in üzerinde verim elde edilmiştir (Zhang ve ark., 2001).



2 numaralı proses (EF- H_2O_2 -FeOx prosesi), hidrojen peroksitin rejenere edilen demir anotla kombinasyonundan oluşmaktadır. Bu proses 4-klorofenol içeren atıksularda ve anilin gideriminde kullanılmıştır (Huang ve ark., 2001).

3 numaralı proste (EF- H_2O_2 -FeRe prosesi), hidrojen peroksit ve Fe^{+2} eş zamanlı olarak üretilmektedirler (Huang ve ark., 2001).

Hidrojen peroksit katotta oksijenin redüksiyonu ile üretilebilir. Çeşitli adımlarda H_2O_2 'in oluşumunda ilk adımda çözünmüş oksijen elektron alarak süper oksit iyonuna indirgenmektedir, sonra hızlı bir şekilde asidik ortamda H^+ iyonu ile reaksiyona girerek peroksit radikali üretilmektedir (Huang ve ark., 2001).



Bu radikaller kararlı değildirler ve sonuçta hidrojen peroksitin oluşumuna sebep olurlar.



Atıksuları iyileştirmek için yapılan bir çalışmada çukur silindirik demir anot ve silindirik grafit katot kullanılarak H_2O_2 ve Fe^{+2} eş zamanlı olarak üretilmiş ve %80 civarında bir KOI giderim verimi elde edilmiştir (Moreno ve ark., 2004). Bazı

araştırmacılar elektrolitik olarak reaktörde üretilen hidrojen peroksit yardımıyla formaldehit, fenol, anilin gibi organik kirleticilerin verimli bir şekilde giderilebildiğini ifade etmektedirler (Yıldız Y. Ş., 2003).

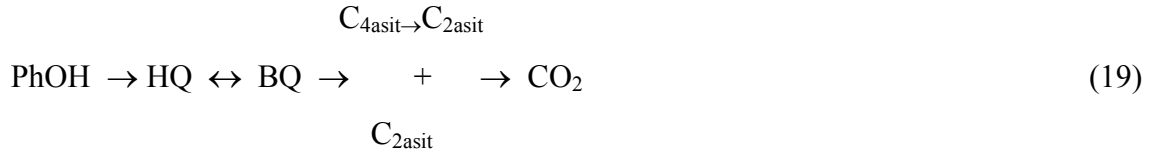
4 numaralı proste (EF-FeRe prosesi), hem hidrojen peroksit hem de Fe^{+2} dışardan ilave edilir fakat Fe^{+3} 'e okside olduktan sonra, Fe^{+2} katotta sürekli olarak yeniden üretilir. Bu metot iletkenliği yüksek hekzamin içeren atıksuların arıtımında uygulanmıştır (Huang ve ark., 2001).

Reaktiflerin yerinde üretimi geleneksel teknolojilerde kullanılan reaktiflerin depolanması ve pompalanması dezavantajını ortadan kaldırmaktadır. Bunun yanında, elektro-Fenton reaksiyonlarında çeşitli engellerle karşılaşılabilir. Oksijenin suda düşük çözünürlüğe sahip olduğu asidik şartlarda H_2O_2 'in üretimi yavaş olmaktadır, çünkü akım verimi düşmektedir.

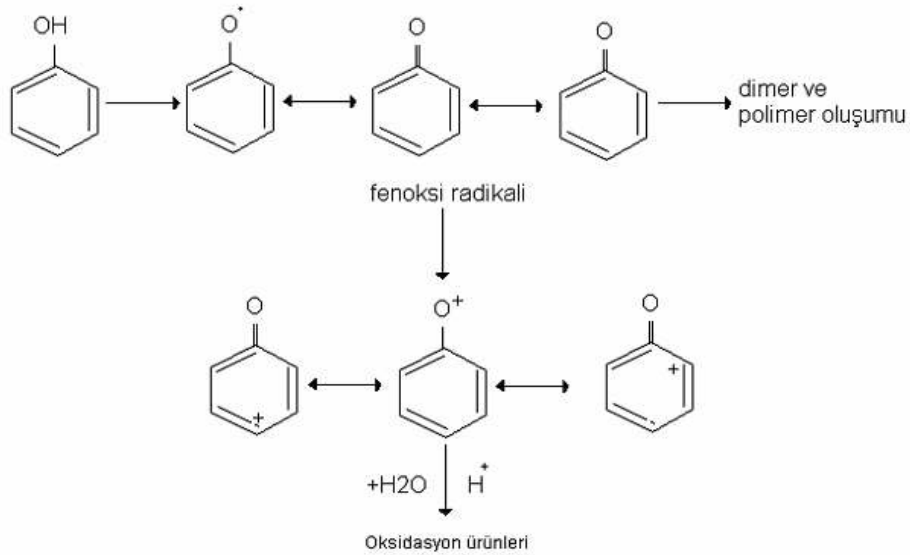
Elektrotlarda nötral pH da da Fe^{+2} üretilebilir. Fenton reaksiyonunun temel dezavantajı olan asidik şartların gerekliliği elektro-Fentonda ortadan kalkabilmektedir. Bunun yanında Fenton reaksiyonlarında oluşan çamur hala problem oluşturmaktadır. Çamur elektrokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenebilir, fakat bu pH 'nın düşürüldüğü bir aşama gerektir (Pignatello ve ark., 2006).

2.8. Fenolün Elektrokimyasal Dekompozisyonu

Fenolün elektrokimyasal dekompozisyonunun mekanizması oldukça karmaşıktır (Körbahtı ve Tanyolaç, 2003). Fenol ve türevlerinin elektrooksidasyonunun ilk adımında fenoksi radikalleri oluşur. Sonra bu türler ya daha fazla okside olur yada oligomerik yada polimerik bileşiklere ve eterlere dönüşürler (Arslan ve ark., 2003). Fenolün elektropolimerizasyonu fenoksi radikallerinin oluşumuyla olmakta ve bunu çözeltideki diğer türlerin reaksiyonu izlemektedir, bu sırada para pozisyonunda bağlı iki parçalı bir radikal oluşturmak için fenolün bir molekülüyle reaksiyonlar olmaktadır. Bu radikal bir proton kaybederek daha fazla oksitlenebilir yada diğer moleküllerle birleşebilir (Arslan ve ark., 2003). Kullanılan anot materyalinin türüne göre değişen çeşitli mekanizmaların yanı sıra fenollerin dönüşüm mekanizmasında çeşitli aromatiklerle (hidroquin, benzoquin gibi) çeşitli alifatikler (maleik, fumarik ve okzalik asit gibi) ara ürün olarak meydana gelmekte ve daha sonra reaksiyon tamamlandığında karbondioksit oluşmaktadır (Canizares, 2003).



Alkali ortamda daha karakteristik hale gelen fenollerin elektropolimerizasyonuna elektrot yüzeyine pasif bir polimerik film şeklinde bağlanmış fenoksi radikalleri sebep olmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucu fenolün, fenolik polimerizasyon ürünlerine dönüşerek katran benzeri birikimle elektrotları kapladığı belirlenmiştir. Fenolik bileşiklerin katı elektrotlar üzerindeki oksidasyonu, elektrotlar üzerinde pasivasyona neden olan polimerik film oluşumunu sağlayan Şekil 2.5 'de gösterilen fenoksi radikallerini oluşturmaktadır (Körbahtı ve Tanyolaç, 2001).



Şekil 2.5. Fenolün elektrokimyasal oksidasyon mekanizması (Körbahtı ve Tanyolaç, 2001).

Bir çok anot materyali yüzey kirliliğinden dolayı düşük aktivite gösterirken metal oksitler ve BDD (boron-doped-diamond) elektrotta bu durumla daha az karşılaşmaktadır (Arslan ve ark., 2003).

Tablo 2.6 'da farklı anot materyalleriyle yapılan çalışmaların karşılaştırılması gösterilmektedir.

Tablo 2.6. Farklı anot materyallerinin performanslarının karşılaştırılması (Chen, 2003)

Anot Materyali	Kirletici	Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Akım Verimliliği (%)	Giderim Verimliliği	Açıklama
Granüler Grafit	Fenol	0.03-0.32	70	%50-70 mineralizasyon	5 ay, sabit koşullarda
Düzlemsel Grafit	Fenol	10-100	24.6-63.5	%6,17 KOI	Elektrolit: NaOH
Pt yada Ti/Pt	Fenol	300		%30 TOK	pH: 12, Co: 1000 mg/l Na ₂ SO ₄ : 0,25 M
PbO ₂	Fenol	I=1,2,3 A		%46-80	Anodik hücre: Co:14-56mM sülfirik asit:1.0M
Ti/PbO ₂	Fenol	300		%40 TOK	pH: 12 Co: 1000 mg/l Na ₂ SO ₄ : 0.25 M
	2-Klorofenol	80-160	35-40	%80-95 KOI	Pb ⁺² oluşumu, KOI: 1000 mg/l, Sıcaklık: 25 °C
IrO ₂	Klorlanmış Fenoller	0,6	54		Yalnızca halkaların kırılması Elektrolit:Na ₂ SO ₄
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	2-Klorofenol	80-160	35-40	%80-96 KOI	Ara ürün : okzalik asit
	Fenol	300		%100	pH :12, Co: 1000 mg/l Na ₂ SO ₄ : 0.25 M
		500	58		Sıcaklık:70 °C, 10 mM

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

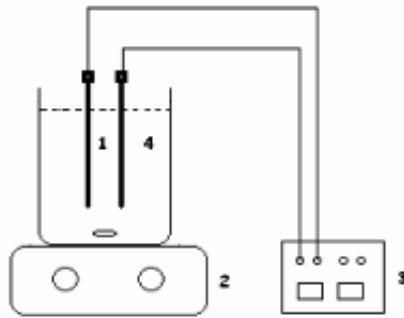
Bu çalışmada Merck firmasından temin edilen fenol (C_6H_5OH) ve 4-klorofenol ($p-ClC_6H_4OH$) ile hazırlanan 250, 500 ve 750 mg/l konsantrasyonlarında çözeltiler kullanılmıştır. Fenol ve 4-klorofenole ait bazı özellikler Tablo 3.1.'de verilmiştir. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

Tablo 3.1. Fenol ve 4-klorofenole ait bazı fiziksel özellikler

	Erime Noktası ($^{\circ}C$)	Kaynama Noktası ($^{\circ}C$)	Suda Çözünürlüğü (g 100 ml $^{-1}$)
Fenol	40,90	181,75	9,3
4-klorofenol	43	220	2,7

3.2. Kullanılan Laboratuvar Ölçekli Pilot Düzenek

Elektrokimyasal oksidasyon deneyleri Şekil 3.1' de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü dijital bir güç kaynağı (GW GPC-3060D) ile sağlanmıştır. Karıştırma işlemi bir manyetik karıştırıcı (İkamag RCT) ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 102 x 102 x 90 mm boyutlarında pleksiglas malzemeden yapılan reaktör ve reaktörde 1 anot ve 1 katot olmak üzere iki adet elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar 4 cm aralıklarla yerleştirilmiştir. Elektrot materyali olarak 2 x 45 x 65 mm boyutlarında, 58,5 cm 2 aktif yüzey alanına sahip %99 saflıkta demir plakalar kullanılmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü ; (1) Demir elektrotlar, (2) Manyetik karıştırıcı, (3) Güç kaynağı, (4) Atıksu

3.3. Deneysel İşlem

Elektrotlar reaktöre yerleştirildikten sonra reaktöre 1 M sülfürik asit çözeltisi ile pH' sı ve %10' luk sodyum klorür çözeltisi ile iletkenliği ayarlanan 500 ml sentetik atıksu konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra çalıştırılmıştır. Deney bitiminden hemen sonra reaktörden alınan numuneler kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ile pH 9' a ayarlanarak filtre kağıdından süzölmüştür. Süzölmüş numuneler daha sonra spektrofotometrik yöntemle analiz edilmiştir.

Her deneyden önce elektrotlar %1'lik hidroklorik asit çözeltisinde bekletilerek temizlenmiştir.

Klasik Fenton deneylerinde FeSO_4 çözeltisi ile Fe(II) miktarı, 1 M sülfürik asit çözeltisi ile pH' sı ve %10' luk sodyum klorür çözeltisi ile iletkenliği ayarlanan 500 ml sentetik atıksu bir behere konulmuştur. Sisteme belirlenen konsantrasyonlarda hidrojen peroksit ilave edilerek karıştırıcıda 5 dakika karıştırılmıştır. Deney bitiminden hemen sonra alınan numuneler kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ile pH 9' a ayarlanarak filtre kağıdından süzölmüş ve analiz edilmiştir.

3.4. Analiz Metotları

Fenol bileşiklerinin elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle arıtılabilirliği Fenol ve KOI ölçümleriyle izlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve kimyasal maddeler Ek 1 ve Ek 2'de verilmiştir.

3.4.1. Fenol Tayini

Fenol tayini Standart Metotlarda belirtildiği şekilde doğrudan fotometrik metoda göre yapılmıştır. Fenol ve 4 klorofenol için öncelikle kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. hazırlanan kalibrasyon grafikleri Şekil 3.2. ve Şekil 3.3.'de verilmiştir.

Doğrudan Fotometrik Metot

Prensip

Buhar ile destile edilebilir fenolik bileşikler , pH 7.9 ± 0.1 'de potasyum ferrisiyanür varlığında , 4- amino antipirin ile reaksiyona girerek renkli antipirin boyasını teşkil

ederler. Bu boya sulu çözeltide tutulur ve absorbands 500 nm’de okunur. Bu metotta çok büyük hassasiyet gerektiğinden daha küçük distilat hacimleri kullanılmalıdır.

Aparat

a. Fotometrik ekipman:

1 veya 5 cm’lik küvetlerle donatılmış ve 500 nm’de okuma yapabilen spektrofotometre.

b. pH metre

Reaktifler

Tüm reaktifler fenol ve klor içermeyen destile su ile hazırlanmalıdır.

a. stok fenol çözeltisi

1000mg fenol yeni kaynatılmış ve soğutulmuş destile suda çözülür ve 1000 ml’ye seyreltilir.

b. amonyum hidroksit, NH_4OH , 0.5 N 35 ml taze derişik NH_4OH , destile su ile 1 lt’ye tamamlanır.

c. fosfat tampon çözeltisi :

104.5 g K_2HPO_4 ve 72.3 g KH_2PO_4 Suda çözülür ve 1 litreye seyreltilir. pH ‘ı 6.8 olmalıdır.

d 4-aminoantipirin çözeltisi :

2.0 g 4-aminoantipirin suda çözülür ve 100 ml’ye seyreltilir. günlük olarak hazırlanır.

e. potasyum ferri siyanür çözeltisi :

8.0 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ destile suda çözülür ve 100 ml ‘ye seyreltilir gerekirse filtre edilir. Kahverengi cam şişede saklanmalıdır. Bu çözelti haftalık olarak taze hazırlanmalıdır.

Deneyin Yapılışı

İçinde 0.5 mg’dan fazla fenol içermeyen 100 ml’ye seyreltilmiş destilat veya tam 100 ml seyreltilmemiş destilat 250 ml’lik behere konur. Numune ve şahitlere aşağıdaki adımlar uygulanır :

- 2.5 ml 0.5 N NH_4OH çözeltisi katılır ve fosfat tamponu ile pH’sı 7.9 ± 0.1 ’e ayarlanır.
- 1.0 ml 4-aminoantipirin çözeltisi katılır ve iyice karıştırılır.
- 1.0 ml $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisi katılır ve iyice karıştırılır.

- 15 dakika bekledikten sonra küvetlere konur, numunenin ve standartların absorbansı 500 nm’de şahide karşı okunur.

Sonucun Hesabı

Kalibrasyon eğrisini kullanmak suretiyle sonucun bulunması :

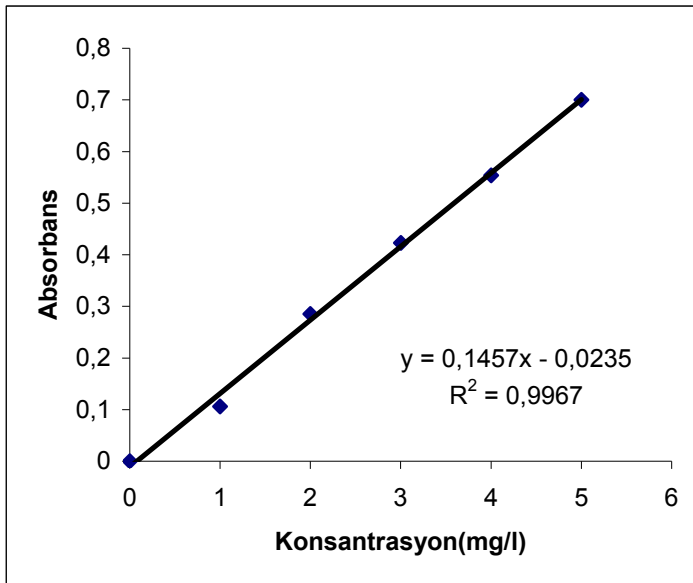
Numunenin fenol içeriği , fotometrik okumalardan yararlanarak kalibrasyon eğrisinden bulunur.

$$\text{mg fenol /l} = \frac{A}{B} \times 1000$$

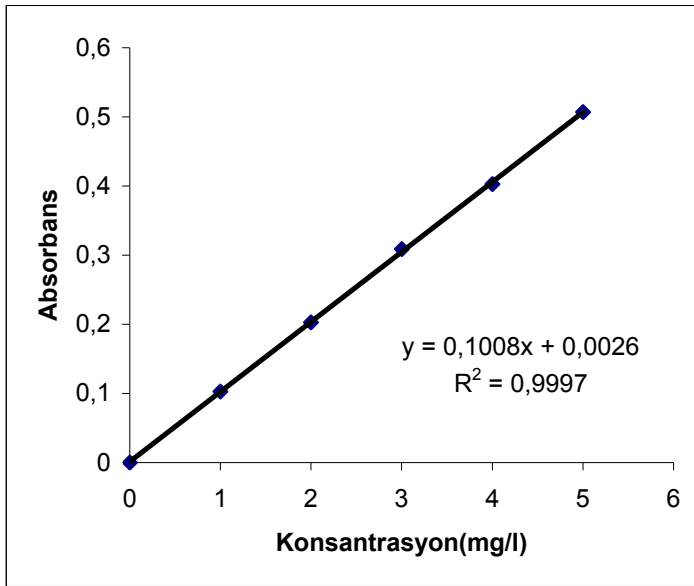
Burada ;

A= Kalibrasyon eğrisinden okunan numunenin fenol içeriği , mg

B= Numune hacmi , ml



Şekil 3.2. Fenol Kalibrasyon Grafiği



Şekil 3.3. 4-klorofenol Kalibrasyon Grafiği

3.4.2. KOİ Tayini

KOİ ölçümleri standart metotlarda belirtildiği şekilde, kapalı reflux metoduyla kolorimetrik olarak belirlenmiştir. KOİ ölçümleri için öncelikle potasyum hidrojen fitalat standart çözeltisi kullanılarak (50-500 mg/L) bir standart eğri hazırlanmış olup, kalibrasyon grafiği Şekil 3.4’ de verilmiştir.

Kapalı Reflux Metodu

Genel bilgi

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), numunedeki organik maddenin kuvvetli kimyasal oksidasyon maddeleri yardımı ile oksidasyonu sırasında harcanan oksijen miktarını ifade eder. Belirli kaynaklardan üretilen atıklar için KOİ, ampirik olarak BOİ, organik karbon veya organik madde içeriği ile orantılıdır. Dikromat reflux metodu çeşitli oksidasyon maddelerini kullanan diğer metotlar arasında tercih edilir. Çünkü çeşitli tipteki numunelere uygulanabilme kolaylığı vardır, oksitleme gücü yüksektir ve deney süresi kısadır. KOİ tayininde, çoğu organik bileşiklerin teorik oksijen ihtiyacı değerinin %95-100’ ü oranında kimyasal oksidasyon gerçekleştirilebilmektedir. KOİ tayininde piridin okside edilmez. Benzen ve diğer uçucu organik maddeler, eğer oksidasyon maddesi ile yeterli temas süresi sağlanırsa, okside olabilirler. Organik maddenin

karbonlu kısmı okside olurken, amonyak kısmı, ister atıkta bulunsun, isterse azotlu organik maddede olsun, okside edilmez.

Prensip

Çoğu organik madde tipleri kromik asit ve sülfürik asit karışımı ile kaynatmak suretiyle oksitlenir. Numune geri soğutucu altında belli miktarda potasyum dikromat çözeltisi ile ısıtılır. Parçalanma işleminden sonra indirgenmeden kalan $K_2Cr_2O_7$, demir amonyum sülfat çözeltisi ile titre edilir, tüketilen $K_2Cr_2O_7$ miktarı belirlenir ve okside olmuş organik madde miktarı eşdeğer cinsinden hesaplanır.

Reaktifler

a. Sindirim Çözeltisi : 150 °C' de 2 saat kurutulmuş 10.216 g $K_2Cr_2O_7$ 500 mL distile suda çözülür üzerine 167 mL Konsantre H_2SO_4 ve 33 g $HgSO_4$ eklenip oda sıcaklığına soğutulur, 1000 mL' ye tamamlanır.

b. Sülfürik Asit Reaktifi : Konsantre H_2SO_4 ve kristal yada toz halde Ag_2SO_4 ; 5.5 g Ag_2SO_4/H_2SO_4 oranında karıştırılır, 1 veya 2 gün çözünmesi için bekletilir.

Deneyin Yapılışı

1.5 mL sindirim çözeltisi ve 3.5 ml sülfürik asit reaktifi eklenerek hazırlanmış KOİ tüplerine, 2.5 mL ölçülmek istenen numuneden konularak termoreaktörde 148 °C 120 dakika ısıtılır. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Sonra fotometrede 600 nm dalga boyunda absorbans ölçülmüştür. Bulunan absorbans değeri (y) kalibrasyon eğrisi formülünde ($y = 0.0004 x + 0.004$) yerine konulup buradan (x) çekilerek konsantrasyon değeri hesaplanır.

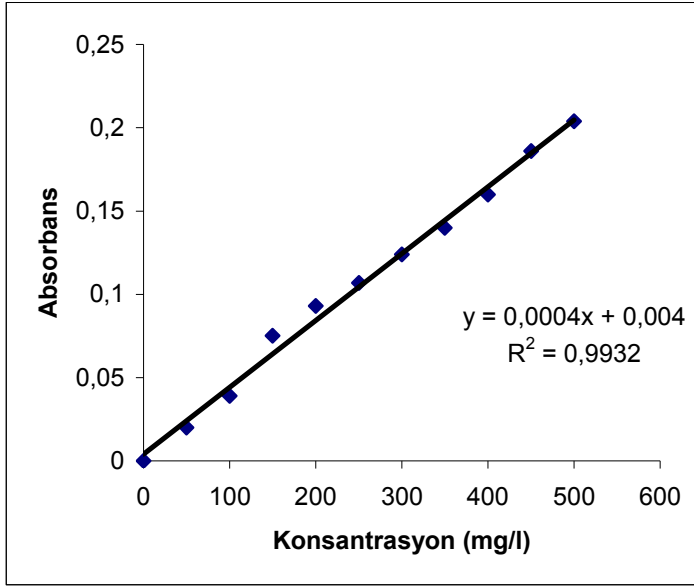
Başlangıç ve deney sonunda ölçülen KOİ konsantrasyonlarından KOİ giderim verimi, $R_{KOİ}$, Eşitlik 6.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_{KOİ} = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (6.1.)$$

$R_{KOİ}$ = KOİ giderim verimi

C_0 = Başlangıç KOİ konsantrasyonu

C = İşlem sonrası KOİ konsantrasyonu



Şekil 3.4. KOI Kalibrasyon Grafiği

3.5. Kullanılan Eşitlikler

3.5.1. Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$J = I/A$$

Burada;

J= Akım yoğunluğu, mA/cm²

I= Akım şiddeti, mA

A= Aktif anot yüzey alanı, cm²

3.5.2. Enerji Tüketimi

Harcanan elektrik enerjisini wattaat/m³ cinsinden hesaplanırsa;

$$E = [(V \cdot I \cdot t) / v]$$

Burada;

E= Elektrik enerjisi, wattaat/m³

V= Voltaj, V

I= Akım şiddeti, A

t= zaman, saat

v=hacim, m³(0,0005)

Harcanan enerjiyi Kwattsaat/kgfenol cinsinden hesaplamak için;

$$E = [(V \cdot I \cdot t) / 1000] / [((C_o - C) \cdot v) / 1000]$$

$$E = (V \cdot I \cdot t) / (C_o - C) \cdot v$$

Burada;

V= Voltaj, V

I= Akım şiddeti, A

t= zaman, saat

v=hacim, m³(0,0005)

C_o= Başlangıç kirletici konsantrasyonu

C= Arıtma sonrası çözeltide kalan kirletici konsantrasyonu

3.5.3. Faraday/m³

Faraday aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\text{Faraday/m}^3 = (I \cdot t) / F \cdot v$$

Burada;

I= Akım şiddeti, A

t= zaman, sn

v=hacim, m³(0,0005)

F= Faraday sabiti, 96485 C/mol

4. BULGULAR

4.1.Fenol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Oksidasyonu

4.1.1 Akım Yoğunluğunun Etkisi

Fenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine akım yoğunluğunun etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde 1 mA/cm², 2,5mA/cm² ve 5 mA/cm² olmak üzere üç farklı akım yoğunluğu kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.1, Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de verilmiştir. Şekil 4.1.'de bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.2 de üç farklı akım yoğunluğu için enerji tüketim grafikleri verilmiştir. Fenol giderim veriminin ve enerji tüketiminin akım yoğunluğu ile arttığı belirlenmiştir.

Tablo 4.1. 1mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

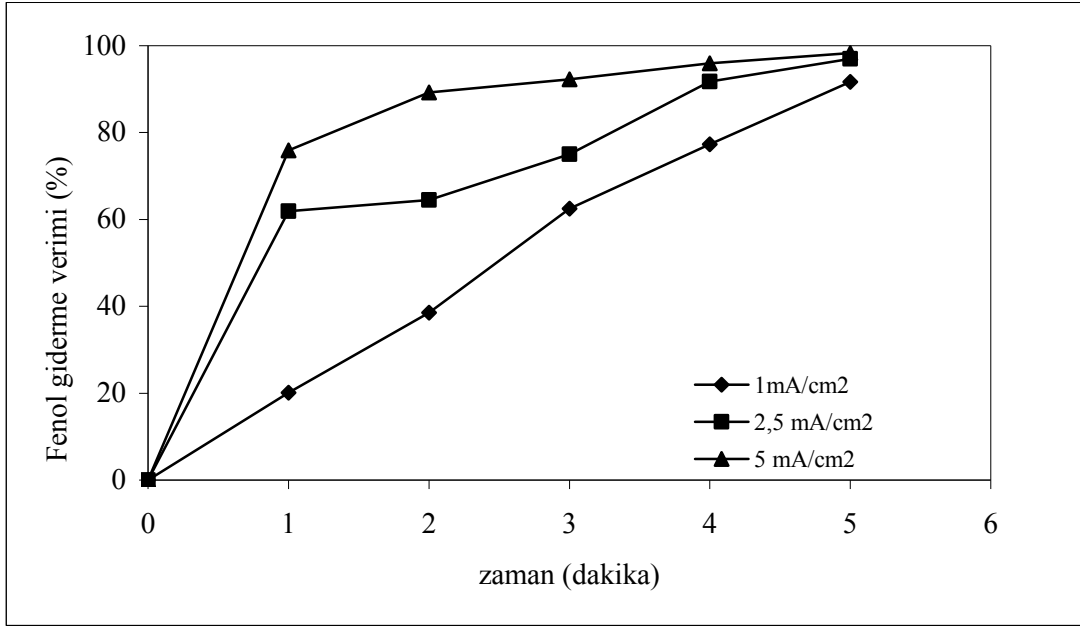
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	4,4	4,4	4,3	4,0	4,2
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,02	3,14	3,18	3,28	3,34
E (Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8,8	17,6	25,8	32	42
Enerji Tüketimi (Kwh/kgfenol)	0,175	0,183	0,165	0,166	0,183
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	199,73	153,60	93,75	56,69	20,73
Fenol Giderme Verimi (%)	20,11	38,56	62,50	77,32	91,71
Başlangıç KOI(mg/l)	800	800	800	800	800
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	650	550	325	200	75
KOI Giderme Verimi (%)	18,75	31,25	59,38	75,00	90,63

Tablo 4.2. 2,5mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

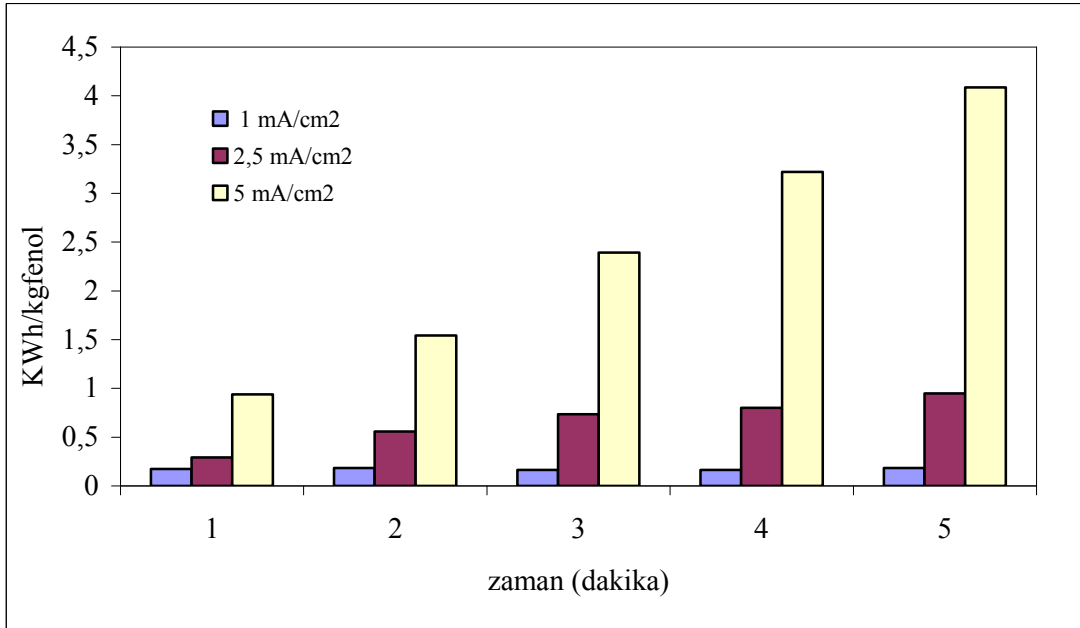
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Akım (A)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	9	9	9,2	9,2	9,2
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,2	3,14	3,7	3,8	3,9
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	45	90	138	184	230
Enerji Tüketimi (Kwh/kgfenol)	0,291	0,558	0,735	0,802	0,949
Faraday (F/m ³)	0,1866	0,3731	0,5597	0,7462	0,9328
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	95,32	88,80	62,37	20,68	7,64
Fenol Giderme Verimi (%)	61,87	64,48	75,05	91,73	96,95

Tablo 4.3. 5mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Akım (A)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	5	5	5	5	5
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	17,8	17,20	18,40	19,30	20,10
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,2	3,4	3,7	3,8	3,9
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	178	344	552	772	1005
Enerji Tüketimi (Kwh/kgfenol)	0,938	1,542	2,393	3,219	4,088
Faraday (F/m ³)	0,3731	0,7462	1,1193	1,4925	1,8656
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	60,31	26,85	19,30	10,21	4,15
Fenol Giderme Verimi (%)	75,88	89,26	92,28	95,92	98,34



Şekil 4.1. Fenol için farklı akım yoğunluklarının giderim verimine etkisi



Şekil 4.2. Fenol için farklı akım yoğunluklarında enerji tüketimi

4.1.2 İletkenliğin Etkisi

Fenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine iletkenliğin etkisinin araştırılması için 1000 μ s/cm, 3000 μ s/cm, 5000 μ s/cm olmak üzere üç farklı iletkenlik değerinde yapılan deneylerde optimum iletkenlik değeri olarak 1000 μ s/cm belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.4 , Tablo 4.5. ve Tablo 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.3.’de bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.4. ’de iletkenlik değerleri için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.4. 1000 μ s/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

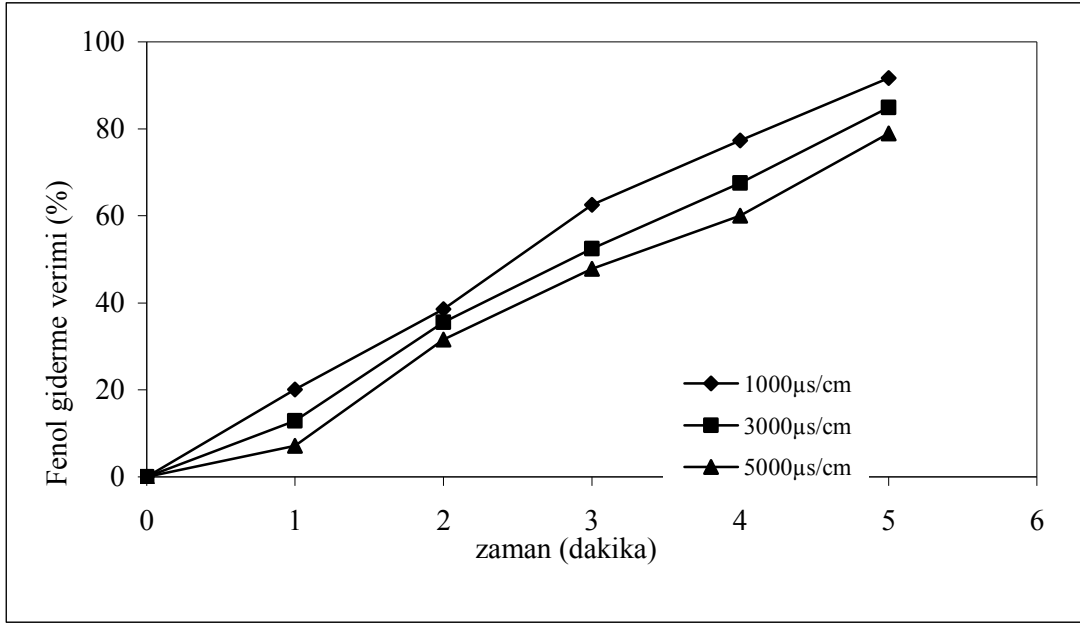
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
İletkenlik (μ s/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4,4	4,4	4,3	4,0	4,2
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,02	3,14	3,18	3,28	3,34
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8,8	17,6	25,8	32	42
Enerji Tüketimi (Kwh/kgfenol)	0,175	0,183	0,165	0,166	0,183
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	199,73	153,60	93,75	56,69	20,73
Fenol Giderme Verimi (%)	20,11	38,56	62,50	77,32	91,71
Başlangıç KOI(mg/l)	800	800	800	800	800
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	650	550	325	200	75
KOI Giderme Verimi (%)	18,75	31,25	59,38	75,00	90,63

Tablo 4.5. 3000 μ s/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

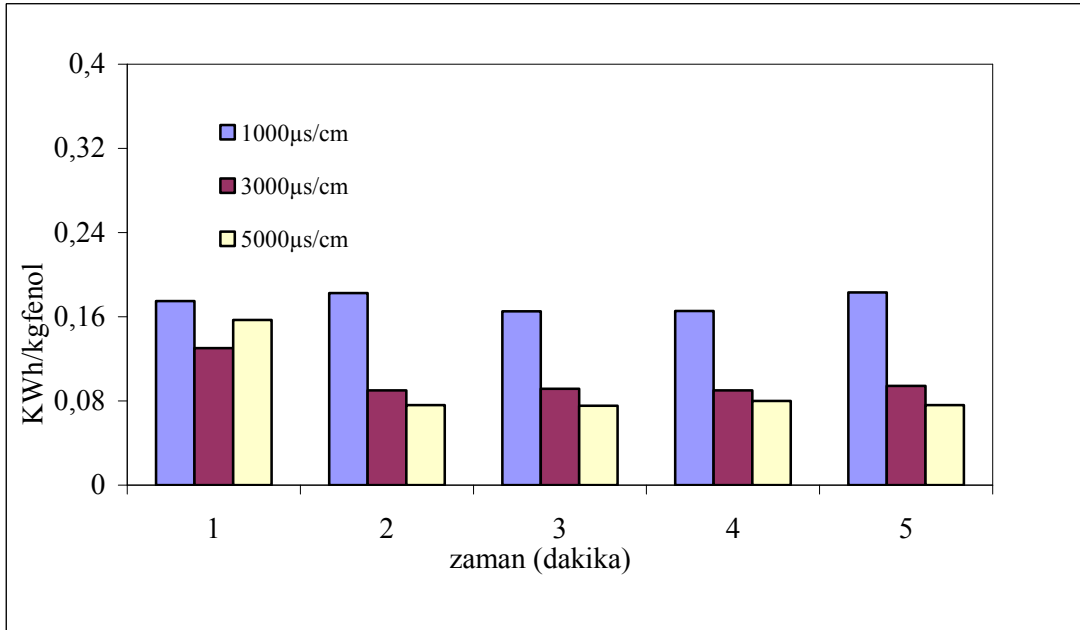
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
İletkenlik (μ s/cm)	3000	3000	3000	3000	3000
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	2,1	2,0	2,0	1,9	2,0
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,06	3,04	3,03	2,98	2,97
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	4,2	8	12	15,2	20
Enerji Tüketimi (Kwh/kgfenol)	0,130	0,090	0,092	0,090	0,094
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	217,74	161,12	119,01	81,11	37,75
Fenol Giderme Verimi (%)	12,90	35,55	52,40	67,56	84,90

Tablo 4.6. 5000 μ s/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
İletkenlik (μ s/cm)	5000	5000	5000	5000	5000
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,2	3,2	3,06	3,01	2,99
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	2,8	6	9	12	15
Enerji Tüketimi (Kwh/kgfenol)	0,157	0,076	0,075	0,080	0,076
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	232,16	171,07	130,58	99,90	52,57
Fenol Giderme Verimi (%)	7,14	31,57	47,77	60,04	78,97



Şekil 4.3. Fenol için farklı iletkenlik değerlerinin giderim verimine etkisi



Şekil 4.4. Fenol için farklı iletkenlik değerlerinde enerji tüketimi

4.1.3 Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Fenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine başlangıç pH değerinin etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde pH 3,0, pH 5,0, pH 7,0, pH 9,0 olmak üzere dört farklı pH değeri kullanılmış ve optimum pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.7 , Tablo 4.8 , Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.5.'de bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.6'da dört farklı pH değerleri için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.7. pH 3,0' de yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
İletkenlik (μ S/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	4,4	4,4	4,3	4,0	4,2
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Son pH	3,02	3,14	3,18	3,28	3,34
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8,8	17,6	25,8	32	42
Enerji Tüketimi (Kwh/kgfenol)	0,175	0,183	0,165	0,166	0,183
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	199,73	153,60	93,75	56,69	20,73
Fenol Giderme Verimi (%)	20,11	38,56	62,50	77,32	91,71
Başlangıç KOI(mg/l)	800	800	800	800	800
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	650	550	325	200	75
KOI Giderme Verimi (%)	18,75	31,25	59,38	75,00	90,63

Tablo 4.8. pH 5,0' de yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

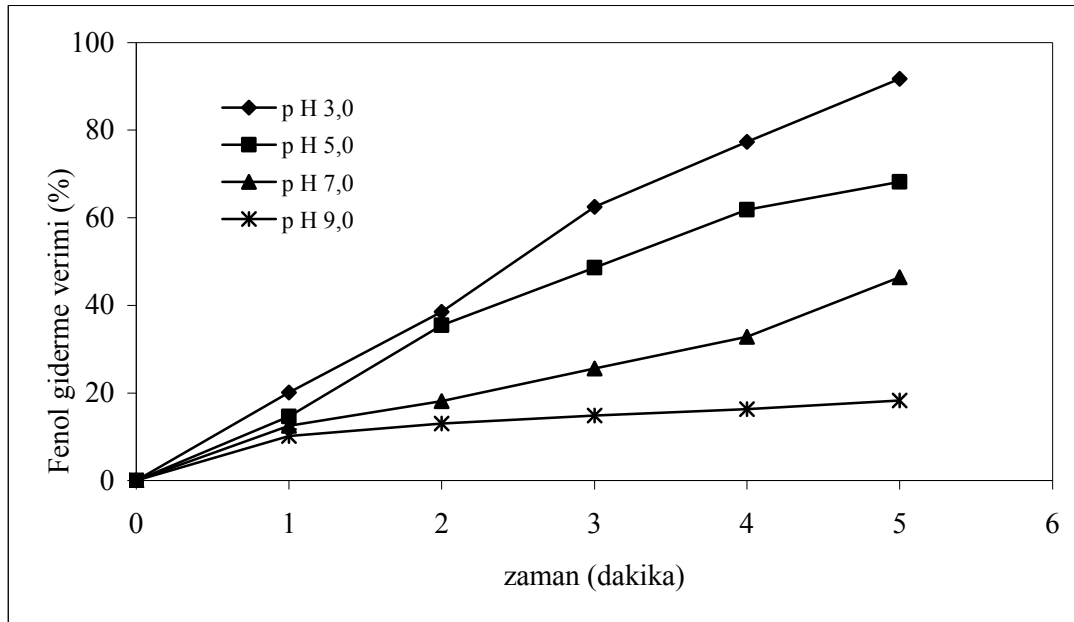
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç pH	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4	4	3,8	3,9	3,9
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Son pH	4,21	4,02	3,98	3,89	3,68
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8	16	22,8	31,2	39
Enerji Tüketimi(Kwh/kgfenol)	0,219	0,180	0,188	0,202	0,229
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	213,45	161,29	128,62	95,40	79,48
Fenol Giderme Verimi (%)	14,62	35,48	48,55	61,84	68,21

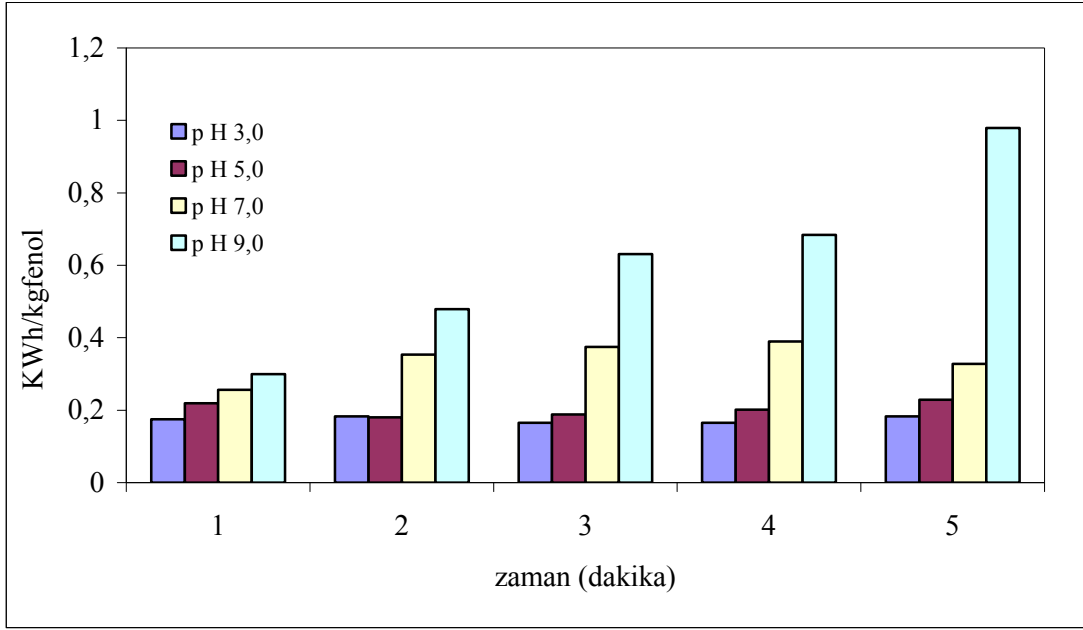
Tablo 4.9. pH 7,0' de yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç pH	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4	4	4	4	3,8
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Son pH	6,9	6,49	5,45	5,26	4,40
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8	16	24	32	38
Enerji Tüketimi(Kwh/kgfenol)	0,256	0,353	0,375	0,390	0,328
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	218,77	204,70	186,00	167,88	134,11
Fenol Giderme Verimi (%)	12,49	18,12	25,60	32,85	46,36

Tablo 4.10. pH 9,0' da yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç pH	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	3,8	3,9	3,9	3,9	4,0
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (μs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Son pH	9,16	9,29	9,29	9,01	9,03
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,6	15,6	23,4	31,2	40
Enerji Tüketimi(Kwh/kgfenol)	0,299	0,479	0,631	0,684	0,979
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	224,61	217,40	212,94	209,16	204,36
Fenol Giderme Verimi (%)	10,16	13,04	14,82	16,33	18,26

**Şekil 4.5.** Fenol için farklı başlangıç pH değerlerinin giderim verimine etkisi



Şekil 4.6. Fenol için farklı pH değerlerinde enerji tüketimi

4.1.4. H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Fenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine H₂O₂ konsantrasyonunun etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde 0mg/l, 100mg/l, 250 mg/l ve 500 mg/l olmak üzere dört farklı H₂O₂ değeri kullanılmıştır. En yüksek fenol giderimi 500 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.11 , Tablo 4.12 , Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’de verilmiştir. Şekil 4.7.’de bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.8’de dört farklı H₂O₂ değeri için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.11. H₂O₂ yokluğunda yapılan deney koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	0	0	0	0	0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4,0	4,0	3,8	3,9	3,9
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,01	3,08	3,09	3,18	3,24
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8	16	22,8	31,2	39
Enerji Tüketimi(Kwh/kgfenol)	0,367	0,691	0,876	1,120	1,249
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	228,21	226,84	223,98	222,15	218,77
Fenol Giderme Verimi (%)	8,72	9,27	10,41	11,14	12,49

Tablo 4.12. 100 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

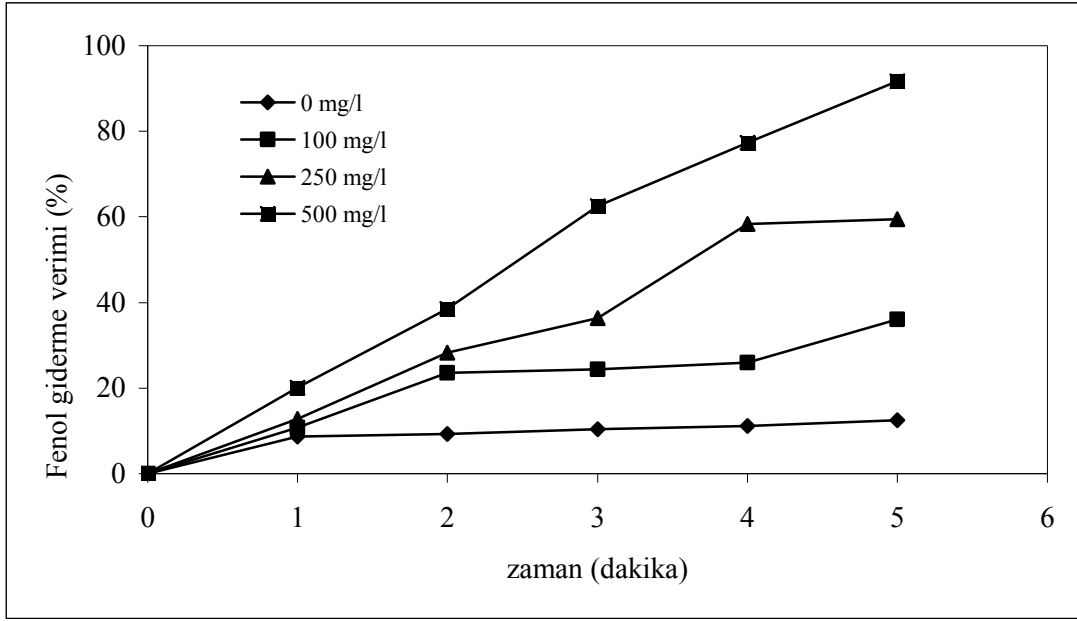
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	100	100	100	100	100
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4,0	4,0	3,8	4	3,8
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,04	3,09	3,17	3,21	3,29
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8	16	22,8	32	38
Enerji Tüketimi(Kwh/kgfenol)	0,297	0,271	0,373	0,493	0,421
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	223,06	191,03	188,92	185,14	159,75
Fenol Giderme Verimi (%)	10,78	23,59	24,43	25,94	36,10

Tablo 4.13. 250 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

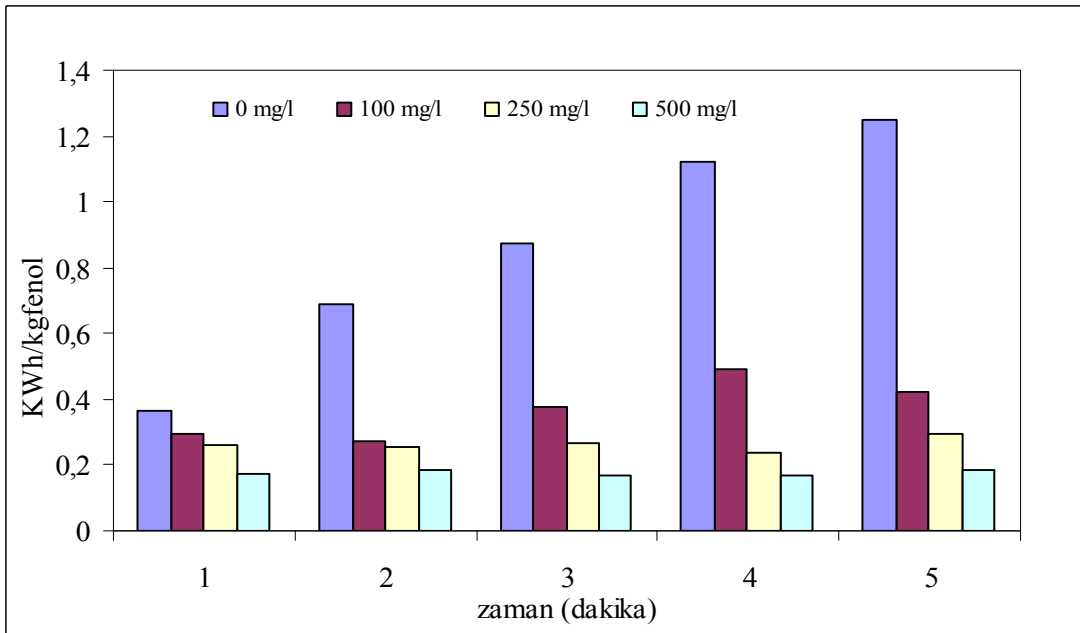
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4,2	4,5	4,0	4,3	4,4
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,02	3,11	3,12	3,16	3,18
E(Enerji Tüketimi)(Wh/m ³)	8,4	18	24	34,4	44
Enerji Tüketimi(Kwh/kgfenol)	0,263	0,255	0,264	0,236	0,296
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	218,09	179,31	159,06	104,15	101,41
Fenol Giderme Verimi (%)	12,77	28,28	36,38	58,34	59,44

Tablo 4.14. 500 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
İletkenlik (μs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	4,4	4,4	4,3	4,0	4,2
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,02	3,14	3,18	3,28	3,34
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8,8	17,6	25,8	32	42
Enerji Tüketimi (Kwh/kgfenol)	0,175	0,183	0,165	0,166	0,183
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	199,73	153,60	93,75	56,69	20,73
Fenol Giderme Verimi (%)	20,11	38,56	62,50	77,32	91,71
Başlangıç KOI(mg/l)	800	800	800	800	800
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	650	550	325	200	75
KOI Giderme Verimi (%)	18,75	31,25	59,38	75,00	90,63



Şekil 4.7. Fenol için farklı H_2O_2 konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi



Şekil 4.8. Fenol için farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında enerji tüketimi

4.1.5. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Fenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde 250 mg/l , 500 mg/l ve 750mg/l olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonu kullanılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça fenol giderim veriminin azaldığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.15, Tablo 4.16 ve Tablo 4.17 'de verilmiştir. Şekil 4.9.'da bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.10'da üç farklı kirletici konsantrasyonu için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.15. 250 mg/l başlangıç konsantrasyonunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

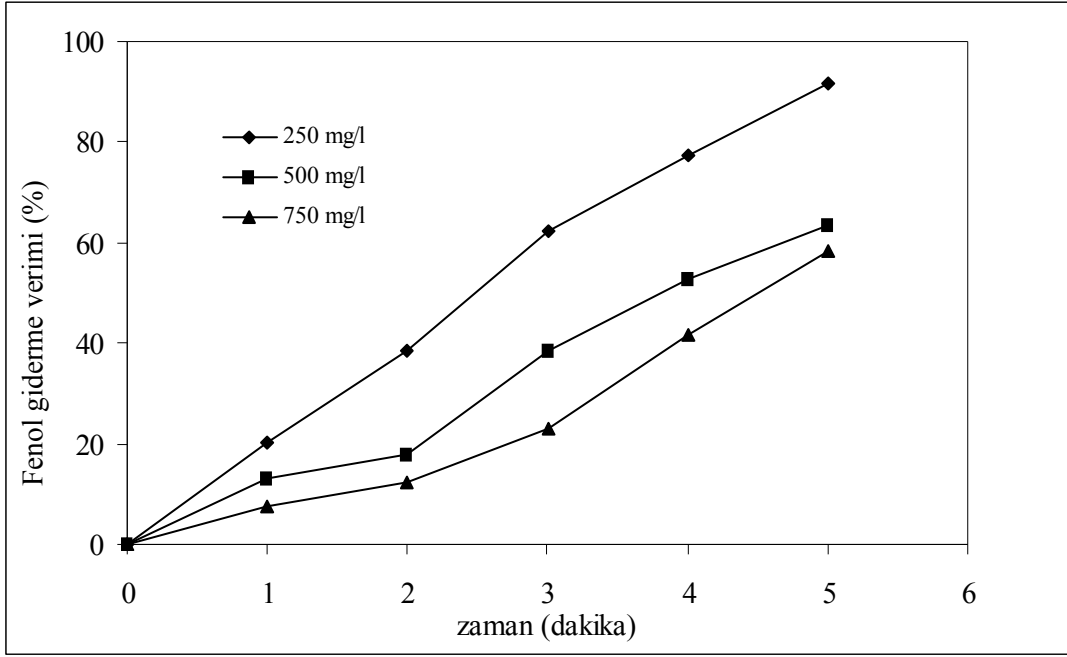
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç Konsantrasyonu(mg/l)	250	250	250	250	250
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
İletkenlik (μ s/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	4,4	4,4	4,3	4,0	4,2
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,02	3,14	3,18	3,28	3,34
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8,8	17,6	25,8	32	42
Enerji Tüketimi (Kwh/kgfenol)	0,175	0,183	0,165	0,166	0,183
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	199,73	153,60	93,75	56,69	20,73
Fenol Giderme Verimi (%)	20,11	38,56	62,50	77,32	91,71
Başlangıç KOI(mg/l)	800	800	800	800	800
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	650	550	325	200	75
KOI Giderme Verimi (%)	18,75	31,25	59,38	75,00	90,63

Tablo 4.16. 500 mg/l başlangıç konsantrasyonunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

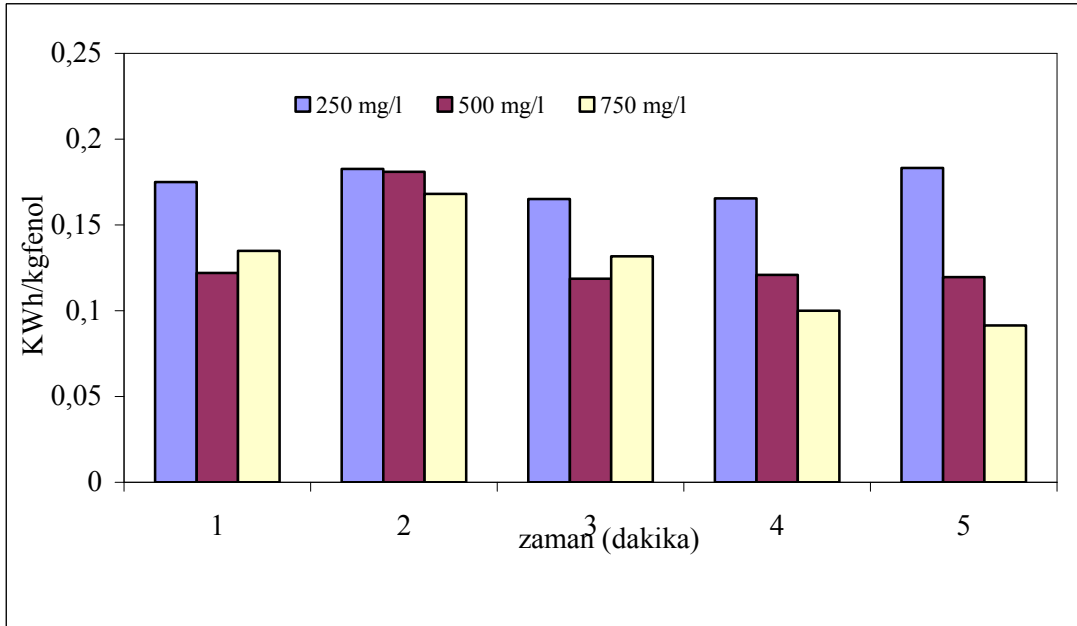
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4,0	4,0	3,8	4,0	3,8
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,06	3,08	3,12	3,25	3,31
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8	16	22,8	32	38
Enerji Tüketimi(Kwh/kgfenol)	0,122	0,181	0,119	0,121	0,120
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	434,45	411,58	308,00	235,24	182,40
Fenol Giderme Verimi (%)	13,11	17,68	38,40	52,95	63,52

Tablo 4.17. 750 mg/l başlangıç konsantrasyonunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	750	750	750	750	750
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	3,9	3,9	3,8	3,9	4,0
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,03	3,09	3,11	3,18	3,39
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,8	15,6	22,8	31,2	40
Enerji Tüketimi(Kwh/kgfenol)	0,135	0,168	0,132	0,100	0,091
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	692,18	657,17	576,87	438,23	312,63
Fenol Giderme Verimi (%)	7,71	12,38	23,08	41,57	58,32



Şekil 4.9. Fenol için farklı kirletici konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi



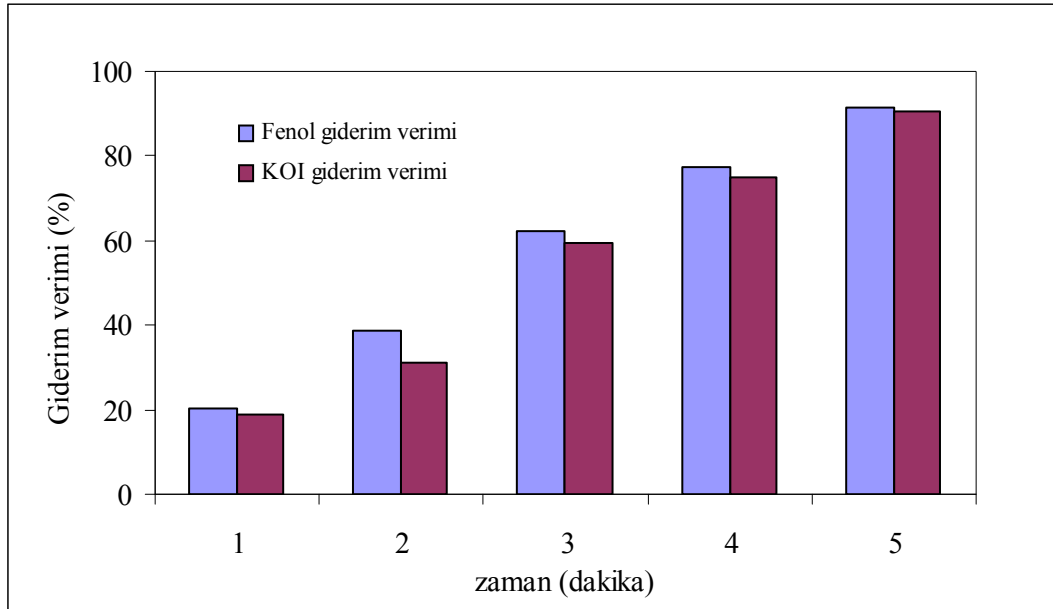
Şekil 4.10. Fenol için farklı kirletici konsantrasyonlarında enerji tüketimi

4.1.6. KOI Giderimi

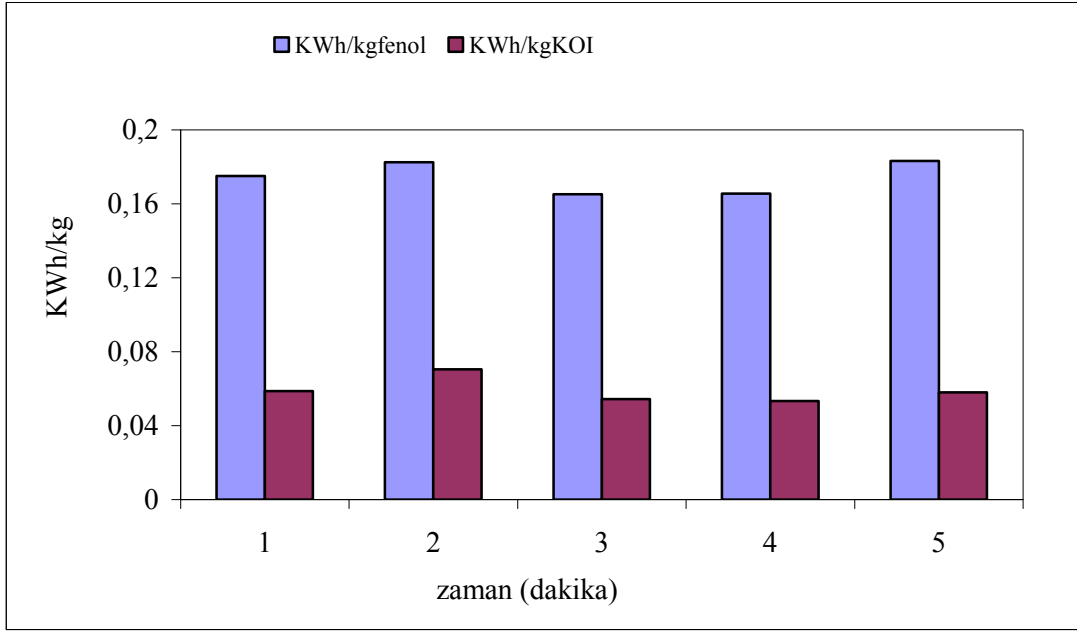
Fenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu ile arıtımında fenol gideriminin yanı sıra mineralizasyonun izlenmesi amacıyla KOI ölçümleri yapılmıştır. Tablo 4.18’de ve Şekil 4.11’de KOI ve fenol giderim verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.12’de de fenol ve KOI giderimleri için enerji tüketim grafiği verilmiştir.

Tablo 4.18. Fenol ve KOI giderimleri (Co: 250 mg/l, Başlangıç KOI: 800mg/l)

Zaman (dakika)	Fenol Konsantrasyonu (mg/l)	Fenol Giderimi (%)	KOI Konsantrasyonu (mg/l)	KOI Giderimi (%)
1	199,73	20,11	650	18,75
2	153,60	38,56	550	31,25
3	93,75	62,50	325	59,38
4	56,69	77,32	200	75,00
5	20,73	91,71	75	90,63



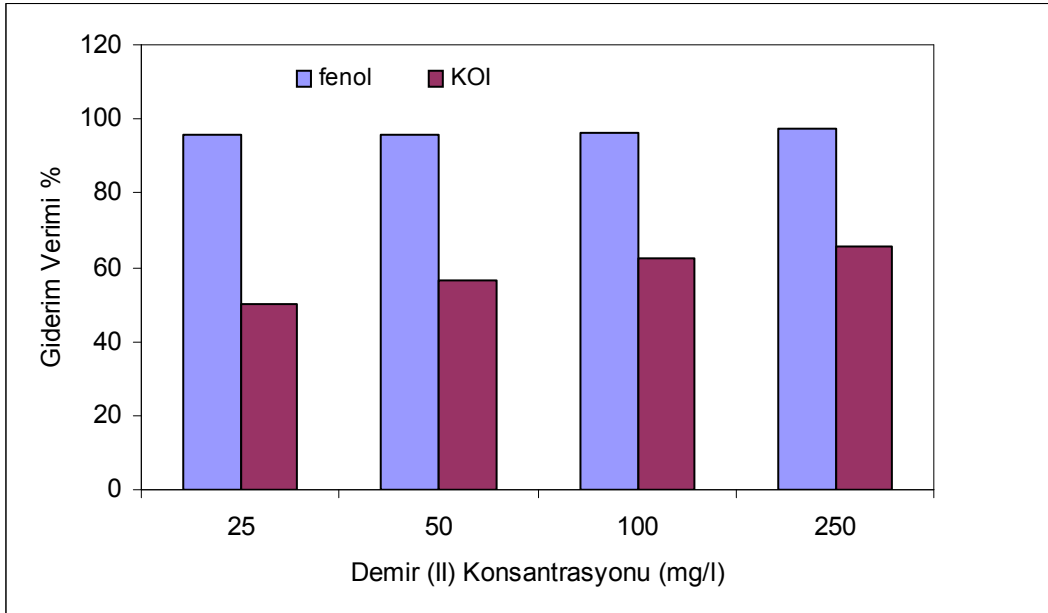
Şekil 4.11. Fenol ve KOI giderim verimleri (KOI: 800 mg/l, Co: 250 mg/l, H₂O₂: 500mg/l, iletkenlik: 1000µs/cm, I: 1 mA/cm², pH:3,0)



Şekil.4.12. Fenol ve KOI giderimleri için enerji tüketimi (KOI: 800 mg/l, Co: 250 mg/l, H₂O₂: 500mg/l, iletkenlik: 1000µs/cm, I: 1 mA/cm², pH:3,0)

4.1.7. Fenton Prosesi ile Fenol ve KOI giderimi

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle karşılaştırmak amacıyla Fenton prosesi ile fenol ve KOI giderimleri incelenerek Şekil 4.13’de grafikleri verilmiştir.



Şekil.4.13. Fenton prosesi ile Fenol ve KOI giderimleri (KOI: 800 mg/l, Co: 250 mg/l, H₂O₂: 500mg/l, iletkenlik: 1000µs/cm, pH:3,0)

4.1.8. Reaksiyon Kinetiği

Elektrokimyasal oksidasyon ile fenol gideriminin birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Birinci derece reaksiyon hız sabitleri k (dak⁻¹) ve R^2 değerleri Tablo 4.19.'da verilmiştir. Birinci derece reaksiyon kinetiği aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır.

Birinci Derece Reaksiyon Kinetiği

$$\frac{dC}{dt} = k * C$$

$$\frac{dC}{C} = -k * dt$$

$$\int \frac{dC}{C} = -k \int dt$$

$$\ln C \Big|_{C_0}^C = -k * t \Big|_0^t$$

$$\ln C - \ln C_0 = -k * t$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

Burada;

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

C : t anındaki konsantrasyon (mg/l)

t : zaman (dakika)

k : Birinci derece reaksiyon hız sabiti (dak⁻¹)

Tablo 4.19. Fenol için k ve R² değerleri

Akım yoğunluğu (mA/ cm ²)	k(dak ⁻¹)	R ²
1	0,4778	0,9289
2,5	0,6395	0,9314
5	0,7472	0,9615
iletkenlik(μs/ cm)		
1000	0,4778	0,9289
3000	0,3634	0,9352
5000	0,3027	0,9388
Başlangıç pH		
3,0	0,4778	0,9289
5,0	0,2392	0,9944
7,0	0,1114	0,9628
9,0	0,0342	0,7887
H₂O₂ konsantrasyonu (mg/l)		
0	0,0217	0,7372
100	0,0803	0,9193
250	0,1957	0,9569
500	0,4778	0,9289
Başlangıç konsantrasyonu (mg/l)		
250	0,4778	0,9289
500	0,2049	0,9586
750	0,1679	0,9388

4.2. 4-klorofenol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Oksidasyonu

4.2.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

4-klorofenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine akım yoğunluğunun etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde 1 mA/cm², 2,5mA/cm² ve 5 mA/cm² olmak üzere üç farklı akım yoğunluğu kullanılmıştır. Giderim veriminin akım yoğunluğunun artması ile arttığı belirlenmiş ve en yüksek giderim verimi 5 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.20, Tablo 4.21 ve Tablo 4.22’de verilmiştir. Şekil 4.14.’de bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.15’de üç farklı akım yoğunluğu için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.20. 1mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

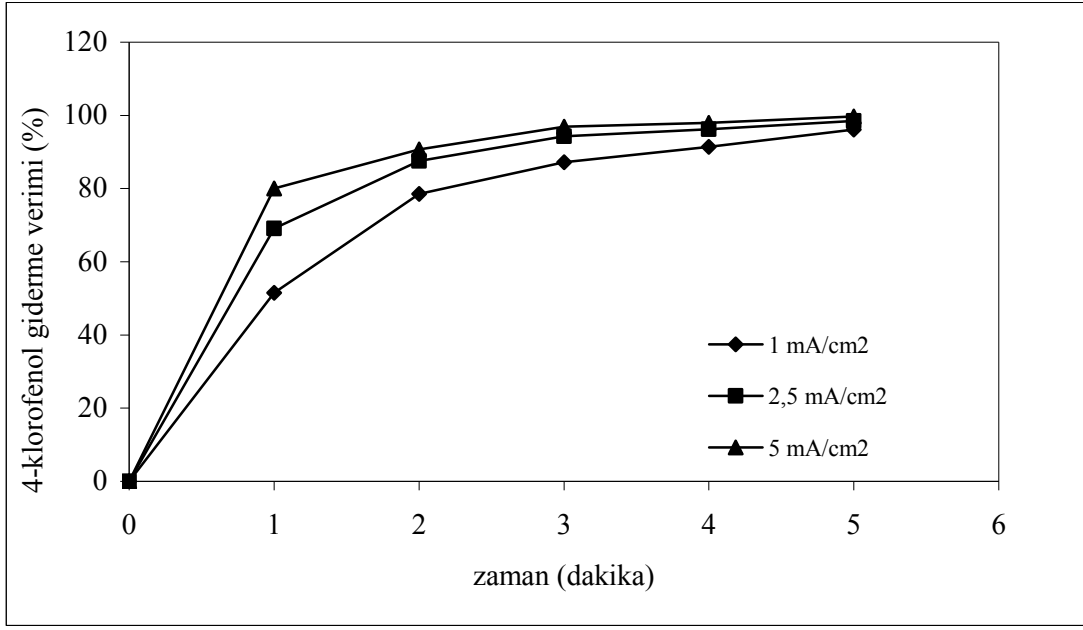
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	3,8	3,6	3,8	3,9	3,9
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,99	2,97	2,96	2,86	2,81
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,6	14,4	22,8	31,2	39
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,059	0,073	0,105	0,137	0,162
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	121,16	53,70	32,09	21,43	9,77
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	51,53	78,52	87,16	91,43	96,09
Başlangıç KOI(mg/l)	750	750	750	750	750
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	500	250	150	125	62,50
KOI Giderme Verimi (%)	33,33	66,67	80,00	83,33	91,67

Tablo 4.21. 2,5mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

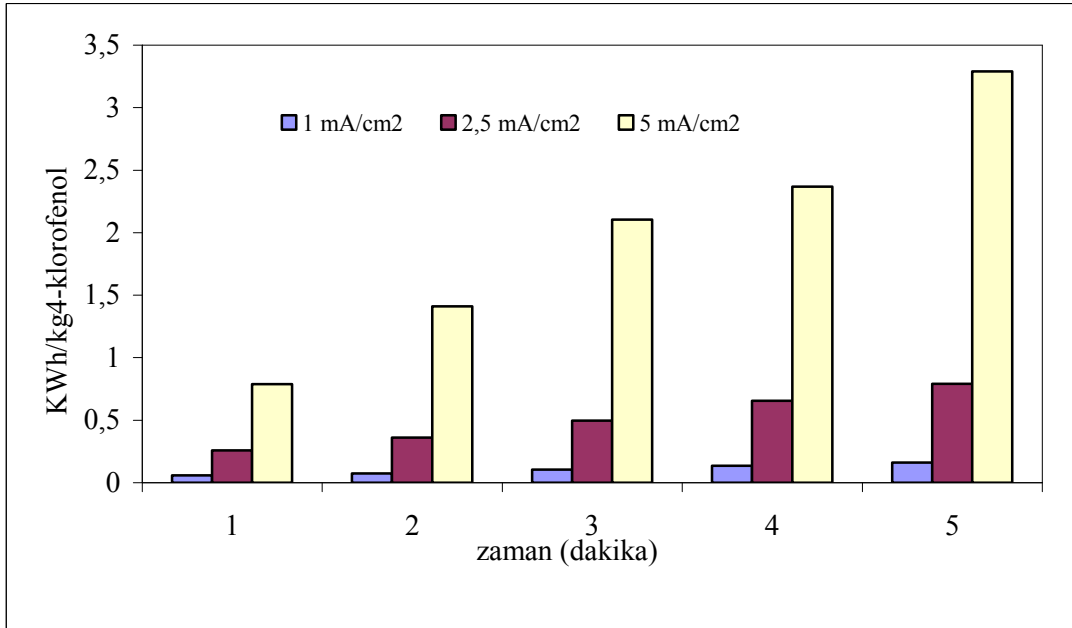
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Akım (A)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	8,9	7,9	7,8	7,9	7,8
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,92	2,90	2,84	2,81	2,79
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	44,5	79	117	158	195
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,258	0,361	0,497	0,657	0,792
Faraday (F/m ³)	0,1866	0,3731	0,5597	0,7462	0,9328
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	77,23	31,10	14,37	9,40	3,85
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	69,11	87,56	94,25	96,24	98,46

Tablo 4.22. 5mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Akım (A)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	5	5	5	5	5
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	17,8	17,20	18,40	19,30	20,10
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,86	2,84	2,83	2,82	2,78
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	158	320	510	580	820
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,790	1,411	2,104	2,368	3,289
Faraday (F/m ³)	0,3731	0,7462	1,1193	1,4925	1,8656
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	49,95	23,16	7,62	5,04	0,67
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	80,02	90,73	96,95	97,98	99,73



Şekil 4.14. 4-klorofenol için farklı akım yoğunluklarının giderim verimine etkisi



Şekil 4.15. 4-klorofenol için farklı akım yoğunluklarında enerji tüketimi

4.2.2. İletkenliğin Etkisi

4-klorofenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine iletkenliğin etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde 1000 μ s/cm, 3000 μ s/cm, 5000 μ s/cm olmak üzere üç farklı iletkenlik değeri kullanılmış ve optimum iletkenlik değeri olarak 1000 μ s/cm belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.23, Tablo 4.24 ve Tablo 4.25’de verilmiştir. Şekil 4.16.’de bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.17’de üç farklı iletkenlik değeri için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.23. 1000 μ s/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

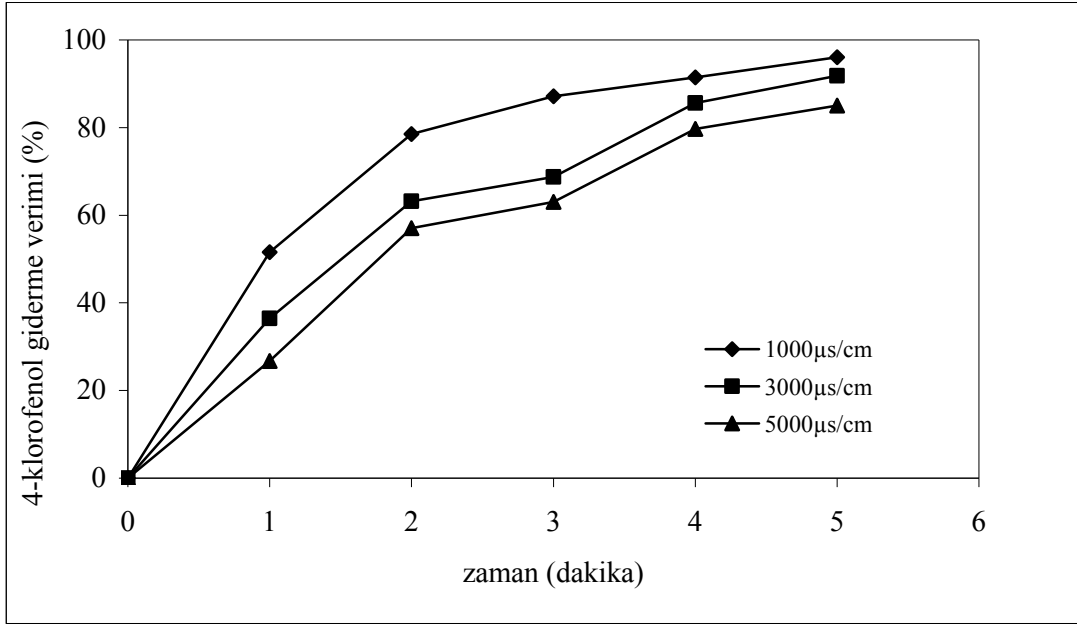
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
İletkenlik (μ s/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	3,8	3,6	3,8	3,9	3,9
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,99	2,97	2,96	2,86	2,81
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,6	14,4	22,8	31,2	39
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,059	0,073	0,105	0,137	0,162
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	121,16	53,70	32,09	21,43	9,77
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	51,53	78,52	87,16	91,43	96,09
Başlangıç KOI(mg/l)	750	750	750	750	750
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	500	250	150	125	62,50
KOI Giderme Verimi (%)	33,33	66,67	80,00	83,33	91,67

Tablo 4.24. 3000 μ s/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

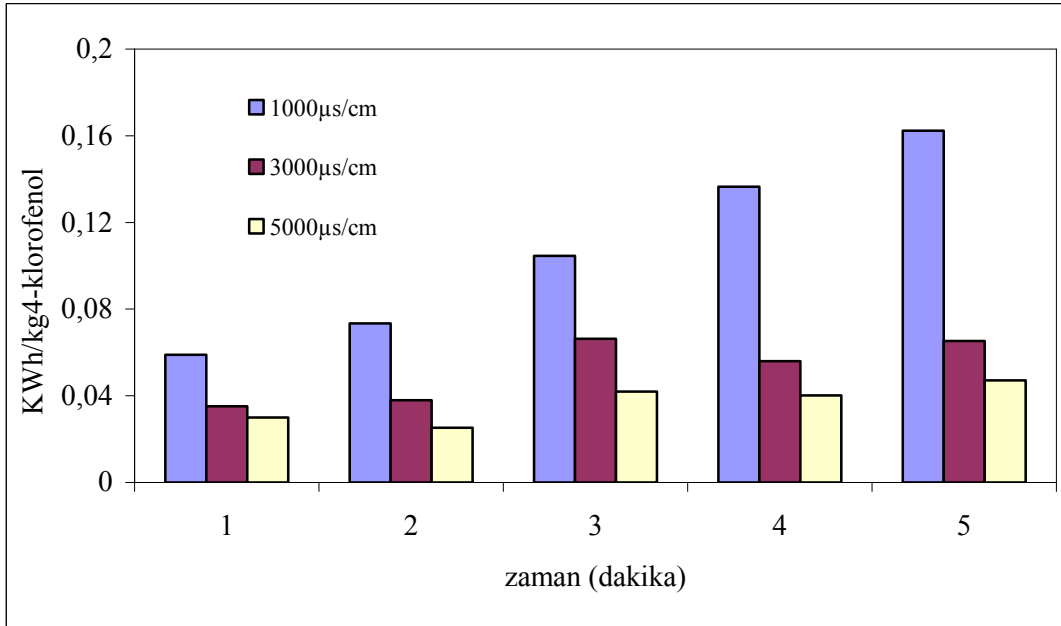
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
İletkenlik (μ s/cm)	3000	3000	3000	3000	3000
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	1,6	1,5	1,9	1,5	1,5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,94	2,90	2,86	2,83	2,82
E(Enerji Tüketimi)(Wh/m ³)	3,2	6	11,4	12	15
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,035	0,038	0,066	0,056	0,065
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	158,93	91,96	78,08	35,91	20,40
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	36,43	63,21	68,77	85,63	91,84

Tablo 4.25. 5000 μ s/cm iletkenlik değerinde yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
İletkenlik (μ s/cm)	5000	5000	5000	5000	5000
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	1,00	0,9	1,1	1,0	1,0
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,92	2,87	2,85	2,82	2,80
E(Enerji Tüketimi)(Wh/m ³)	2	3,6	6,6	8	10
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,030	0,025	0,042	0,040	0,047
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	183,23	107,34	92,46	50,79	37,46
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	26,71	57,06	63,02	79,68	85,02



Şekil 4.16. 4-klorofenol için farklı iletkenlik değerlerinin giderim verimine etkisi



Şekil 4.17. 4-klorofenol için farklı iletkenlik değerlerinde enerji tüketimi

4.2.3. Başlangıç pH Değerinin Etkisi

4-klorofenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine başlangıç pH'sının etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde pH 3,0, pH 5,0, pH 7,0, pH 9,0 olmak üzere dört farklı pH değeri kullanılmış ve optimum pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.26, Tablo 4.27, Tablo 4.28 ve Tablo 4.29'da verilmiştir. Şekil 4.18.'de bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.19'da dört farklı pH değerleri için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.26. pH 3,0' de yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	3,8	3,6	3,8	3,9	3,9
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Son pH	2,99	2,97	2,96	2,86	2,81
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,6	14,4	22,8	31,2	39
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,059	0,073	0,105	0,137	0,162
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	121,16	53,70	32,09	21,43	9,77
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	51,53	78,52	87,16	91,43	96,09
Başlangıç KOI(mg/l)	750	750	750	750	750
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	500	250	150	125	62,50
KOI Giderme Verimi (%)	33,33	66,67	80,00	83,33	91,67

Tablo 4.27. pH 5,0’de yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

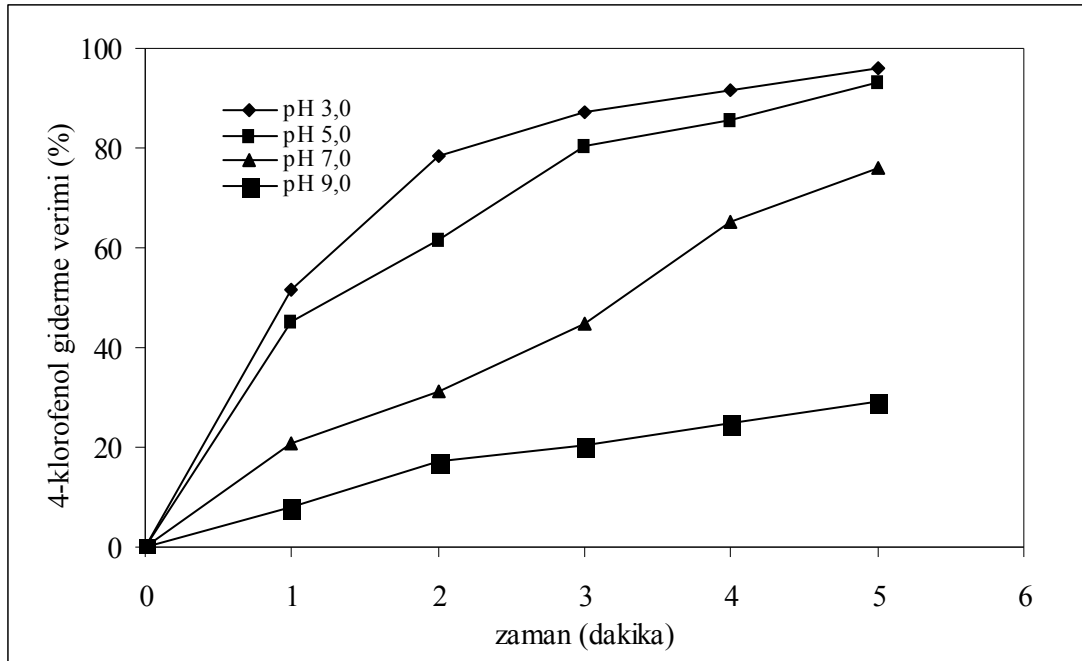
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç pH	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	3,80	3,20	3,20	3,0	3,2
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Son pH	3,37	3,32	3,21	3,16	3,07
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,6	12,8	19,2	24	32
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,068	0,083	0,095	0,112	0,137
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	137,46	96,19	48,57	36,31	16,72
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	45,02	61,52	80,57	85,48	93,31

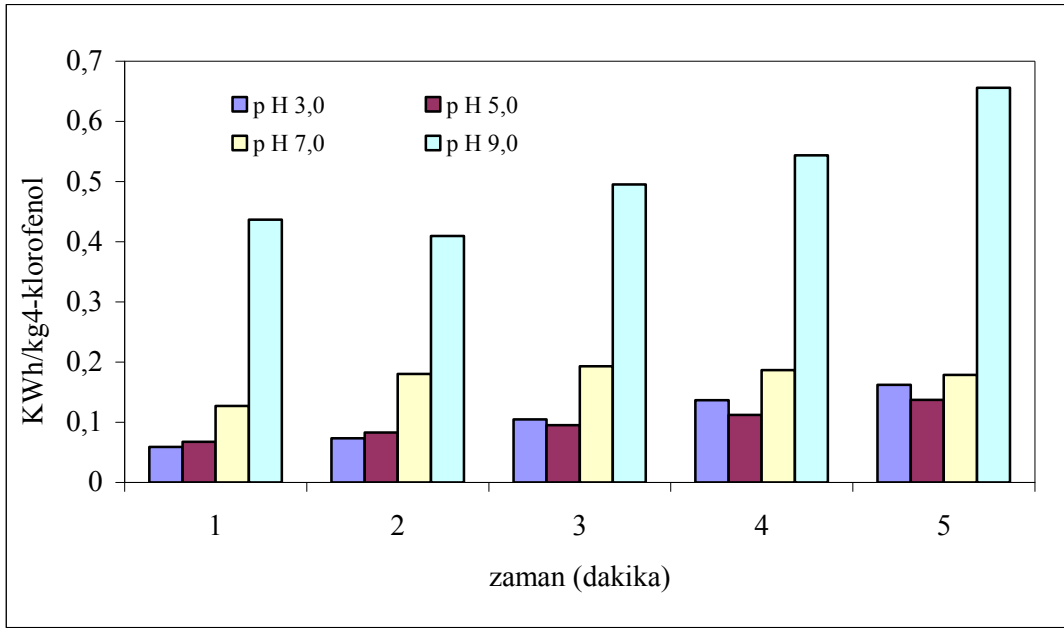
Tablo 4.28. pH 7,0’ de yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç pH	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	3,3	3,5	3,6	3,8	3,4
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Son pH	5,17	4,69	3,70	3,39	3,24
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	6,6	14	21,6	30,4	34
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,127	0,180	0,193	0,187	0,179
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	198,17	172,38	138,25	87,00	59,68
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	20,73	31,05	44,70	65,20	76,13

Tablo 4.29. pH 9,0' da yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç pH	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4,4	4,4	4,2	4,2	4,8
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Son pH	8,98	8,95	8,87	8,58	8,31
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8,8	17,6	25,2	33,6	48
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,437	0,410	0,495	0,544	0,656
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	229,86	207,04	199,11	188,19	176,79
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	8,06	17,18	20,06	24,72	29,29

**Şekil 4.18.** 4-klorofenol için farklı pH değerlerinin giderim verimine etkisi



Şekil 4.19. 4-klorofenol için farklı pH değerlerinde enerji tüketimi

4.2.4. H_2O_2 Konsantrasyonunun Etkisi

4-klorofenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde 0mg/l, 100mg/l, 250 mg/l, 500 mg/l olmak üzere dört farklı H_2O_2 değeri kullanılmıştır. Giderim veriminin H_2O_2 konsantrasyonunun artması ile arttığı belirlenmiş ve en yüksek giderim verimi 500 mg/l H_2O_2 konsantrasyonunda elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.30, Tablo 4.31, Tablo 4.32 ve Tablo 4.33’de verilmiştir. Şekil 4.20.’de bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.21’de dört farklı H_2O_2 konsantrasyonu için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.30. H₂O₂ yokluğunda deney koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	0	0	0	0	0
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4,4	4,3	4,2	4,2	4,3
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	3,02	3,04	3,05	3,05	3,07
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8,8	17,2	25,2	33,6	43
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,385	0,494	0,650	0,694	0,756
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	227,12	215,21	211,24	201,59	193,15
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	9,15	13,92	15,5	19,37	22,74

Tablo 4.31. 100 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda deney koşulları ve bulguları

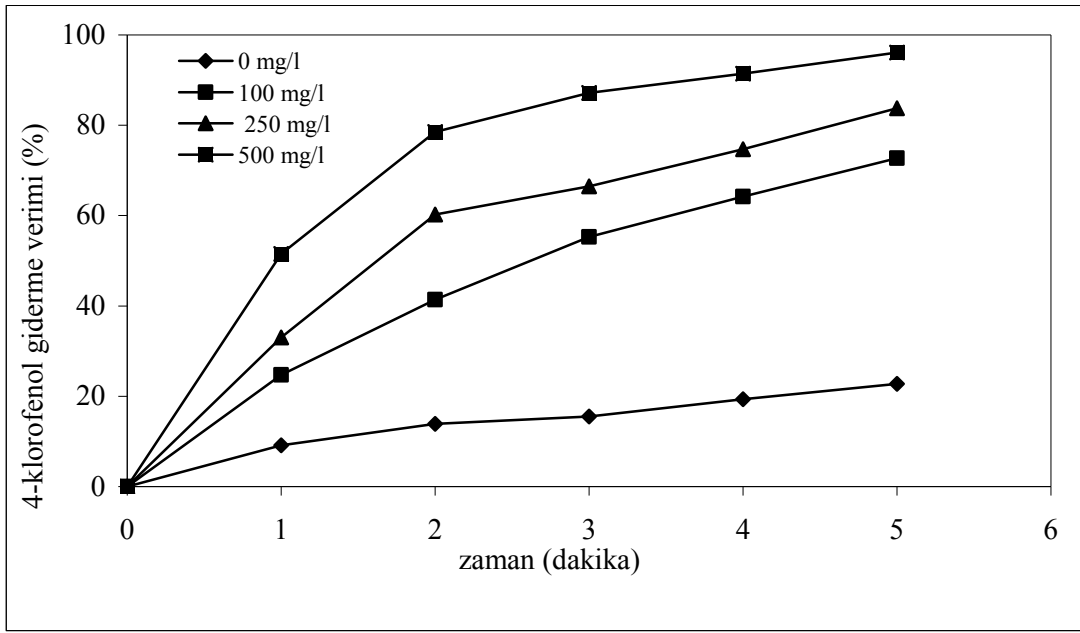
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	100	100	100	100	100
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	3,8	4,0	3,9	3,8	3,8
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,97	2,96	2,95	2,93	2,92
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,6	16	23,4	30,4	38
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,123	0,155	0,169	0,189	0,209
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	188,19	146,53	111,81	89,48	68,15
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	24,72	41,39	55,28	64,21	72,74

Tablo 4.32. 250 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda deney koşulları ve bulguları

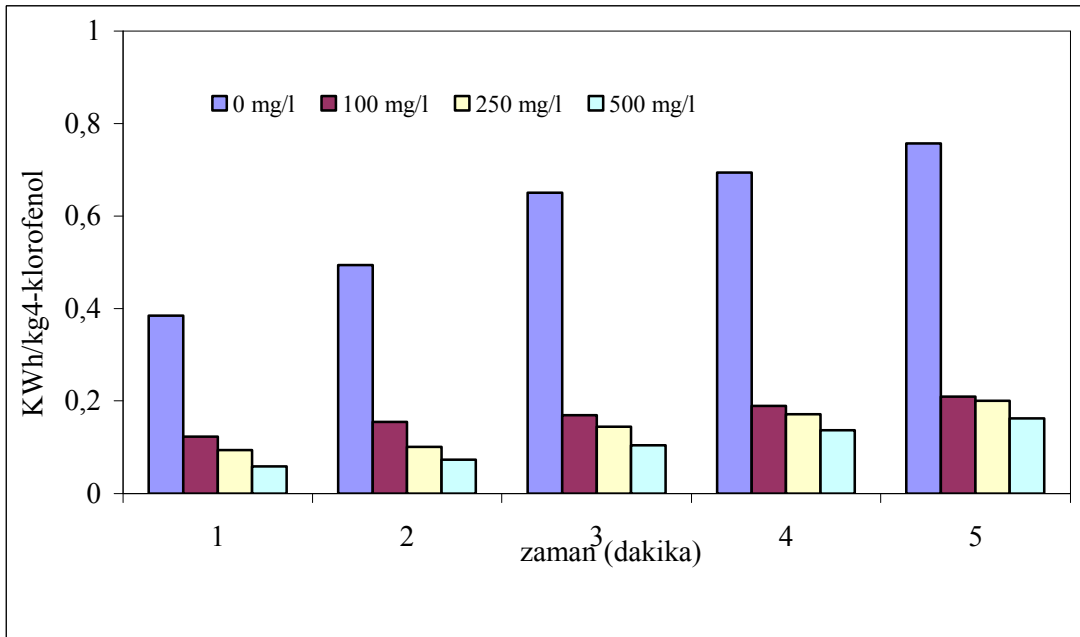
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	3,9	3,8	4,0	4,0	4,2
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,99	2,97	2,95	2,94	2,91
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,8	15,2	24	32	42
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,094	0,101	0,144	0,171	0,201
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	167,36	99,40	83,89	63,25	40,63
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	33,06	60,24	66,44	74,70	83,75

Tablo 4.33. 500 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda deney koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	3,8	3,6	3,8	3,9	3,9
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,99	2,97	2,96	2,86	2,81
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,6	14,4	22,8	31,2	39
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,059	0,073	0,105	0,137	0,162
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	121,16	53,70	32,09	21,43	9,77
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	51,53	78,52	87,16	91,43	96,09
Başlangıç KOI(mg/l)	750	750	750	750	750
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	500	250	150	125	62,50
KOI Giderme Verimi (%)	33,33	66,67	80,00	83,33	91,67



Şekil 4.20. 4-klorofenol için farklı H_2O_2 konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi



Şekil 4.21. 4-klorofenol için farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında enerji tüketimi

4.2.5. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

4-klorofenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu üzerine başlangıç kirletici konsantrasyonunun etkisinin araştırılması için yapılan deneylerde 250 mg/l, 500 mg/l ve 750mg/l olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonu kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.34, Tablo 4.35 ve Tablo 4.36’de verilmiştir. Şekil 4.22’de bu sonuçlara ilişkin grafik ve Şekil 4.23’de üç farklı kirletici konsantrasyonu için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.34. 250 mg/l başlangıç konsantrasyonunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

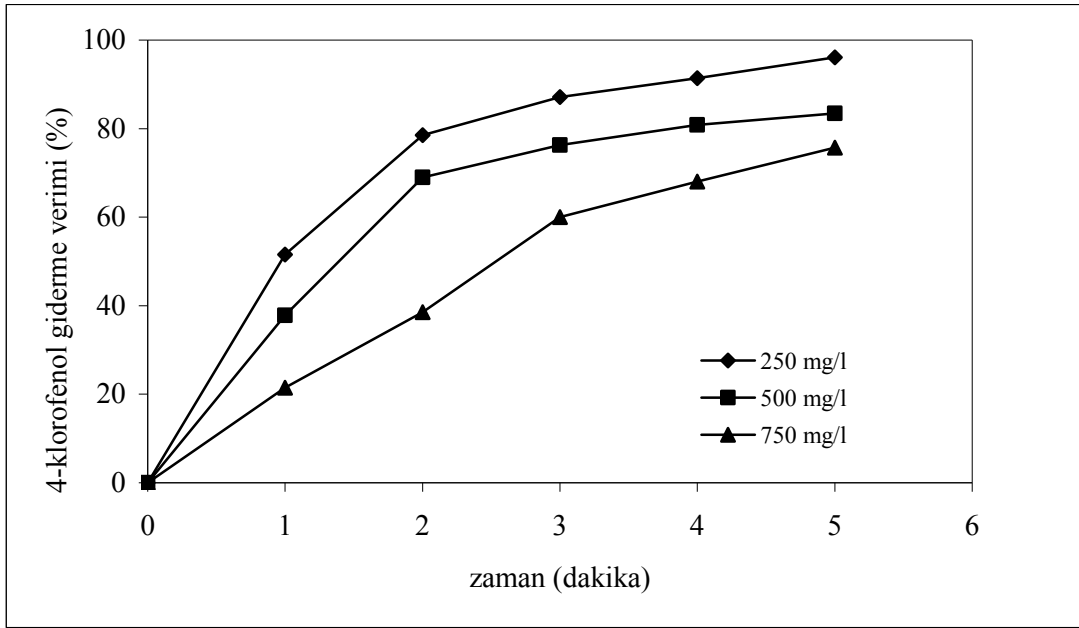
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	250	250	250	250	250
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Voltaj (V)	3,8	3,6	3,8	3,9	3,9
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,99	2,97	2,96	2,86	2,81
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7,6	14,4	22,8	31,2	39
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,059	0,073	0,105	0,137	0,162
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	121,16	53,70	32,09	21,43	9,77
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	51,53	78,52	87,16	91,43	96,09
Başlangıç KOI(mg/l)	750	750	750	750	750
Aritma Sonrası KOI (mg/l)	500	250	150	125	62,50
KOI Giderme Verimi (%)	33,33	66,67	80,00	83,33	91,67

Tablo 4.35. 500 mg/l başlangıç konsantrasyonunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

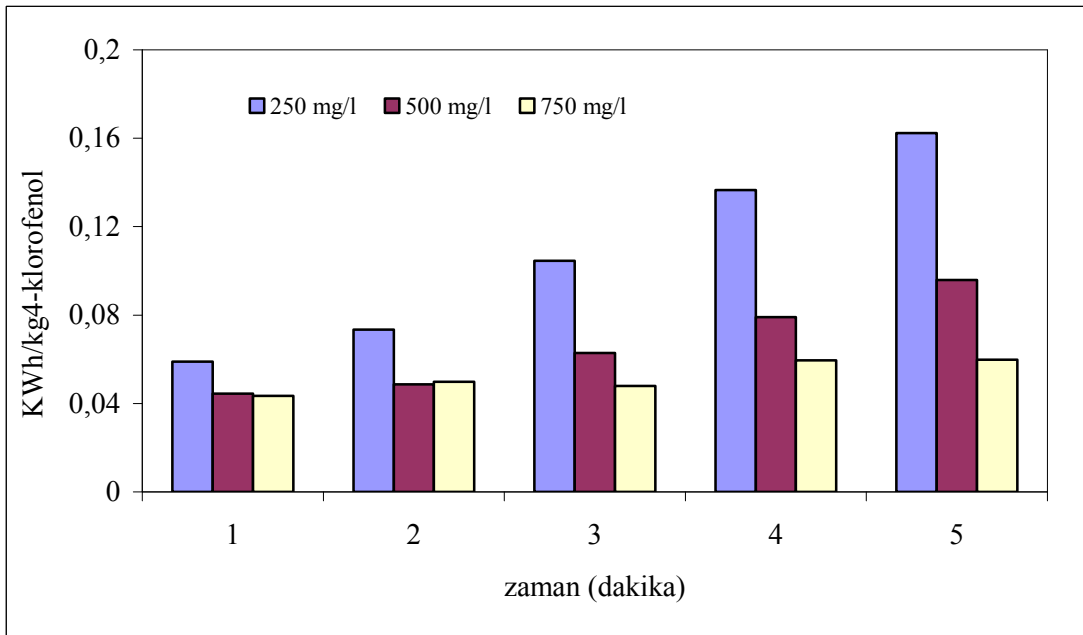
Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	4,2	4,2	4,0	4,0	4,0
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,99	2,94	2,89	2,86	2,80
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	8,4	16,8	24	32	40
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,044	0,049	0,063	0,079	0,096
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	310,91	155,16	118,45	95,63	82,74
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	37,82	68,97	76,31	80,87	83,45

Tablo 4.36. 750 mg/l başlangıç konsantrasyonunda yapılan deneylerin koşulları ve bulguları

Zaman (dakika)	1	2	3	4	5
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	750	750	750	750	750
Akım (A)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	3,5	3,6	3,6	3,8	3,4
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mg/l)	500	500	500	500	500
İletkenlik (µs/cm)	1000	1000	1000	1000	1000
Başlangıç pH	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Son pH	2,93	2,89	2,88	2,85	2,84
E(Enerji Tüketimi) (Wh/m ³)	7	14,4	21,6	30,4	34
E (Kwh/kg4-klorofenol)	0,043	0,050	0,048	0,060	0,060
Faraday (F/m ³)	0,0746	0,1492	0,2239	0,2985	0,3731
Aritma Sonrası Konsantrasyon (mg/l)	588,69	460,71	300,00	239,48	181,94
4-klorofenol Giderme Verimi(%)	21,51	38,57	60,00	68,07	75,74



Şekil 4.22. 4-klorofenol için farklı kirletici konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi



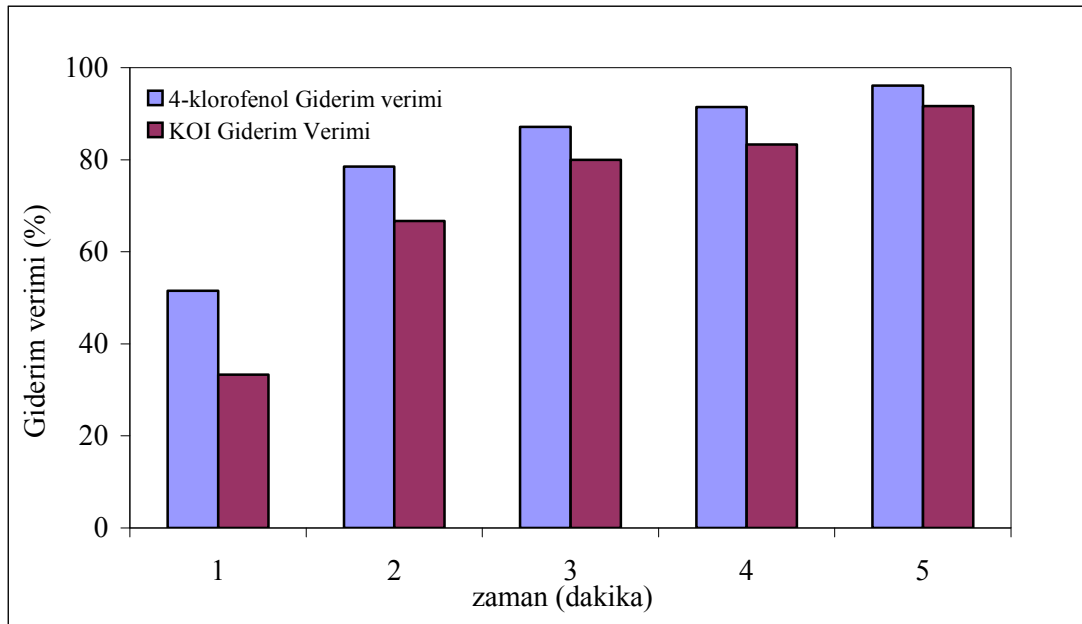
Şekil 4.23. 4-klorofenol için farklı kirletici konsantrasyonlarında enerji tüketimi

4.2.6. KOI Giderimi

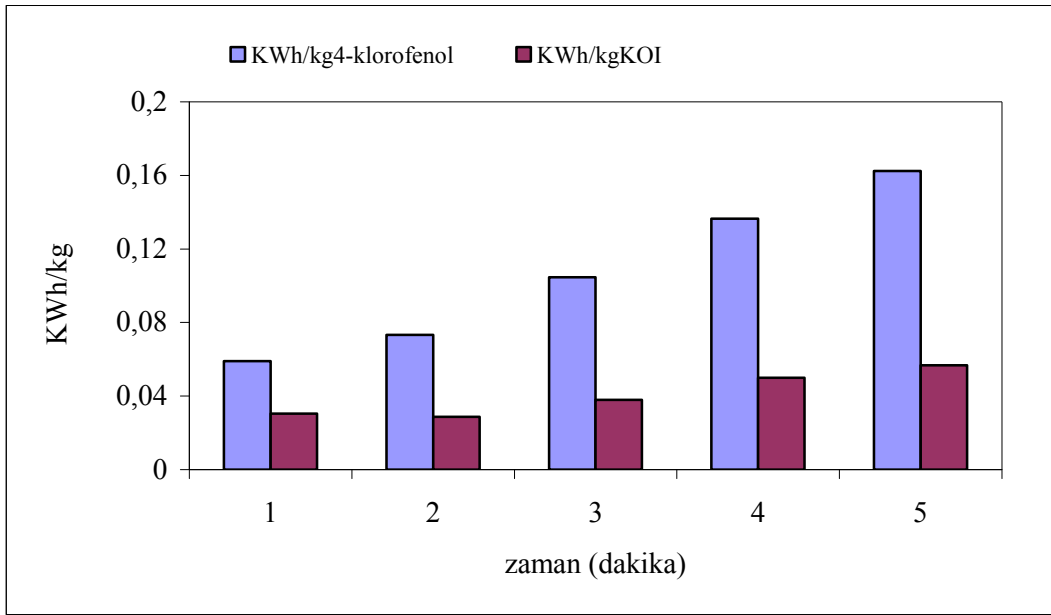
4 klorofenol içeren atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu ile arıtımında 4-klorofenol gideriminin yanı sıra mineralizasyonun izlenmesi amacıyla KOI ölçümleri yapılmıştır. Tablo 4.37.'de ve Şekil 4.24'de KOI ve 4-klorofenol giderim verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil.4.25.'de de 4-klorofenol ve KOI giderimleri için enerji tüketim grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.37. Fenol ve KOI giderimleri (Co: 250 mg/l, Başlangıç KOI: 750mg/l)

Zaman (dakika)	4-klorofenol Konsantrasyonu (mg/l)	4-klorofenol Giderimi (%)	KOI Konsantrasyonu (mg/l)	KOI Giderimi (%)
1	121,16	51,53	500	33,33
2	53,70	78,52	250	66,66
3	32,09	87,16	150	80,00
4	21,43	91,43	125	83,33
5	9,77	96,09	62,50	91,66



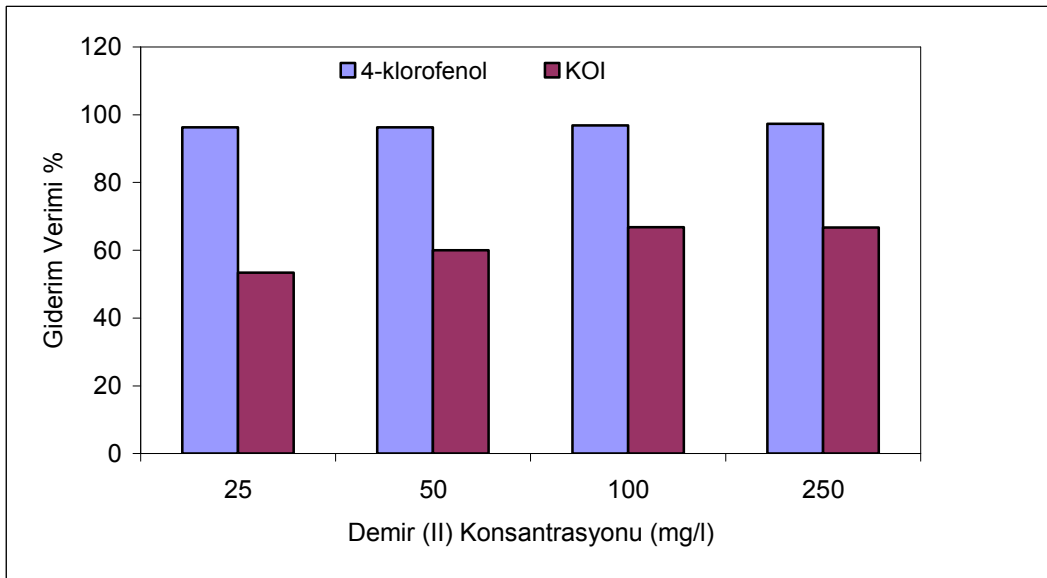
Şekil 4.24. 4-klorofenol ve KOI giderim verimleri (KOI: 750 mg/l, Co: 250 mg/l, H₂O₂: 500mg/l, iletkenlik: 1000µs/cm, I: 1 mA/cm², pH:3,0)



Şekil.4.25. 4-klorofenol ve KOI giderimleri için enerji tüketimi (KOI: 750 mg/l, Co: 250 mg/l, H_2O_2 : 500mg/l, iletkenlik: 1000 μ s/cm, I: 1 mA/cm², pH:3,0)

4.2.7. Fenton Prosesi ile 4-klorofenol ve KOI Giderimi

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle karşılaştırmak amacıyla Fenton prosesi ile 4klorofenol ve KOI giderimleri incelenerek Şekil 4.26’de grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.26. 4-klorofenol ve KOI giderim verimleri (KOI: 750 mg/l, Co: 250 mg/l, H_2O_2 : 500mg/l, iletkenlik: 1000 μ s/cm, I: 1 mA/cm², pH:3,0)

4.2.8. Reaksiyon Kinetiği

Elektrokimyasal oksidasyon ile 4-klorofenol gideriminin birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Birinci derece reaksiyon hız sabitleri k (dak^{-1}) ve R^2 değerleri Tablo 4.38.'de verilmiştir.

Tablo 4.38. 4-klorofenol için k ve R^2 değerleri

Akım Yoğunluğu (mA/ cm^2)	$k(\text{dak}^{-1})$	R^2
1.0	0,6263	0,9896
2,5	0,7988	0,9815
5.0	1,0734	0,9698
İletkenlik($\mu\text{s/ cm}$)		
1000	0,6263	0,9896
3000	0,4902	0,9801
5000	0,3854	0,9857
Başlangıç pH		
3.0	0,6263	0,9896
5.0	0,5201	0,9888
7.0	0,2815	0,9586
9.0	0,0678	0,9791
H₂O₂ konsantrasyonu (mg/l)		
0	0,0476	0,9524
100	0,2571	0,9990
250	0,3478	0,9825
500	0,6263	0,9896
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)		
250	0,6263	0,9896
500	0,3658	0,9305
750	0,2917	0,9926

5.TARTIŞMA

5.1. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine Zamanın Etkisi

Fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine zamanın etkisini araştırmak amacıyla tüm deneyler, 1–5 dakikalık zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Buna göre kirletici konsantrasyonu 250mg/l, H_2O_2 konsantrasyonu 500 mg/l, pH 3,0, akım yoğunluğu 1 mA/cm², iletkenlik 1000µs/cm olduğunda birinci dakikada fenol giderimi %20,11 iken, beşinci dakikada %91,71 'e ulaşmıştır. Benzer şekilde 4-klorofenol için birinci dakikada giderim verimi %51,53 iken beşinci dakikada %96,09'a ulaşmıştır. Zamana göre KOI giderim verimleri fenol için birinci dakikada %18,75 iken beşinci dakikanın sonunda %90,63'e ulaşmıştır. 4-klorofenol için yapılan deneylerde birinci dakikada KOI giderme verimi %33,33 iken beşinci dakikada %91,67 olmuştur.

Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere elektrokimyasal oksidasyon ile fenol ve 4-klorofenol giderimi zamana bağlı olarak artış göstermektedir.

5.2. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

Fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine akım yoğunluğunun etkisini araştırmak için 1 mA/cm², 2,5 mA/cm² ve 5 mA/cm² olmak üzere deneylerde üç farklı akım yoğunluğu uygulanmıştır. Kirletici konsantrasyonu 250mg/l, H_2O_2 konsantrasyonu 500 mg/l, pH 3,0, iletkenlik 1000µs/cm, akım yoğunluğu 5 mA/cm² olduğunda 5 dakika elektroliz süresi sonunda fenol için %98,34, 4- klorofenol için %99,73 giderme verimi elde edilmiştir. Akım yoğunluğunun 2,5 mA/cm² olduğu deneylerde 5 dakikanın sonunda fenol için %96,95, 4-klorofenol için %98,46 giderim verimine ulaşılmıştır. Akım yoğunluğunun 1 mA/cm² olduğu deneylerde ilk dakikalardan itibaren doğrusal artış gösteren bir verim görülmüş ve 5 dakikanın sonunda fenol için %91,71, 4-klorofenol için %96,09 giderim verimine ulaşılmıştır. 4- klorofenolün giderim verimi ilk dakikalarda fenole göre daha hızlı bir artış göstermiştir.

Faraday kanununa göre çözelti içerisindeki elektrotta açığa çıkan madde miktarı, çözeltiden geçen akım ile orantılı olduğu için anotta çözünen demir miktarı artacak, dolayısıyla giderme verimleri de akım yoğunluğuyla doğru orantılı olarak artış göstermiş olacaktır (Koby ve ark, 2002).

Atıksuların elektrokimyasal olarak arıtılması incelenirken kg kirletici başına tüketilen enerji miktarları KWh cinsinden hesaplanarak grafikleri çizilmiştir. Buna göre fenol giderimi için yapılan deneylerde 1 mA/cm² akım yoğunluğunda enerji tüketimi, 1 dakikada 0,175 KWh/kg iken 5 dakikada 0,183 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. 2,5 mA/cm² akım yoğunluğunda enerji tüketimi, 1 dakikada 0,291 KWh/kg iken 5 dakikada 0,949 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Aynı koşullarda akım 5mA/cm²'de ise 1 dakikada 0,983 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 4,088 KWh/kg olarak hesaplanmıştır.

4- klorofenol giderimi için yapılan deneylerde 1 mA/cm² akım yoğunluğunda enerji tüketimi, 1 dakikada 0,059 KWh/kg iken 5 dakikada 0,162 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. 2,5 mA/cm² akım yoğunluğunda enerji tüketimi, 1 dakikada 0,258 KWh/kg iken 5 dakikada 0,792 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. 5 mA/cm² akım yoğunluğunda enerji tüketimi, 1 dakikada 0,790 KWh/kg iken 5 dakikada 3,289 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Her iki kirletici giderimi içinde akım yoğunluğu arttıkça enerji tüketimi artış göstermektedir.

5.3. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine İletkenliğin Etkisi

Fenol ve 4-Klorofenol giderimi üzerine iletkenliğin etkisini belirlemek amacıyla 1000, 3000, 5000 µs/cm olmak üzere üç farklı iletkenlik değeri çalışılmıştır. Buna göre kirletici konsantrasyonu 250mg/l, H₂O₂ konsantrasyonu 500 mg/l, pH 3,0, akım yoğunluğu 1 mA/cm², iletkenlik 1000µs/cm iken fenol için 5 dakikada %91,71, 4-klorofenol için 5 dakikada %96,09 giderim verimi elde edilmiştir. İletkenlik 3000µs/cm iken fenol için 5 dakikada %84,90, 4-klorofenol için 5 dakikada %91,84 giderim verimi elde edilmiştir. İletkenlik 5000µs/cm iken fenol için 5 dakikada %78,97, 4-klorofenol için 5 dakikada %85,02 giderim verimi elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar çözeltinin iletkenliği arttıkça giderim verimlerinde azalma olduğunu göstermektedir. Bu durum ortamda artış gösteren klorür iyonlarının giderimde doğrudan etkili olan hidroksil radikallerini yakalayarak giderim verimini azalttığı şeklinde açıklanabilmektedir. Denklem (20)'ye göre klorür iyonları hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek (hidrojen peroksitle reaksiyona giren daha az reaktif olan HO₂[•] radikallerini oluşturan) klor radikallerini oluşturmaktadır (denklem (21) ve (22)). Denklem (23) ve (24) te de klor radikallerinin olası bazı reaksiyonları verilmiştir (Maciel ve ark., 2004).



Ayrıca iletkenlik etkisiyle ilgili bir diğer nokta da, iletkenliğin artışıyla elektrotlar arası potansiyel azalmaktadır. Fenol için yapılan deneylerde iletkenlik 1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ olduğunda beşinci dakikada voltaj 4,2V iken iletkenlik 5000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 'de beşinci dakikada voltaj 1,5V' a düşmekte ve verimde %91,71'den % 78,97'ye azalmaktadır. Benzer şekilde 4- klorofenol gideriminde iletkenlik 1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ olduğunda beşinci dakikada voltaj 3,9V iken iletkenlik 5000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 'de beşinci dakikada voltaj 1V' a düşmekte ve verim %96,09'den %85,02' ye azalmaktadır. Bu durum göz önüne alınarak giderme verimleri değerlendirildiğinde voltaj düşüşlerinin de giderme verimlerinde düşüşe sebep olabildiği söylenebilir (Can, 2002).

Fenol giderimi için yapılan deneylerde iletkenlik 1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,175 KWh/kgfenol iken 5 dakikanın sonunda 0,183 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. İletkenlik 3000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,130 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,094 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. İletkenlik 5000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,157 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,076 KWh/kg olarak hesaplanmıştır.

4- klorofenol giderimi için yapılan deneylerde iletkenlik 1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,059 KWh/kg iken 5 dakikada 0,162 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. İletkenlik 3000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,035 KWh/kg iken 5 dakikada 0,065 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. İletkenlik 5000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,030 KWh/kg iken 5 dakikada 0,047 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Her iki kirletici gideriminde de iletkenlik miktarı arttıkça voltaj düşüşü için enerji tüketimi de azalmaktadır.

5.4. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine Başlangıç pH'sının Etkisi

Elektrokimyasal işlemlerde pH önemli bir faktördür. Fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine pH'nın etkisini belirlemek amacıyla 3,0, 5,0, 7,0 ve 9,0 olmak üzere dört farklı pH değeri ile çalışılmıştır. Kirletici konsantrasyonu 250mg/l, H₂O₂ konsantrasyonu 500 mg/l, akım yoğunluğu 1 mA/cm², iletkenlik 1000µs/cm olduğunda pH 3,0 iken fenol için 5 dakikada %91,71, 4-klorofenol için 5 dakikada %96,09 giderim verimi elde edilmiştir. pH 5,0 iken fenol için 5 dakikada %68,21, 4-klorofenol için 5 dakikada %93,31 giderim verimi elde edilmiştir. pH 7,0 iken fenol için 5 dakikada %46,36, 4-klorofenol için 5 dakikada %76,13 giderim verimi elde edilmiştir. pH 9,0'da ise fenol için 5 dakikada %18,26, 4-klorofenol için 5 dakikada %29,29 giderim verimi elde edilmiştir.

Sonuçlardan görüldüğü gibi her iki kirletici için de pH arttıkça giderim verimi azalmaktadır. En iyi giderim verimi pH 3,0' de elde edilmiştir. Demir ve hidrojen peroksitin reaksiyonundan oluşan Fenton reaksiyonlarında en iyi verim asidik şartlarda meydana gelmekte ve OH[•] radikalleriyle organik bileşikler asidik ortamda hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmektedirler (Zhang ve ark., 2001).

Reaksiyon şartlarında başlangıç pH'sı 5' den büyük olunca ortamdaki demir iyonları alkali şartlarda oluşan ve çökme eğilimi gösteren demir(III)hidroksit formuna dönüşerek sistemin verimini düşürmektedir (Lysette Plant ve ark, 1994).

Başlangıç pH 3,0 iken fenol giderimi için yapılan deneylerde enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,175 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,183 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. pH 5,0 iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,219 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,229 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. pH 7,0 iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,256 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,328 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. pH 9,0 iken kg enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,299 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,979 KWh/kg olarak hesaplanmıştır.

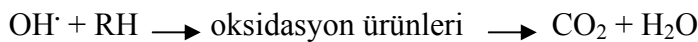
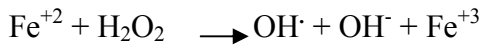
4- klorofenol giderimi için yapılan deneylerde pH 3,0 iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,059 KWh/kg iken 5 dakikada 0,162 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. pH 5,0 iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,068 KWh/kg iken 5 dakikada 0,137 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. pH 7,0 iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,127 KWh/kg iken 5 dakikada 0,179 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. pH 9,0 iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,437

KWh/kg iken 5 dakikada 0,656 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Her iki kirletici için yapılan deneylerde de pH artışıyla beraber enerji tüketimi de artmıştır.

5.5. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine H₂O₂ konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 0mg/l, 100mg/l, 250mg/l, 500mg/l olmak üzere dört farklı H₂O₂ değeri çalışılmıştır. Kirletici konsantrasyonu 250mg/l, pH 3,0, akım yoğunluğu 1 mA/cm², iletkenlik 1000µs/cm olduğunda H₂O₂ 0mg/l iken fenol için 5 dakikada %12,49, 4-klorofenol için 5 dakikada %22,74 giderim verimi elde edilmiştir. H₂O₂ 100mg/l iken fenol için 5 dakikada %36,10, 4-klorofenol için 5 dakikada %72,74 giderim verimi elde edilmiştir. H₂O₂ 250 mg/l iken fenol için 5 dakikada %59,44, 4-klorofenol için 5 dakikada %83,75 giderim verimi elde edilmiştir. H₂O₂ 500 mg/l'de ise fenol için 5 dakikada %91,71, 4-klorofenol için 5 dakikada %96,09 giderim verimi elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar her iki kirletici için de hidrojen peroksit miktarı arttıkça giderim veriminin arttığını göstermiştir. Hidroksil radikalleri ortamda oluştukları andan itibaren aktif halledirler ve çok kısa bir sürede de organik maddeyle reaksiyona girerek giderime katkıda bulunurlar. Hidrojen peroksit artışıyla meydana gelen giderim artışı Fenton reaksiyonu ile meydana gelen OH[•] radikallerinin artışına bağlanabilir. Geleneksel Fenton reaktifi demirsülfat(FeSO₄) ve H₂O₂'ten oluşmaktadır. Bu çalışmada ise dışardan eklenen H₂O₂ ve elektrokimyasal proseste üretilen demir iyonları reaksiyona girerek hidroksil radikallerini (OH[•]) oluşturmaktadır (Sheng ve ark, 1997).



Fenol giderimi için yapılan deneylerde H₂O₂ konsantrasyonu 0mg/l iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,367 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 1,249 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. H₂O₂ konsantrasyonu 100mg/l iken 1 dakikanın sonunda 0,297 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,421 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. H₂O₂

konsantrasyonu 250mg/l iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,263 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,296 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 500mg/l iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,175 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,183 KWh/kg olarak hesaplanmıştır.

4- klorofenol giderimi için yapılan deneylerde H_2O_2 konsantrasyonu 0mg/l iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,385 KWh/kg iken 5 dakikada 0,756 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 100mg/l iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,123 KWh/kg iken 5 dakikada 0,209 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 250mg/l iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,094 KWh/kg iken 5 dakikada 0,201 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 500mg/l iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,059 KWh/kg iken 5 dakikada 0,162 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Her iki kirletici giderimi için yapılan deneylerde de hidrojen peroksit konsantrasyonu azaldıkça kg kirletici başına düşen enerji tüketimi artmaktadır.

5.6. Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Üzerine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 250mg/l, 500mg/l ve 750mg/l olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonu ile çalışılmıştır. pH 3,0, akım yoğunluğu 1 mA/cm², iletkenlik 1000µs/cm, H_2O_2 konsantrasyonu 500mg/l olduğunda başlangıç konsantrasyonu 250mg/l iken fenol için 5 dakikada %91,71, 4-klorofenol için 5 dakikada %96,09 giderim verimi elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 500mg/l iken fenol için 5 dakikada %63,52, 4-klorofenol için 5 dakikada %83,45 giderim verimi elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 750 mg/l iken fenol için 5 dakikada %58,31, 4-klorofenol için 5 dakikada %75,74 giderim verimi elde edilmiştir.

Elde edilen bulgulara göre başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim verimi azalmaktadır. Yapılan birçok deneysel çalışmada da başlangıç konsantrasyonu artışıyla giderim veriminin azaldığı belirtilmiştir (Can,2002; Çiçekliyurt,2005; Erhan,2000).

Fenol giderimi için yapılan deneylerde başlangıç konsantrasyonu 250 mg/l iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,175 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,183 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 500 mg/l iken enerji tüketimi 1 dakikanın sonunda 0,122 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,120 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 750 mg/l iken enerji tüketimi 1 dakikanın

sonunda 0,135 KWh/kg iken 5 dakikanın sonunda 0,091 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 500mg/l iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,059 KWh/kg iken 5 dakikada 0,162 KWh/kg olarak hesaplanmıştır.

4-klorofenol giderimi için yapılan deneylerde başlangıç konsantrasyonu 250mg/l iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,059 KWh/kg iken 5 dakikada 0,162 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 500mg/l iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,044 KWh/kg iken 5 dakikada 0,096 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 750mg/l iken enerji tüketimi, 1 dakikada 0,043 KWh/kg iken 5 dakikada 0,060 KWh/kg olarak hesaplanmıştır. Her iki kirletici giderimi için yapılan deneylerde de başlangıç konsantrasyonu arttıkça enerji tüketimi azalmaktadır.

5.7. Mineralizasyon Çalışmaları

Fenol ve 4-klorofenol'ün mineralizasyonlarının incelenebilmesi için optimum deney koşullarında KOI ölçümleri yapılmıştır. Fenol için 250 mg/l başlangıç fenol konsantrasyonunda, 500 mg/l hidrojen peroksit konsantrasyonunda, 1000 μ s/cm iletkenlik değerinde, 1 mA/cm² akım yoğunluğunda ve pH 3,0'de 5 dakika elektroliz süresi sonunda %90,63 KOI giderimi elde edilmiştir. Aynı koşullarda 5 dakika elektroliz süresi sonunda 4-klorofenol için %91,66 KOI giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar fenol ve 4-klorofenol gideriminde büyük ölçüde mineralizasyonun sağlandığını göstermektedir.

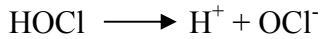
5.8. Fenton ve Elektro-Fenton Prosesinin Karşılaştırılması

Fenton ve elektro-Fenton prosesinin karşılaştırılması amacıyla fenol, 4-klorofenol ve KOI giderimleri klasik Fenton prosesinde incelenmiş ve elektro-Fenton prosesiyle karşılaştırılmıştır. 800 mg/l başlangıç KOI konsantrasyonunda, 250 mg/l başlangıç konsantrasyonunda, 500mg/l hidrojen peroksit konsantrasyonunda, 1000 μ s/cm iletkenlik değerinde, pH:3,0'de ve 25, 50, 100 ve 250 mg/l olmak üzere dört farklı demir konsantrasyonunda klasik Fenton prosesiyle yapılan deneylerde 5 dakikada sırasıyla %95,93, %95,98, %96,54 ve %97,28 fenol giderimi ve %50,00, %56,25, %62,50 ve %65,63 KOI giderimleri elde edilmiştir. Elektro-Fenton prosesiyle yapılan

deneylerde aynı koşullarda %91,71 fenol giderimi ve %90,63 KOI giderimi elde edilmiştir.

750 mg/l başlangıç KOI konsantrasyonunda, 250 mg/l başlangıç konsantrasyonunda, 500mg/l hidrojen peroksit konsantrasyonunda, 1000µs/cm iletkenlik değerinde, pH:3,0'de ve 25, 50, 100 ve 250 mg/l olmak üzere dört farklı demir konsantrasyonunda klasik Fenton prosesiyle yapılan deneylerde beş dakikada sırasıyla %96,24 %96,29, %96,80 ve %97,32 4-klorofenol giderimi ve %53,33, %60,00 %66,77 ve %66,77 KOI giderimleri elde edilmiştir. Elektro-Fenton prosesiyle yapılan deneylerde aynı koşullarda %96,09 fenol giderimi ve %91,67 KOI giderimi elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde her iki yöntemde de fenol ve 4-klorofenol giderim verimleri oldukça yüksektir. Buna rağmen elektro-Fenton yöntemiyle yapılan deneylerde klasik Fenton prosesine göre çok daha yüksek KOI giderim verimi elde edilmiştir. Bu durum elektrokimyasal proseslerde indirekt anodik oksidasyonla meydana gelen hipoklorit ve klor gibi güçlü oksidanların fenol ve 4-klorofenolün oksidasyon verimini artırdığı şeklinde açıklanabilmektedir. Elektrokimyasal proseslerde hipoklorit ve klor gibi güçlü oksidanlar üretilmekte ve üretilen oksidanlar hızla tüketilmektedir (Rajkumar, 2004).



6.SONUÇ ve ÖNERİLER

Son derece dayanıklı ve toksik olan fenol ve türevleri reçine üretimi, petrokimya, kağıt, tekstil, demir çelik, kimya ve ilaç endüstrisi gibi çok çeşitli endüstrilerden kaynaklanmaktadır. Fenol ve türevlerinin düşük konsantrasyonlarda bile insanlar için kansorejen olduğu bilinmektedir. Bu nedenle fenol ve türevlerini içeren atıksuların uygun ve etkili yöntemlerle arıtılması büyük önem taşımaktadır.

Fenol ve türevlerini içeren atıksulara uygulanan geleneksel arıtma yöntemleri özellikle yüksek konsantrasyonlarda etkin olmamakta ve fenolün toksik etkisinden dolayı ortamdaki mikroorganizmaları inhibe etmektedir. Bu çalışmada bir çok kararlı organik kirleticiyi başarıyla arıtabilen Elektro-Fenton yöntemi kullanılmıştır. Burada uygulanan Elektro-Fenton prosesinde Fe^{+2} , elektrokimyasal olarak demir elektrotlar vasıtasıyla üretilmiş olup H_2O_2 dışarıdan ilave edilmiştir.

Fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine zamanın etkisini araştırmak amacıyla tüm deneyler, 1–5 dakikalık zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan elektrokimyasal oksidasyon yöntemi $OH^\cdot$ radikallerinin reaksiyonuna dayanmaktadır ve $OH^\cdot$ radikalleri oldukça reaktiftirler. Bu sebeple reaksiyon zamanı oldukça kısadır. Yapılan tüm deneyler 1,2,3,4 ve 5 dakika olmak üzere toplam beş farklı zamanda gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon ile fenol ve 4-klorofenol giderimi zamana bağlı olarak artış göstermektedir.

Akım yoğunluğunun, çözelti içindeki elektrotlardan açığa çıkan demir miktarını doğrudan etkilediği için giderme verimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Her iki kirletici içinde akım yoğunluğunun artırılmasıyla giderim verimleri artmaktadır.

Fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine iletkenliğin etkisini belirlemek amacıyla üç farklı iletkenlik değeri çalışılmış ve optimum iletkenlik değeri $1000\mu s/cm$ olarak belirlenmiştir. Her iki kirletici içinde yapılan deneylerde iletkenlik artışıyla verimin azaldığı görülmüştür. İletkenlikle beraber artış gösteren klorür iyonları giderimde doğrudan etkili olan ortamdaki hidroksil radikallerini yakalayarak verimi düşürmektedir. Ayrıca iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyel farkının azalması sonucu anodik oksidasyon azalmakta ve giderim verimi düşmektedir.

Fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine pH'nın etkisini belirlemek amacıyla dört farklı pH değeri çalışılmış ve optimum pH 3,0 olarak seçilmiştir. Her iki kirletici içinde

en iyi verim pH 3,0 'te elde edilmiş olup pH artışıyla beraber giderim verimlerinde de azalma gözlenmiştir. Demir ve hidrojen peroksitin reaksiyonundan oluşan Fenton reaksiyonlarında en iyi verim asidik şartlarda meydana gelmektedir. Çünkü pH demir bileşiklerinin ortamda bulunma formunu etkileyen en önemli faktörlerden biridir ve radikal oluşturmak üzere H_2O_2 ile reaksiyona girecek olan Fe^{+2} ancak asidik şartlarda bulunmaktadır.

Fenol ve 4-klorofenol giderimi üzerine H_2O_2 'in olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. H_2O_2 'in olmadığı deney koşullarında giderim verimi oldukça düşükken eklenen H_2O_2 miktarı arttıkça giderim verimleri de artış göstermiştir. Deneylerde en yüksek giderim verimi H_2O_2 konsantrasyonu 500 mg/l olduğunda elde edilmiştir. Giderim veriminde etkili olan $OH^\cdot$ radikallerinin oluşumuna doğrudan katkıda bulunan H_2O_2 miktarı arttıkça giderim verimi de artmıştır.

Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre kirletici konsantrasyonu arttıkça giderim verimi azalmaktadır.

Her iki kirletici için de optimum koşullarda (1 mA/cm² akım yoğunluğunda, 250 mg/l başlangıç konsantrasyonunda, 500 mg/l hidrojen peroksit konsantrasyonunda, 1000µs/cm iletkenlik değerinde ve pH 3,0'de) giderimin yanı sıra KOI giderimleri de incelenmiş ve oldukça yüksek KOI giderim verimi elde edilmiştir. Bu da kirleticilerin büyük bir kısmının CO_2 ve H_2O 'ya mineralize olduğunu göstermektedir.

Elektro-Fenton mekanizmasına dayanan elektrokimyasal oksidasyon prosesinin her iki kirletici içinde etkin bir şekilde uygulanabilir olduğu görülmüştür. Klasik Fenton proseslerine göre daha yüksek KOI verimi, daha kısa reaksiyon süresi, daha az arıtma çamuru, sistemin otomatik olarak kontrol edilebilmesi, elektrokimyasal yolla sistemde üretilen Fe^{+2} ile daha az kimyasal madde maliyeti ve elektrot materyali olarak hurda demirin kullanılabilirliği elektrokimyasal oksidasyonu cazip hale getirmektedir.

Kaynakça:

1. Alpağut, M., 1995. Atıksulardan Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
2. Arslan, O.S., Ozan, K., Uzunören, N., 1998. Deneysel Olarak Deri yoluyla PCB (Pentaklorofenol) uygulanan ratların Doku ve İdrarlarında , Kalıntı Düzeylerinin Gaz Kromatografi Yöntemiyle Araştırılması, T. Özal Tıp Merkezi Dergisi , 5 , 2-3.
3. Arslan G., Yazıcı B., Erbil M., 2003. The effect of pH , temperature and concentration on electrooxidation of phenol. Journal of Hazardous Materials , 124 , 37-43.
4. Can, O.T., 2002. Alüminyum elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyaların elektrokoagülasyon ile arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze/Kocaeli
5. Canizares, P. F., Martinez, J., Garcia-Gomez, C., Saez, M.A., Rodrigo, 2002. Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes, journal of applied elektrochemistry, 32, 1241-1246.
6. Canizares, P., Lobato, J., Garcia-Gomez, J., Rodrigo M.A., 2004. Combined adsorption and Electrochemical Processes for the Treatment of Acidic Aqueous Phenol Wastes . Journal of Applied Electrochemistry, 34, 111-117.
7. Chen,G., 2003. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, 38, 11–41.
8. Çiçekliyurt, İ., 2005. Tekstil boyar maddelerinin fotokimyasal ve elektrokimyasal proseslerle giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
9. De Lucas, P. Canizares, Rodrigo, M.A., Garcia-Gomez, J., 2002. Electrochemical treatment of aqueous phenol wastes: a preliminaryeconomical outlook, Almorza, D., Brebbia,C.A., Sales, D., Popov, V., (Eds), Waste Management 2002, WIT press, Southampton, 161–170.
10. Erhan, E., 2000. Katalitik Membran Prosesler Kullanılarak Atıksulardan Fenol Giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
11. Gattrell, M., Kirk, D. W., 1990. The electrochemical oxidation of. aqueous phenol at a glassy carbon electrode. Can. J. Chem. Eng., 68, 997-1003.

12. Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C., Oturan, M.A., 2003. Degradation of Azo Dyes in Water By Electro-Fenton Process. *Environ Chem Lett.*, 1, 38- 44.
13. Hege,V., 2002. Bottlenecks of Sustainable Water Reuse: Advanced Treatment Of Municipal Wastewater And Membrane Concentrates. *academiejaar 2001-2002*
14. Huang C. P., Chang J. H.,Qiang Z.,2001,” Electrochemical Processes for in-stü Treatment of Contaminated Soils” Üniversity of Delaware , Newark, DE.
15. Kobya, M., Can, O.T., Bayramoğlu, M., Tekstil endüstrisi atıksularının elektro-koagülasyonla arıtımı, Türkiye de çevre kirlenmesi öncelikleri sempozyumu IV., 28-32.
16. Korkut, Ş., 2003. Kimyasal oksidasyonla atıksulardan fenol giderimi. Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu 4, Gebze,Kocaeli
17. Körbahti, B., Tanyolaç, A., 2001. Non-Passivating Polymeric Structures İn Electrochemical Conversion of Phenol İn The Presence of NaCl. *Journal of Hazardous Materials* , 87, 199-212.
18. Körbahti, B. , Tanyolaç, A., 2003. Modeling of continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal. *Chem.Eng.Comm.*,190, 749-762.
19. Kumar, S., Upadhyay, S., N., Upadhya , Y.D., 1987. Removal of Phenols by Adsorption on Fly Ash. *J.Chem.Tech. Biotechnol.*, 37, 281-290.
20. Kurt,U.,Gönüllü, M.T., (2000), Sızıntı Sularının Fenton Reaksiyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması, I.Ulusal Katı Atık Kongresi, İzmir, 18-21 Nisan 2001,23-35.
21. Lin, S.H., Shyu, C.T. and Sun, M.C., 1997. Saline wastewater treatment by electrochemical method. *PII: S0043-1354(97)00327-8*.
22. Maciel, R., Sant’Anna Jr., G.L. and Dezotti, M., 2004. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton’s reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosfere* 57, 711-719.
23. Moreno, A.D., Uribe, B.A., Zamora, R., 2004. Electro Fenton As A Feasible Advanced Treatment Process To Produce Reclaimed Water. *Water Science And Technology* , 50 (2), 83-90.
24. Odabaşoğlu, M., 2005. Organik Kimya Aromatik Bileşikler. No:119 Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 271.

25. Oppelt, E.T., 1998. Handbook on advanced Photochemical Oxidation Processes. Epa, Cincinnati, Ohio 45268.
26. Öztürk, F., 1994. Fotodegradasyon ile lineer alkil benzen sülfonat (LAB) ve fenol giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
27. Panizza, M., Cerisola, G., 2001, Removal Of Organic Pollutants From Industrial Wastewater by Electrogenerated Fenton's Reagent. Wat. Res., 35(16), 3987–3992.
28. Pignatello, J.J., Oliveras, E., Mackay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36, 1-84
29. Plant, L., Jeff, M., 1994. Hydrogen peroxide: a potent force to destroy organics in wastewater. Chemical Engineering. Environmental Engineering, 101(9), 16-20, Sept.
30. Polcaro, A.M., Vacca, A., Palmas, S. and Mascia, V. 2003. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes. Journal of Applied Elektrochemistry, 33, 885-892.
31. Rajkumar, D., Palanivelu, K., 2004. Elektrochemical treatment of industrial wastewater. Journal of Hazardous Materials 113,123-129.
32. Şengül, F., 1991. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri Ve Arıtılması. Dokuz Eylül Üniversitesi 370-387.
33. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, Müsteşarlık Araştırma Gurubu Başkanlığı, Kimyasal Madde Araştırması, Aseton ve Fenol, 1991. No:42, Tümaş, Ankara
34. Teng, H., Hsie, C.T., 1998. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 3618.
35. Uğurlu, M., 2003. Kağıt Endüstrisi Atıksularından Lignin ve Fenol 'ün Perlit minerali ile Giderimi. Çev. Kor. , Cilt:12 ,Sayı: 47, 11-16.
36. Ünal, Ü.M., 2001. Endüstriyel Atıksulardan Klorlu Fenollerin Biyolojik Yöntemlerle Parçalanması. Çev. Kor. , Cilt 11, Sayı 41, 16-19.
37. Yener, J., Aksu, Z. , 1997. Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu. Tr. J.of Engineering and Environmental Science, 23, 93-104.

38. Yıldız, Y.Ş., 2003. Humik Maddeler İçeren Atıksulardan Elektrokoagülasyon metodu İle Arıtılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum
39. Yıldız, Y.Ş., Bingül Z., Demircioğlu N., İrdemez Ş., 2004. Aktif Karbon Kullanarak Atık Sulardan Fenol Giderimi. I.Ulusal Çevre Kongresi, Sivas
40. Zhang. T.S., Xu. L., 2001. The Treatment of Phenol Wastewater by Electro-Fenton method. İnstitution of Chemistry and Chemical Engineering Chongqing University, Chongqing 400044, Chine

Ek 1. Kullanılan Cihazlar

1. Spektrofotometre (Termospectronic Helios)
2. Güç Kaynağı (GW GPC- 3060D)
3. pH metre (Cyberscan 510 PC)
4. Kondüktümetre (Jenway 4071)
5. Manyetik Karıştırıcı (İkamag RCT)
6. Hassas Terazî(Precisa XB220 A)
7. Filtre Kağıdı (Whatman)

Ek 2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Fenol (Merck)
2. 4-Klorofenol(Merck)
3. Hidrojen Peroksit (Merck)
4. FeSO_4 (Merck)
5. Potasyum Ferri Siyanür (Merck)
6. 4-Aminoantiprin (Merck)
7. Amonyak (Merck)
8. K_2HPO_4 (Merck)
9. KH_2PO_4 (Merck)
10. Sülfirik Asit (Merck)
11. Sodyum Hidroksit (Merck)
12. Kalsiyum Hidroksit (Merck)
13. Sodyum Klorür (Merck)
14. Hidroklorik Asit (Merck)

ÖZGEÇMİŞ

04.11.1976 yılında Kayseri’de doğdum. İlk,orta ve lise öğrenimimi Kayseri’de tamamladım. 1993-1997 yılları arasında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi çevre mühendisliği bölümünü bitirdim. 2000 yılında evlendikten sonra Ankara’ya yerleştim ve 2001-2003 yılları arasında Ankara’da bir mühendislik firmasında çalıştım. 2004 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimime başladım. 2007 yılında “Samsun’da geri kazanım sektörünün geliştirilmesi” konulu bir Avrupa Birliği projesinde 7 ay proje uzmanı olarak görev aldım.